

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

СМАНОВА ЗУЛАЙХО АСАНАЛИЕВНА

ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР ВА УЛАРНИНГ ОҒИР
ЗАҲАРЛИ МЕТАЛЛАРНИ АНИҚЛАШДА АНАЛИТИК
ҚЎЛЛАНИЛИШИ

02.00.02 – Аналитиккимё
(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2015

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Сманова Зулайхо Асаналиевна Иммобилланган органик реагентлар ва уларнинг оғир заҳарли металларни аниқлашда аналитик қўлланилиши	3
Сманова Зулайхо Асаналиевна Иммобилизованные органические реагенты и их аналитическое применение при определении тяжелых токсичных металлов	29
Smanova Zulaykho Asanalievna Immobilized organical reagents and their analytical possibilities at determination of heavy toxic metals	57
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	81

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИLMИЙ ДАРАЖАСИНИ
БЕРУВЧИ 16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИLMИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

СМАНОВА ЗУЛАЙХО АСАНАЛИЕВНА

ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАРВА УЛАРНИНГ ОҒИР
ЗАҲАРЛИ МЕТАЛЛАРНИ АНИҚЛАШДА АНАЛИТИК
ҚЎЛЛАНИЛИШИ

02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2015

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 30.09.2014/В2014.5.К57рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетидеда бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифада ik.kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZIYONET» Ахборот-таълим порталида www.ziyonet.uz манзилига жойлаштирилган.

**Расмий
оппонентлар:**

Абдурахманов Эргашбой
кимё фанлари доктори, профессор

Шабилалов Азатжан Ахматович
кимё фанлари доктори, профессор

Бабаев Бахром Нуриллаевич
кимё фанлари доктори

**Етакчи
ташкilot:**

**Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси
Умумий ва ноорганик кимё институти**

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 16.07.2013.К.01.02 рақамли Илмий кенгашнинг «__» _____ 2015 йил соат__ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail:polyphenol-10@yandex.ru).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (01 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2015 йил «__» _____ тарқатилди.
(2015 йил «__» _____ даги __ рақамли реестр баённомаси).

Х.И.Ақбаров
Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раисик.ф.д., профессор

Б.Х.Мухамедғалиев
Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш котибик.ф.д., профессор

А.М.Насимов
Фан доктори илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар
раисик.ф.д., профессор

Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.

Фанва иқтисодиёт секторидаги жадал ривожланиш атроф-муҳит ва экологик мувозанатга антропоген таъсир кўрсатмоқда. Европа Иттифоқининг минтақавий баҳолаши бўйича атроф-муҳитдаги барқарор захарли моддаларнинг энг юқори концентрацияси қурғошин, кадмий ва симоб ионларига (Pb-3102, Cd-54, Hg-36 тонна/йил) тўғри келиши кўрсатилган. Атроф-муҳитга тарқалган оғир металлларни миқдори турли давлатларда Pb, Cd ва Hg учун – 10, 21 ва 58 фоизларни ташкил этади. Вужудга келган вазиятнинг бу учта муҳим металллар бўйича қисқача таҳлили, оғир металлларнинг келтираётган антропоген зарар салмоғининг катталигини кўрсатмоқда. Оғир ва захарли металллар (ОЗМ) атмосферага чиқиндилар билан, маълум ҳудуднинг сув ва тупроғи орқали қўшни давлатларга ҳам тарқалиши кузатилмоқда. Аҳоли саломатлиги учун эссенциал бўлмаган асосий элементлар (Hg, Cd, Pb, As) катта хавф туғдиради. Бугунги кунда ишлаб чиқилаётган усулларнинг метрологик ва аналитик тавсифларига кўйилаётган талаблар тобора кучайиб бормоқда, шунинг учун ОЗМларни аниқлашнинг янги усуллари ишлаб чиқаришга қаратилган мазкур муаммо энг долзарб масала ҳисобланади. Мавжуд бўлган долзарб муаммоларни ечиш мақсадида ОЗМни аниқлаш усулларида янги специфик органик реагентлардан (ОР) фойдаланишни аналитик кимёнинг амалий бўлимига киритиш лозим. Атроф-муҳит объектларини муҳофаза қилишда, ОЗМнинг аниқ концентрацияларини аниқлашда турли хил физик, кимёвий ва физик-кимёвий усуллардан фойдаланиш долзарб ва муҳим бўлиб қолмоқда. Шу сабабли амалиётда қўллаш учун экотоксикантларни, айниқса ОЗМ миқдорини мониторинг қилиш усуллари ривожлантириш ва янги замонавий усулларни ишлаб чиқиш зарурдир.

Сорбцион-спектроскопик усуллари яратилишига бўлган зарурат, атроф-муҳит объектларининг ифлосланиш даражасининг ошиши, айниқса ОЗМ мониторингини олиб боришга жиддий эътибор қаратишга бўлган талаб билан ифодаланади. Бу зарурат шунингдек технологик жараёнларни мукаммаллаштириш мақсадида, саноат корхоналарининг ишчи ҳудуди хавосидаги портловчи аралашмаларнинг миқдорини назорат қилиб бориш, атроф-муҳит объектларини мониторинг қилиш билан белгиланади. Замонавий аналитик кимёнинг асосий талабларидан бири, ишчилар нафас олаётган ҳудуд хавонинг захарлилик даражасини аниқлаш, хавфсизлигини таъминлаш учун турли касалликларни, клиник ва тиббий-биологик мақсадда ишлатиладиган доривор моддаларни диагностика қилишдан иборатдир.

Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 1992 йил 3 июлдаги «Давлат санитар назорати тўғрисида», 1992 йил 9 декабрдаги «Табиатни муҳофаза қилиш тўғрисида», 2013 йил 27 майдаги «2013 – 2017 йилларда Ўзбекистон Республикасида атроф-муҳит муҳофазаси бўйича ҳаракатлар дастури тўғрисида», 2014 йил 21 январдаги «Экологик нормативлар

лойихаларини ишлаб чиқиш ва келишиш тартиби ҳақида»ги қарорларида кўрсатилган вазифалар ижросини таъминлаш учун экотоксикантлар миқдорини аниқлашдаги аналитик усулларининг назарий ва амалий принципларидан келиб чиққан ҳолда юқори метрологик ва эксплуатацион тавсифларга эга бўлган полимерли ташувчилар ва матрицаларга турли комплекс ҳосил қилувчи органик реагентларни иммобиллаб, гибрид усуллар ишлаб чиқиш зарур. Уни ҳал этишнинг энг истиқболли йўли – материалларни сифатини ва тозалик даражасини назорат қилиш, табиат объектларининг мониторингини олиб бориш учун берилган аналитик тавсифларга эга бўлган органик реагентларни маҳаллий ҳомашё асосида олинган толасимон ташувчиларга мақсадли синтез қилиш ва иммобиллашдан иборат. Органик реагентлар иммобилланган сорбентлар лаборатория шароитида осон олинади, арзон, ютилаётган ионларга нисбатан танлаб таъсир этувчанлик хоссасига эга, аниқлаш усуллари сезгирлигини бир неча тартибга ошириш имконияти мавжуд. Шунинг учун ҳам иммобилланган органик реагентлар ва уларнинг ОЗМни аниқлашда қўлланиш масаласи бугунги куннинг долзарб муаммоси ва диссертация мавзусининг зарурати бўлиб қолмоқда.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялар тараққиётининг ИДТ-12-«Органик, ноорганик, полимер ва бошқа табиий материалларни олишнинг янги технологиялари»; Ф-7-«Кимё, кимёвий технологияларининг назарий асослари, нанотехнологиялар» устувор йўналишига мос равишда бажарилган.

Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Органик реагентларнинг сорбентларга иммобилланишни ва улар ёрдамида оғир ва захарли металлларни аниқлашда экспресс, юқори танлаб таъсир этувчан, сезгир сорбцион-спектроскопик усуллар ва тест-системаларни ишлаб чиқиш илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида тадқиқотлари олиб борилмоқда, жумладан University of Wisconsin - Green Bay (АҚШ), Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Германия), University Ca' Foscari of Venice (Италия), Karnatak University Dharwad (Хиндистон), Москва Давлат университети, Вернадский номидаги геология институти (Россия).

Ташувчи сифатида ишлатилган гранула ва гелсимон, кремнезёмлар силикагелларни структураси органик реагентларни сирт майдонида бир текисда жойлашиши ҳисобига хатоликларни камайиши ва қайта такрорланувчанлигининг ошганлиги аниқланган (University of Wisconsin - Green Bay, Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut); анионит ва катионитлар билан тўлдирилган сорбентлар олинган ва хоссалари физик-кимёвий усуллар ёрдамида ўрганилган (Москва Давлат университети; Вернадский номидаги геология институти, Россия). Турли хил органик реагентлар билан иммобилланган силикагеллар ва геллар ёрдамида кам миқдордаги металлларни концентрланиши исботланган

(Karnatak University Dharwad, Ҳиндистон). Ташувчи сифатида гель ва грануласимон моддалар ишлатилганда атом-эмиссион ва флуоресцент спектроскопия ёрдамида аниқлаш чегараси икки тартибга камайганлиги, уларни эритмаларига нисбатан, металл ионини ташувчининг каттиқ юзасига концентрланиши, система каттиқлиги ортиб бориши ва лигандларнинг эркин ҳаракатланиши камайиши аниқланган (University Ca'Foscari of Venice, Италия).

Ҳозирги вақтда толали сорбентнинг катта солиштирма сирти, такроран ишлатилиши (регенерация), органик реагентлар билан иммобилланган сорбцион материаллар, оддий синтез, механик барқарорлик, сорбцион материаллар асосида сенсор системаларишлабчиқиш ҳамда экологик муаммоларни ечишга қаратилган устувор йўналишларда илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Адабиётларни таҳлил натижалари шуни кўрсатдики, ҳозирги кунда ОЗМни аниқлашда оптик, физик ва бошқа усуллар ишлаб чиқилган, лекин аналитик технологияларни тез ривожланиши сезгирлик ва ишонччиликга (валидация) қўйиладиган талаблар янги ёндашишлардан бири иммобилланган ОР ёрдамида каттиқ фазали-спектроскопик усуллар хисобланиши исботланган.

Бу йўналишда кўп олимлар (Mohamad A. S., Razak N.A., Ab Rahman I., Jerri Ferd, Kelner R., Messica A., Markelov M., Leiner M., Woefbeis O.) томонидан электро-, термокимё соҳасига ва флуоресцент усулларни ишлаб чиқишга ва уларни ташувчи қатлами сифатида турлисиликагеллар, табиий цеолитлар, ПЭ пленкалар, целлюлоза нитрати, поликапроамидли, гель мембраналар, модификацияланган кремнеземлардан фойдаланилган. Органик реагентларни турли толаларга иммобиллаб, ОЗМ аниқлашнинг оптик усуллари кам ўрганилган. Ҳозирги кунда хелат ҳосил қилувчи сорбентлардан кўп ишлатилмоқда, уларнинг таркибида кимёвий актив гуруҳлар мавжуд бўлиб эритмадаги металл ионлари билан комплексларни ҳосил қилади, лекин бундай сорбентларни синтез қилиш жуда мураккаб. Нодир ер, нодир ва оғир металлларни сорбцион-спектроскопик усуллари Ю.А.Золотов, С.Б. Савин, Г.М. Мясоедова ва бошқалар томонидан ишлаб чиқилган, улар ташувчи сифатида полиакрилонитрил толани грануласимон ионитлар билан тўлдириб пресслаган. Ўзбекистонда элементларни аниқлашда кимёвий сенсор ва тест-усулларни ишлаб чиқиш билан Геворгян А.М., Абдурахманов Э., (электрокимёвий усуллар), Джиянбаева Р.Х., Кабулов Б.Д., Насимов М.А., Шестерова И.П., Турабов Н.Т. (оптик усуллар) шуғулланган. Экстракцион усуллардан фарқлироқ каттиқ фазали спектроскопияда захарли эритувчилар талаб этилмайди ва анализнинг экологик хавсизлигини тامينлайди. ОЗМни аниқлашнинг замонавий ва такомиллашган усуллари ишлаб чиқиш, мавжуд аналитик операцияларни интенсивлаштириш, ҳозирги замон талабларига жавоб берадиган экспресс усулларни яратиш каби олдига қўйилган вазифалар ҳозирги кунда жуда муҳимдир, сабаби бу йўналишда илмий тадқиқот ишлари деярли олиб борилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим ва илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Ўзбекистон Миллий университети кимё факультетида бажарилган илмий-тадқиқотишлари фундаментал Ф 22-7 «Региоселектив органик реагентларни синтези» ва амалий А-12-53 «Полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар билан атроф муҳит объектларидан экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш» грантларида ўз аксини топган.

Тадқиқотнинг мақсади органик реагентларнинг толали материалларга иммобилланишни назарий принципларини ривожлантириш ва улар ёрдамида оғир ва захарли металлларни аниқлашда экспресс, юқори танлаб таъсир этувчан, сезгир сорбцион-спектроскопик усуллар ва тест-системаларни ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

янги органик реагентларни мақсадли йўналтирилган синтезини бажариш ва модификациялашни истиқболли йўллари топиш;

аналитик хусусиятлари сақланган ҳолда органик реагентларни иммобилланишини оптимал шароитини танлаш ва ОЗМ билан иммобилланган ОРни рангли комплекс ҳосил қилиш химизмини аниқлаш;

ИМОР аналитик таркиби ва тузилишини аниқлаш ва уларнинг тузилиши билан аналитик хусусиятларини орасидаги боғлиқликни кўрсатиш;

(6-метил-(пиридил-2-азо-м-аминофенол, 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламино-фенол, 1-(4-антипиридилазо)-2-нафтол сульфокислота, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфо натрий, 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота, 2-гидрокси-3-нитрозо нафталдегид ва бошқа ўзига хос функционал аналитик гуруҳларга (ФАГ) эга бўлган янги ОРларни толали сорбентларга иммобиллашнинг оптимал шароитлари ва физик-кимёвий тавсифларини аниқлаш;

Ишлаб чиқилган усулни турли хил табиатли моделбинар, учламчи ва янада мураккаб аралашмалар, табиий ва чиқинди сувларнинг стандарт намуналари, биологик объектлар, саноат материаллари ва бошқалар анализидакўллаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида атроф-муҳит объектлари, биологик ва саноатда ишлаб чиқиш материаллари, табиий ва чиқинди сувларни стандарт намуналари, бронзалар, қотишмалар ва ҳ.к. олинган.

Тадқиқотнинг предмети— турли атроф-муҳит объектларини ифлослантирувчи экотоксикант ҳисобланган оғир ва захарли металллар ва уларнинг бирикмалари.

Тадқиқотнинг усуллари. Оптик (сорбцион-спектроскопик, нур қайтариш спектроскопия усули, атом-абсорбцион); электрокимёвий ва статистик ҳисоблаш усуллари. Элемент анализ, ИҚ-, ПМР-спектроскопик ва квант-кимёвий ҳисоблашлар.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

органик бирикмаларининг иммобилланишлари функционал ва аналитик-фаол гуруҳларнинг тузилишига боғлиқ бўлган ҳолда аналитик тавсифлариназарий жиҳатдан кўрсатилган;

арзон, маҳаллий хомашё асосида ишлаб чиқилган полиакрилонитрил (ПАН) ва полипропиленга (ПП) иммобилланган ОРнинг кимёвий аналитик хусусиятлари асосида механизми функционал-фаол гуруҳларнинг (ФФГ) жойлашишига боғлиқлиги ва ион боғ табиатига эгалигиисботланган;

аналитик реакцияларнингхимизми ва ОЗМ ионлари билан реакцияга киришадиган ФФГ асосланган, уларнинг тузилишини ва ўриндошлар табиатинианалитик реагентларнинг ҳамда уларнинг металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг аналитик хоссаларига таъсири топилган;

илк бор ОЗМ ионларининг аниқлаш учунянги иммобилланган органик реагентларни йўналтирилган синтезиўтказилган ва улар ёрдамида металл ионлари учун сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси куйидагилардан иборат:

ИМОР ёрдамида ОЗМни аниқлашга асосланган экспресс, селектив ва сезгир сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чиқилган ва улар асосида атроф-муҳит объектларида темир, мис, кўрғошин, симоб, кобальт, алюминий ва бошқаметалларни аниқлашнинг сорбцион услублари ишлаб чиқилган, метрологик ва аналитик тавсифлари баҳоланган;турли атроф-муҳит объектлари (табiiй, оқава, ичимлик сувлар, тупроқ, ҳаво, биомахсулотлар) анализига қўлланилган;

ПАН- ва ПП-толалар асосида ОЗМ ионларни учун сенсорнинг сезгир қатлами тайёрланган, уларни сорбцион-спектроскопик ва визуал-тест усуллари ёрдамида аниқлаш учун оптик хусусиятларини юқори аниқликдаўрганишда қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги умумқабул қилинган мезонлар асосида ўтказилган қиёсий таҳлил билан асосланган ва қўшимчалар қўшиш, «киритилди-топилди» усуллари, ҳамда стандарт табiiй сув ва бронзалар намуналари билан таққосланган.Олинган натижалар математик статистика усуллари билан қайта ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқотда олинган натижаларнинг назарий аҳамияти шундан иборатки, толали материалларга органик реагентларни иммобиллашнинг назарий принциплари ишлаб чиқилди ва уларни ОЗМларга, хусусан темир (II, III), кобальт, симобни танлаб таъсир этувчанлигини ошириш имконияти яратилди. Электроманфий ва электронодонор ўриндошларга эга бўлган реагентларни фенол ядросига киритиш амалга оширилди ва илмий асослаб берилди, бу таҳлил натижаларига ташқи омиллар таъсирини камайтирди ва танлаб таъсир этувчанлигини оширди.

Ишнинг амалий аҳамияти шундан иборатки, атроф-муҳит объектларида оғир ва захарли металларни микромиқдорларини аниқлашнингметрологик ва аналитик тавсифлари яхшиланган усуллари ишлаб чиқилди; иммобилланган органик реагентларни турли атроф-муҳит объектлари (табiiй, оқава,

ичимлик сувлар, тупрок, ҳаво, биомахсулотлар ва бошқа) анализиди кўлланилди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усуллар «Навоиазот» ва «Электрокимё завод» акциядорлик жамият корхоналарига жорий этилган («Навоиазот» АЖнинг 2015 йил 21-апрелдаги 03/3126-сон маълумотномаси, «Электрокимё завод» АЖнинг 2015 йил 1-майдаги 259-сон маълумотномаси). Саноат корхоналарини оқова сувларни мониторинг қилиш натижалари руда ва шламларни қайта ишлаш, технологик жараёнларни оптималлаштиришда, оқова сувлардан металлларни ажратиб олиш усулларини танлашда ва уларни оғир захарли металллардан тозалашда кўлланилган. Ишлаб чиқилган усулда иммобилланган реагентлардан фойдаланганда 95-99% гача сорбцияланган металлларнинг миқдори ишлатилаётган усулларга нисбатан (80-90%) ошиши кўрсатилган, самарадорлиги 10-20%га ошган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ишнинг натижалари аналитик кимё бўйича ўтказилган турли халқаро конференцияларда: International Ecological Congress. Russia (Воронеж, 1995); Чугаевконференцияси (Украина, 2005); «Аналитика России» (Воронеж, 2009), «Аналитик кимёнинг долзарб муоммалари» (Термиз, 2002, 2005); «Конференция по молекулярной спектроскопии» (Самарканд, 2006), «Интеграция образования науки и производства в фармации» (Ташкент, 2007), TWAS Regional Conference of Young Scientists on the topic «Recent Trends in Physical & Biological Sciences», (Bangalore, India 2014) ва кўпчилики республика миқёсидаги конференцияларда (2000-2014 йй.) муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 49 та илмий иш, жумладан, 8 та илмий мақола халқаро журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати, илова ва 210 саҳифа матн, 87 та расм ва 89 та жадваллардан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг **биринчи бобида** мавжуд маълумотлар оғир захарли металлларни фотометрик ва спектрофотометрик усуллар бўйича аниқлаш ҳақидаги нашр қилинган ишлар таҳлили амалга оширилган, ҳамда реагентларни иммобиллаш усуллари, уларни сорбцион-спектроскопик ва визуал-тест усулларда, оптик кимёвий сенсорларда қўлланилиши келтирилган. Оғир захарли металлларни турли объектларда иммобилланган реагентлар ёрдамида аниқлаш натижалари системалаштирилган. Органик реагентларни толали сорбентларда оғир захарли металлларни аниқлаш учун иммобиллаш етарлича ўрганилмаганлиги таъкидланган. Бу эса тадқиқот объектини белгилайди.

Қаттиқ жисмлардан нур қайтарилиш спектрини олиш, нур қайтарилиш коэффициентини (R), унинг функциясини $f(R)$ турли омилларга боғлиқлигини ўрганиш учун автоматик тарзда қайд этувчи спектрофотокалориметр «Пульсар» ва иккинурли регистрловчи спектрофотометр UV-ViS SPECORD M-40дан фойдаланилди. Биринчи асбобнинг ишлаш принципи қайтарилиш коэффициентини 24 та белгиланган тўлқин узунликларида (380-720нм) ўлчанди. Олинган натижалар математик ҳисоблар билан аниқланди. Спектрларнинг нурланиш манбаи сифатида МФК-150 ва ИСК-25 импульс лампалардан фойдаланилди.

UV-ViS SPECORD M-40 асбобни техник қисмлари. Оптик система: УФ соҳадаги дифракцион панжарали иккитали монохроматор, 1302 штр/ммга тенг; филтрлар $31000-25000\text{ см}^{-1}$, рангли шишалар WK 36 $25000-195000\text{ см}^{-1}$, GA 48 $195000-14000\text{ см}^{-1}$ ва RA67 $14000-11000\text{ см}^{-1}$. Нур манбаи сифатида дейтерийли лампа Д₂Е, спектрни УФ-соҳаси учун галогенли лампа кучланиши 6В ва қувати 20ВТ спектрнинг кўринувчан соҳаси учун.

Қўлланиладиган қурилма ва материаллар тўғрисидаги маълумотлар келтирилган, иммобилланган реагентларни олиш шароити ёритилган ҳамда тажриба усуллари **иккинчи бобда** келтирилган.

ИМОРлар олишда турли синфларга мансуб, таркибида фаол функционал гуруҳ тутган органик бирикмалардан ҳамда ЎЗМУ органик, умумий, ноорганик, аналитик кимё кафедраларида синтез қилинган бирикмалардан фойдаланилди (1-жадвал). Маълумки, таркибида электронодонор (ЭД) ўриндошлар тутган азобўёқларнинг сезгирлиги юқори. Улардан фарқ қилиб, электроноакцептор (ЭА) ўриндошлар тутган

бирикмалар танлаб таъсир этувчанлиги юқори бўлган аналитик реагентлардир. ЭД ва ЭА ўриндошларни бир вақтда рангли моддалар молекулаларига киритилиширеагентлар рангига ва улар ҳосил қилган комплексларга катта таъсир кўрсатади, шунинг учун улар сезгирлиги ва танлаб таъсир этувчанлиги бўйича истиқболга эгадир.

1-жадвал

Иммобилланиш учун қўлланилган асосий органик реагентлар

№ №	Реагентнинг номи	Техник номи (қисқартирилган) Брутто формула	Структурали формула
1.	2-(1,8-диокси-3,6-дисульфо-2-нафтилазо) бензоларсенкислотасин ингнатрийлитузи	Арсеназо I (уранон, торон, Арс I) $C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_2AsNa$	
2.	3,6-бис-[(о-арсенофенил)азо]-4,4-ди-оксинафталин-2,7-дисульфокислота	Арсеназо III (Арс III) $C_{22}H_{18}O_{14}N_4S_2As_2$	
3.	3,3-бис-N,N-ди(карбоксиметил)-аминометил-о-крезол сульфокислота	Ксиленол сариғи (КС) $C_{31}H_{32}O_{13}N_2S$	
4.	5-(3,3'-дикарбокси-4,4'-диокси бензогидриден)-2-оксо-1,3-циклогексадиен-1-карбоновая кислота, триаммонийли тузи	Хромазуrol Альберон $C_{23}H_{16}O_9N_4S_2$	
5.	5-(6-(3-карбокси-5-метил-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)-2,6-дихлор-3-сульфобензил/-3-метилсалицил кислота, три-натрийли тузи	Алюминон $C_{22}H_{23}O_9N_3$	

1-жадвалнинг давоми

6	2-нитрозо-5-метокси фенол (R ₁)	C ₇ H ₇ NO ₃	
7.	Метилтимол кўк	Метилтимол кўк (МТК) C ₃₇ H ₄₃ O ₁₃ Na ₂ S	
8.	N-метиланабазин-б-азо- 1,8-аминонафтол-4,8- дисульфокислота	МАК C ₂₁ H ₂₂ O ₇ S ₂ N ₄	
9.	6-метил-(пиридил-2-азо- м-аминофенол	ПААФ C ₁₃ H ₁₃ ON ₃	
10.	1-(5-метил-2- пиридилазо)-5- диэтиламинофенол	ПАДЭАФ C ₁₇ H ₂₁ ON ₃	
11.	1-(4-антипиридилазо)-2- нафтол сульфокислота	ААН-S C ₂₃ H ₁₇ O ₅ N ₄ Na	
12.	1-(2-пиридилазо)-2- оксинафталин-6-сульфо натрий	ПАР-тузи C ₁₅ H ₉ O ₇ N ₃ Na ₂	
13.	3-гидрокси 4-нитрозо-2 -нафтой кислота (R ₂)	C ₁₁ H ₇ NO ₄	
14.	2-гидрокси-3-нитрозо нафталальдегид(R ₃)	C ₁₁ H ₇ NO ₃	

Органик реагентларга нисбатан «иммобилизация» тушунчаси остида бирикмаларнинг полимер материаллари функционал гуруҳлари билан реакциялари ҳисобига бирикмалар молекулаларини хакарактчанлигини камайиши тушунилади, тор маънода эса – уларни кимёвий боғланиш усуллари дир.

Арзон ва маҳалий хомашёдан тайёрланган ПАН ва ПП асосидаги ташувчиларга иммобилизация қилинган ОРларни кимёвий аналитик хусусиятлари ўрганилди. ПАН-ва ПП-толаларга иммобилланган ОР, ўзини аналитик хусусиятларини сақлаб қолиши аниқланди. Металл комплексларини толали сорбентда ҳосил бўлиш шароити, эритмадаги комплексни хусусиятларига ўхшаш, шунинг учун эритмадаги реакцияларни ва унда ишлатиладиган аналитик реагентларни ПАН ташувчи асосида янги оптик сенсорларни яратиш учун ишлатиш мумкин.

Учинчи бобда эса Арсеназо гуруҳли, трифенилметан қатори органик реагентларни, ҳамда кафедрада синтез қилинган, ПАН- ва ПП-ташувчиларга иммобилланган реагентларнинг аналитик хоссаларини, уларни иммобиллашни муқобил шароитини танлаш тадқиқот натижалари келтирилган ва таҳлил қилинган.

Қаттиқ ташувчи сифатида саноатда чиқариладиган (ВИОН-АН, ВИОН-КН) ва полимерлар кафедрасида синтез қилинган толалардан (СМА-1, СМА-2, СМА-3, МХ-1, ПП-АН-ГМДА ва бошқалар) фойдаланилди. Функционал актив гуруҳлар билан модификация қилинган толали сорбентлар яхши ионалмашиниш ва кинетик хусусиятларига эга юпқа материаллар бўлиб, агрессив муҳитлар, механик таъсирларга чидамлилиги ва бўқиш даражаси юқори. Улар компонентларни инструментал усуллар ёрдамида ёки халақит берадиган катионлар ва анионлардан ажратиб олиш учун концентрлашда ишлатилади. Баъзи полимерли ташувчиларни тавсифлари 2-жадвалда келтирилган.

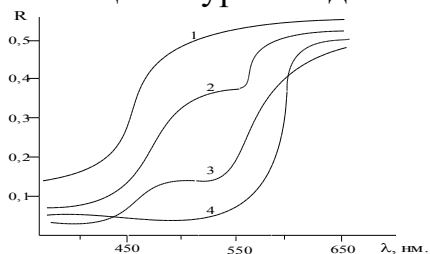
2-жадвал

Полимерли ташувчиларни баъзи хусусиятлари

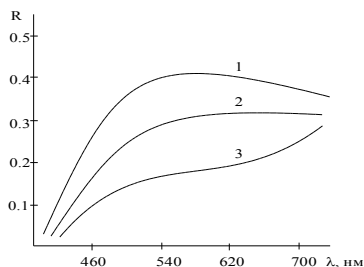
Толани номи	Иммобиллаш учун ишлатилган - реагент	Толани модификацияланган гуруҳлари	Толани ранги	Иммобилизацияда н кейин толани ранги
СМА 1	Арсеназо I (Арс I) Арсеназо III (Арс III) Алюминон Метилтимолкўки	Гексаметилендиамин (ГМДА)	Сариқ	Пушти Оч сиёхранг Пушти Оч сиёхранг
СМА 2	Метилтимол кўки (МТС) Хромазурол (Хз)	Гидроксиламин сернокислый (ГА)	Сариқ	Оч сиёхранг Пушти
ВИОН-АН-1	Арс I Арс III	Амино-ва амидин гуруҳлар	Сариқ	Пушти Оч сиёхранг
МХ-1	Арс III	Бирламчи ва учламчи NH ₂ -гуруҳлар, амидинва карбоксил гуруҳлар	Оч-сариқ	Пушти
СМА-3	КО	Этилендиамин	Сариқ	Оч жигар ранг

Синтез қилинган толасимон материалларнинг афзалликлари – солиштирма сирт юзаси юқори, у гранулаланган сорбентларникига нисбатан 2 тартибга юқори, аморф структурали полимерларга нисбатан 5-6 марта каттадир. Толали сорбент заррачаларининг диаметри гранулаланган сорбентларнинг диаметридан 1-2 тартиб паст.

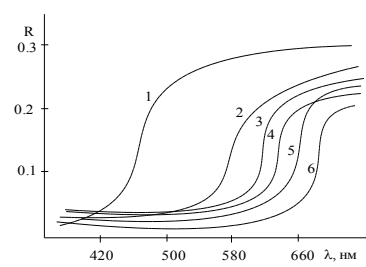
Иммобиллашнинг оптимал шароитларини аниқлаш мақсадида ҳар бир «ОР-ташувчи системада (30 та система) иммобиллаш шароитини нур қайтариш коэффиценти интенсивлигини (1-3-расмлар) таъсир этиш вақтига, температурага, муҳитга, реагент концентрациясига ва бошқа омилларга боғлиқлиги ўрганилди.



1-расм. КОиммобиллашдан олдинги (1) ва кейинги (2) нур қайтариш спектри (3), (4) – ИМКО Сува Рb билан нур қайтариш спектрлари.



2-расм. МХ-1-ГМДА 1 толани Арс III билан иммобиллашни олдинги (1) ва кейинги (2) нур қайтариш спектри 3- Fe(II) pH=2,5 нур қайтариш спектри (C Fe = $1,0 \cdot 10^{-4}$).



3-расм. ВИОН-АН-1 толани Арс III билан иммобиллашни олдинги (1) ва кейинги (2) нур қайтариш спектри, 3, 4, 5, 6- Cu, Ni, Co, Fe комплексларини нур қайтариш спектрлари.

3-жадвалдатурлиташувчиларга органик реагентларни иммобилланишнинг оптимал шароитларикелтириган.

3-жадвалдан кўриниб турибдики, арсеназо ва трифенилметан қатори реагентлари, ҳамда кафедрада синтез қилинган реагентлар ташувчига 5-10 минутда иммобилланади, сорбентга шимилган реагентнинг максимал концентрацияси $1,0 \cdot 10^{-5}$ дан $1,0 \cdot 10^{-3}$ молгача, бу уларнинг САС ва ДАСга тўғри келади.

Толали ташувчининг юзасида аналитик сигнални ўлчаш усулини танлашда, ОРни олдиндан концентрлаш ва кейин аниқланаётган металл билан комплекс ҳосил қилишига асосланган усул қўлланилди:



Қаттиқ ташувчиларда органик реагентларни иммобилланиши функционал гуруҳлар ва полимерларнинг кимёвий таъсирлашуви ҳисобига содир бўлади. Ишлатилаётган компонентларнинг табиатига қараб иммобилланган реагентнинг синтезида индивидуал ёндашув бўлиши шарт, шунинг учун уларнинг ҳосил бўлиш табиати ва характери бир-биридан фарқ қилади.

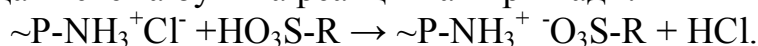
Иммобиллаш механизмини ўрганиш вақтида реагентларни ташувчиларга боғланиши ОР ва сорбентнинг функционал гуруҳлари ўртасидаги таъсир ҳисобига рўй беради. Арсеназо, КО, ХЗ, МТК, ССК молекулаларида сульфогуруҳларнинг бўлиши бу реагентларни ташувчиларга ион алмашилиш ҳисобига иммобилланиш имконини беради. Аллюминоннинг бирикиши сорбентнинг хлор-шакли билан реагентнинг бензол халқаларидан бирининг туз ҳосил қилувчи гуруҳининг таъсирлашуви ҳисобига амалга ошиши мумкин.

**Турли ташувчиларга органик реагентларни иммобилланишнинг
оптималь шароитлари**

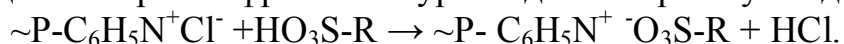
Система реагент-ташувчи	Эритмада реагентни концентрацияси, М	Иммобилл аш вақти, мин.	pH	Иммобиллан- ган реагент концентрацияси, М
АрсI-МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,0 \cdot 10^{-5}$
АрсIII-МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,2 \cdot 10^{-5}$
АрсIII-ВИОН-АН1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,5 \cdot 10^{-5}$
КО-ВИОН-АН1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	7	4-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
КО-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	7	5-7	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Алм-ППАК-ГМДА	$9,0 \cdot 10^{-4}$	7	5-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Алм-СМА 1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8	6-7	$5,8 \cdot 10^{-5}$
ХЗ- ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-5}$	7	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ХЗ-СМА 2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8	6-7	$7,9 \cdot 10^{-5}$
МТС-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5	5-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ССК-ВИОН-АН1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	9	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
МАК-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ПААФ-СМА-2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ААНС- ВИОН-АН1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$8,2 \cdot 10^{-4}$
ААНС-2,6- СМА-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$5,0 \cdot 10^{-4}$
КК -ВИОН-АН-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$8,6 \cdot 10^{-5}$
БФС- СМА 2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	6	5-6	$0,6 \cdot 10^{-5}$
ПАДЭАФ- МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$8,0 \cdot 10^{-5}$
ПААФ-МХ-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	6-7	$9,4 \cdot 10^{-5}$
СМА-1 – ПАР-соль	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$

ОРни таклиф қилинаётган схема бўйича иммобилланишини ИК-спектроскопиянинг натижаларидан ҳам билиш мумкин.

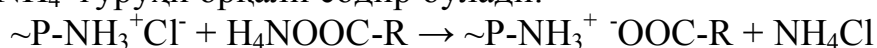
МХ-1 ва СМА-1 га МАК, ПАР- тузларни, Арс. I ва Арс. III, хромазуrol ва КО ПП-АК-ГМДАга иммобилланиши вақтида реагентларнинг сульфогуруҳлари сорбентларнинг ионланган аминогуруҳлари билан қуйидаги схема бўйича реакцияга киришади:



Арс. I ва Арс. III, КО ва ССКларни ВИОН-АН- толага иммобилланиш вақтида асосан ўрганилаётган реагентларнинг сульфогуруҳини ионланган пиридинли сорбент фрагменти ўртасида таъсирлашув содир бўлади:



Алюминони ни ПП-АК-ГМДАги иммобиллашуви реагентларнинг- $COONH_4$ гуруҳи орқали содир бўлади:



Реакцияни тахмин қилинаётган схема бўйича, реакцияда иштирок этаётган реагент ва сорбентларнинг юқорида айтиб ўтилган ФФГлар орқали боришини иммобилашган системаларни ИК-спектрларидаги ютилиш чизиқларини силжишидан, ёки хлорид-ионларини меркуриметрик титрлаш натижаларидан кўра бўлади.

Бошланғич ва иммобилланган реагентларнинг спектрларини солиштириш натижасида иммобилланган ва натив реагентлардаги комплекс ҳосил бўлишига жавоб берадиган функционал-аналитик гуруҳлар бири-бирига ўхшаш эканлиги аниқланди.

Гидроко-, амина-, амидин гуруҳлар учун характерли бўлган спектр ютилиш чизиқларини силжишидан ($D_n \approx 60-200 \text{ см}^{-1}$), ион боғдан ташқари, реагент ва ташувчи ўртасида кучли молекулалараро водород боғлар ҳам пайдо бўлади, деган хулоса қилиш мумкин.

MNDO, AM1 ва PM3 квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари ёрдамида металл ионларини иммобилланган органик реагентлар билан комплекс ҳосил бўлишини тахминий координациясини топиш имкониятлари ўрганилди. Бунда ИК-спектроскопик ва кимёвий тадқиқот натижалари ва ҳисоблаб топилган натижалар бир хил эканлиги аниқланди.

Баъзи комплекслар ва органик реагентларнинг ИК-спектрларини солиштириш шуни кўрсатдики, комплекслар спектрларида –O-Me га тегишли бўлган $650-480 \text{ см}^{-1}$ диапазонда чизиқлар пайдо бўлганини кўриш мумкин, бу чизиқлар реагентларнинг спектрларида намоён бўлмайди.

Тўртинчи бобда оғир захарли металл ионларини ИМОП билан қаттиқ фазада комплекс ҳосил қилиш натижалари келтирилган, уларни оптимал шароити топилган, танланган ИМОП нинг эритмада ва иммобилланган ҳолатдаги хоссалари таққосланган.

ИМОПни ОЗМ ионлари билан комплекс ҳосил бўлиш оптимал шароитлари топилди. Арсеназо гуруҳи ва трифенилметан қатори реагентлари, ҳамда кафедрада синтез қилинган реагентлар билан металл: темир, кўрғошин, мис, алюминий, симоб, кадмий, хром (III), кобальт, никель ионларини комплексини ҳосил бўлишга таъсир этувчи омиллар ўрганилди (4-жадвал).

Металл ионларини ИМОПлар билан комплексларини нур қайтариш спектрининг аналитик сигнали катталигини ўрганилаётган эритманинг кислоталилигига боғлиқлиги, эритмада ва қаттиқ ташувчиларда комплекс ҳосил бўлишнинг аналитик ва метрологик тавсифлари солиштирилди (5-6-жадвал).

Олинган тажриба натижаларига кўра, комплекс ҳосил бўлиш реакциялари етарлича контрастликка (Дл) эга. ИМОП иштирокида борган усулларнинг метрологик параметрлари ва аналитик характеристикалари, оддий фотометрик вариантда берадиган усулларга қараганда яхши эканлиги аниқланди.

5-6-жадваллардан кўриниб турибдики, мухитнинг оптимал рН кислоталик томонга 1-3 бирликка силжиган, бу металлларни аниқлашда танлаб таъсир этувчанликни ортишига олиб келади.

4-жадвал

Комплекс ҳосил бўлишни оптимал рН

Комплексни табиати	L_{\max} MeR, нм	L_{\max} HR, нм	Дл	ОптималрН
Pb-ИМ-Арс.ІІІ	660	580	80	3,0-4,0
Al-ИМ-хромазуrol	570	520	50	4,0-5,5
Al-ИМ-алюминон	530	470	40	2,8-4,5
Fe-ИМ-S-Sal	520	-		2,0-4,0
Cu-ИМ-Арс.ІІІ	660	580	80	2,0-3,5
Fe-ИМ-Арс.ІІІ	660	580	80	2,5-3,5
Cr-ИМ-Арс.ІІІ	665	580	80	2,5-4,0
Ni-ИМ-Арс.ІІІ	665	580	85	2,5-4,0
Cu-ИМ-Арс.І	580	520	60	2,0-3,5
Fe-ИМ-Арс.І	590	525	65	2,0-3,5
Co-ИМ-Арс.І	580	520	60	2,6-4,2
Ni-ИМ-Арс.І	580	535	65	2,8-4,5

Иммобилланган органик реагентларнинг танлаб таъсир этувчанлигини ортиши, қаттиқ фазада комплекс ҳосил бўлган вақтда, конфигурация ва турли ионлар билан ҳосил бўлган комплексларнинг барқарорлигига қўйиладиган талаб юқорилиги билан тушунтирилади.

Динамик шароитларда ион металлларни турли ҳажм ва табиатли эритмалардан аниқлаш мумкинлиги тажриба орқали топилди (7-8-жадваллар). Жадваллардан кўриниб турибдики, металл ионларини турли ҳажмлардан аниқлаганда олинган аналитик сигналлар етарли даражада ишончли ва аниқ. Олинган натижалар асосида хулоса қилиш мумкинки, металионларини турли ҳажмлардан концентрлаш мумкин ва унинг концентрлаш коэффиценти 90%дан катта бўлади.

5-жадвал

Эритмада ва ташувчида мис ва темирни аналитик тавсифларини солиштирма хоссалари

Реагент	Me	Me:реагент		L _{max} , нм				E		pH _{max}	
		эритма	ташувчи	реагент		комплекс		эритма	ташувчи	эритма	ташувчи
				эритма	ташувчи	эритма	ташувчи				
Алюминон	Cu	1:1	1:1	430	430	535	535	12400	12400	3,8	3,8
Хромазуrol	Fe	1:2	1:1	430	430	545	545	59300	59300	5,8	5,8
Ксиленол оранж	Fe	1:1 (pH<3)	1:2 (pH>4,5)	435	435	555 580-	555 580-	21100	21100	3,3-3,5	3,3-3,5
Метилтимол кўки	Cu	1:1	1:1	435	435	590	590	19000	19000	3,5	3,5

6-жадвал

Эритмада ва ташувчида симоб, курғошин ва хромни аналитик тавсифларини солиштирма хоссалари

Реагент	Me:реагент		L _{max} , нм				E		pH _{max}	
	Эритма	ташувчи	реагент		комплекс		эритма	ташувчи	эритма	ташувчи
			эритма	ташувчи	эритма	ташувчи				
Pb-ИМАрс.III	1:1	1:1	430	430	535	535	12400	12400	4-5	3-5
Pb- ИМКО- -ВИОН-АН-1	1:2	1:1	430	430	540-580	580	59300	59300	4,5-5,5	4-5
Pb- ИМКО-СМА1	1:1	1:1	430	440	540-580	590	54300	54200	4-5	3-5
Hg-ИМААН-S -СМА-1	1:2	1:2	460	460	620	650-680	49100	51100	3,3-3,5	3,3-3,5
Hg-ПАДЭАФ СМА-1	1:1	1:1	520	520	640	630	19000	19000	4-5	3-4
Hg-ИМПААФ- -СМА-1	1:1	1:1	540	540	620	620	6800	6890	3-4	3-4
Cr- ИМ-Арс.III	1:1	1:1	540	540	640	650	64000	62000	4-6	3-6
Cr-ИММТС	1:1	1:1	540	590	660	670	43820	40000	3-5	3-4

7-жадвал

**Иммобилланган органик реагентлар билан металларни турли
хажмларда аниқлаш ($C_{Me} = 10,0$ мкг)**

$V_1, \text{см}^3$	ИМХЗ - Fe			ИМКО- Hg		
	F(ΔR)	Топилган, мкг	Концен. коэф.	F(ΔR)	Топилган, мкг	Концен. коэф.
25	5,704	10,05	100,5	15,120	9,98	99,8
50	5,700	10,25	102,5	15,125	9,95	99,5
100	5,794	10,02	100,2	15,405	9,97	99,7
200	5,794	10,22	102,2	15,405	9,97	99,7
250	5,886	9,95	99,5	15,681	9,75	97,5
500	6,187	9,55	95,5	18,321	9,25	92,5

8-жадвал

**ИМ-Арс.ІІ ёрдамида металларни хар хил хажмларда аниқлаш
($C_{Me} = 3,0$ мкг)**

$V_1, \text{см}^3$	Темирни			Кобальт			Никел		
	F(ΔR)	Топил- ган, мкг	Кон- центр. коэф.	F(ΔR)	Топил- ган, мкг	Кон- цен. коэф.	F (ΔR)	Топи- лган, мкг	Кон- цен. Коэф
50	1,078	3,02	100,6	3,44	3,01	100,3	3,52	2,99	99,67
100	1,032	2,94	98,67	3,52	2,99	99,67	3,95	2,98	99,33
200	1,054	2,96	98,8	3,40	3,00	100,0	4,05	2,96	98,67
250	1,078	2,98	99,33	3,40	3,00	100,0	4,05	2,94	98,00
500	1,040	2,96	98,8	3,50	2,99	99,67	4,05	2,94	98,00
1000	1,055	2,90	96,6	3,60	2,96	98,67	3,69	2,90	96,67

Олинган натижалар асосида ОЗМларни статик ва динамик шароитларда миқдорини аниқлаш усуллари ишлаб чиқилди. Гуревич-Кубелка-Мунка функцияси $F(R)$ ва металл концентрациялари орасидаги пропорционал боғлиқлик интерваллари аниқланди. Бунда Гуревич-Кубелка-Мунка функцияси $F(R) = (1-R)^2 / 2R$ тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилди.

ОЗМларни ИМОР билан аниқлашда оддий фотометрик усулга қараганда ҳосил бўлаётган комплексларнинг барқарорлиги ошгани кузатилди, аниқланаётган концентрацияларнинг қийматларининг интервали бир тартибга камайганлиги кузатилди (9-жадвал).

**Ишлаб чиқилган усулёрдамида ИМОП билан баъзи металлларни
метрологик тавсифлари**

Реагент	Металл	Металл концентрациясини аниқлаш интервали, мкг/мл		Концентрлаш коэффициенти	Концентрацияни аниқлашни қуйи чегараси, мкг/мл
		Статика 10 ²	Динамика 10 ²		
ИМ-Арс. I	Cu	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,016
	Fe	2,24-44,80	1,12-84,00	100	0,080
ИМ-Арс. III	Fe	2,24-8,40	1,40-84,00	100	0,014
	Pb	8,24-41,40	4,14-41,40	100	0,013
	Co	5,06-88,40	1,18-100,13	100	0,010
	Ni	9,40-88,10	1,17-99,00	100	0,011
	Cu	3,18-53,30	1,64-95,25	100	0,016
	Cr	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,018
ИМ-КО	Pb	6,21-62,10	3,11-99,36	80	0,033
	Ni	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,026
	Cu	5,04-39,69	5,04-39,69	85	0,023

**Мураккаб модел аралашма таркибидан мисни ИМКО билан
сорбцион-фотометрик аниқлаш (P=0,95; n=5)**

Аралашмани таркиби, мкг	Топилган Cu, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+ Co(10,0);	10,01±0,35	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	0,94±0,09	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+ Fe(4,0);	1,96±0,18	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	2,04±0,21	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+ Fe(13,0)+Cr(10,0);	1,04±0,12	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	4,88±0,68	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2)+Cr(10)+Fe(30);	3,12±0,63	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+ +Al (10,0)+ Ni (10,0).	9,82±0,13	0,25	0,14

Металлларни миқдорий аниқлаш бўйича олинган натижаларни қайта ишлаш шуни кўрсатдики, олиб борилган ўлчашлар ва таклиф қилинган усуллар, статик шароитда олинган натижаларга қараганда динамик шароитларда олинганлари катта сезгирликка ва қайта такрорланувчанликка эга.

Реал объектларда: сув, тупроқ, озиқ-овқат маҳсулотларида, қотишмаларда, ишлаб чиқариш саноати материалларида ОЗМ миқдорий аниқлаш учун қайси бегона ионлар АСга ва металлларни аниқлашга ҳалақит беришини билиш зарур.

Бунинг учун ОЗМ билан ҳалақит қилувчи бегона ионларнинг бинар, учламчи ва кўпкомпонентли мураккаб модел аралашмалари тайёрланди,

уларнинг жоиз концентрациялари аниқланаётган металлларга халақит бермайди (10-11-жадваллар). ОЗМ экотоксикантлар ичида энг хавфлиси ҳисобланиб, юқори персистентлиги билан ажралиб туради, ҳамда тупроқ ва ўсимликларда тўпланиб туриш хусусиятига эга.

11-жадвал

Мураккаб аралашмалар таркибидан металлларни сорбцион-фотометрик аниқлаш ($P=0,95, n=5$)

Металл табиати	Иммобилланган реагент	Аралашма номери	Киритилди, мкг	Топилди, мкг	S	Sr
Al	ИМ ХЗ	1	10,0	9,81±0,56	0,23	0,023
		2	10,0	10,06±0,53	0,21	0,021
Al	ИМ АЛМ	1	10,0	9,82±0,40	0,24	0,025
		2	10,0	10,2±0,45	0,28	0,028
Pb	ИМКО	1	4,0	3,96± 0,22	0,19	0,050
		2	4,0	4,08 ±0,12	0,12	0,030
Cu	ИМКО	1	4,0	4,06± 0,17	0,29	0,073
		2	4,0	4,10 ±0,12	0,12	0,029
Fe	ИмАрсIII	1	4,0	4,18 ±0,20	0,16	0,040
		2	4,0	4,18±0,20	0,21	0,050

Мис, алюминий, кўрғошин, темир ва бошқа ионларни индивидуал эритмаларда сорбцион-спектроскопикусул билан ўрганиш натижалари, ҳамда бегона халақит бераётган катионларнинг таъсирини ўрганиш натижалари асосида хулоса қилиш мумкинки, модел аралашмаларда ўрганилаётган металлларни аниқлаш мумкин ва уларни келгусида реал табиий объектларни таҳлил қилишда қўллаш мумкин.

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усулларни турли атроф-муҳит объектларида оғир захарли металлларни иммобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг аналитик қўлланилиши диссертациянинг **бешинчи бобид**а келтирилган.

Ичимлик сув ва сув таъминоти манбалари, рудалар ва минераллар турли таркибга эга бўлгани, элементларнинг концентрация диапазони сув намуналарида турлича бўлгани, $n \cdot 10^{-2}$ мг/дм³ (Ca^{2+} , Na^{+}) $n \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ (Ag^{+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} ва бошқалар) ёки ундан паст; турли шаклларда бўлиши, таркиби ўзгарувчан бўлганлиги сабабли, реал объектларда ОЗМ аниқлаш учун бегона ионларнинг миқдорий нисбатларини ўзаро таъсирини билиш зарур. Бу омилларга ишлаб чиқилган усулларнинг ишончилиги, аниқлиги ва қайта такрорланувчанлиги боғлиқ. Сувларнинг сифат ва миқдорий тавсифлари ичимлик сувлари ва сув манбаларининг ДавСТ маълумотлари ёрдамида аниқланди.

Ичимлик суви таркибидан баъзи металлларни аниқлаш натижалари 12-16-жадвалларда келтирилган.

Сувни сифат ва миқдорий тавсифларини ДавСТланган ичимлик суви ва сув манбалари натижаларидан олинди.

12-жадвал

**Сув намуналарида темирни сорбцион-фотометрик аниқлаш
(V=100 см³; P=0,95; n=5)**

Сув намунасини номери	Иммобилланган реагент	Киритилди, мкг	Топилди, мкг	Sr·10 ²	Контрол усул, мкг
Ичимлик 1	ИМАрс.І	-	1,65±0,05	1,0	1,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
2.	ИМАрс.ІІІ	-	2,76±0,39	3,0	2,40
3.	ИМАрс.ІІІ	-	2,19±0,14	2,6	2,20
		3,00	5,06±0,35	2,8	
4.	ИМССК	-	2,70±0,39	1,0	2,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
Чиқинди 1.	ИМАрс.І	-	2,90±0,40	2,8	2,87
		2.	ИМАрс.ІІІ	-	
3.	ИМССК	-	2,33±0,20	2,5	2,20
		4,00	6,40±0,42	2,3	

13-жадвал

Темирни ИМПАР ва ИМХЗ сув намуналарида текшириш (P=0,95; n=5)

ИМОР	Сув намуналари	Киритилди, мг/л	Топилди, мг/л	Sr	Топилди, мг/л *
ИМПАР	Оқава	10,0	9,82	0,025	9,92
ИМПАР	Чиқинди	10,0	10,01	0,028	9,89
ИМПАР	Ичимлик	10,0	10,40	0,036	10,10
ИМХЗ	Охангаронд.	1,00	1,02	0,08	1,1
ИМХЗ	Чирчик д.	3,20	3,27	0,15	3,25
ИМХЗ	Ичимлик	2,52	2,56	0,06	2,60
ИМХЗ	Қора-қамиш кан.	2,00	1,9	0,18	2,12

Изох: *контрол усул - атом-абсорбцион

Жадваллардан кўриниб турибди, фотометрик усулда олинган натижалар, ИМОР иштирокида нур қайтириш спектроскопия усулида топилган натижаларга қараганда аниқлиги паст.

Ишлаб чиқилган усул ёрдамида олинган натижаларни аниқлиги ва қайта такрорланувчанлиги, табиий сувлар намуналарида қўшимчалар кўшиш усули билан, ҳамда ДавСТланган стандарт сувларни ва бронзаларни намуналарини ўрганиб тасдиқланди. Олинган натижалар 17 ва 18-жадвалларда келтирилган.

Табиий сувларнинг стандарт намуналари («куруқ сув») Козоғистон республикасининг геология ва атрофни муҳофаза қилиш қўмитаси «Экогидрохимгео» марказий лабораториясида ишлаб чиқилган ва улар ишлаб чиқилган усулларга қўлланилди. Бу – табиий, ичимлик ва минерал сувларнинг

асосий типларини ион таркибини моделлаштирувчи оригинал курук намуналарини етказиб берадиган ягона таъминотчидир.

14-жадвал

Алюминийни ИМОР билан аниқлашда ишлаб чиқилган усулни бошқа усуллар билан таққослаш

Намуна Номи	Топилди алюминий, мкг/л		S _r
	Ишлаб чиқилган усул билан	Атом-абсорбцион усул билан	
Чиқинди сувлар			
Чирчик	1,11±0,12	1,16	0,01
Олмалиқ	2,35±0,10	2,50	0,04
Зарафшон	2,66±0,17	2,30	0,06
Озиқ-овқат махсулотлари			
Сут	10,24 ±0,12	10,2	0,10
Картошка	10,1±0,16	9,9	0,09

15-жадвал

Иммобилланган ААНС-2,6 ва ПАДЭАФ билан симоб(II)ни чиқинди сув таркибидан аниқлаш

Объект	Топилди симоб, мкг/л		n	S	S _r
	Ишлаб чиқилган усул билан	Контрол усул*			
Салар	5,71±0,03	5,5	5	0,03	0,005
Анхор	10,84±0,03	10,8	4	0,02	0,002
Чирчик	5,92±0,09	6,0	4	0,06	0,010
Чиқинди сув	21,0±0,04	22,2	5	0,04	0,011

Изоҳ: *-атом-абсорбцион усул.

Курук намуналар таркибида макромиқдорда: натрий, калий, кальций ва магний, гидрокарбонатлар, хлоридлар, сульфатлар, нитратлар, ҳамда микромиқдорда: Cu, Mo, Re, U, Pb, Mn, Se, Zn, Co, Cr, Ni, Cd, Fe ва Al бор.

18-жадвалдан кўриниб турибдики, экспериментал натижалари ўрганилган сувлар намуналарининг паспорт натижалари билан яқин.

Оғир захарли металлларни ИМОР ёрдамида аниқлашнинг ишлаб чиқилган усуллари юқори танлаб таъсир этувчанлиги ва қайта такрорланувчанлиги билан ажралиб туради, сув ва саноат материалларини таҳлил қилиш учун таклиф қилинаётган усулларни метрологик асосланганлигидан далолат беради.

16-жадвал

**Иммобилланган реагентлар ёрдамида сув намуналаридан мис
ионларини аниқлаш (100 см³; P=0,95; n=5)**

Сув намунасини номери	Реагент	Кирилди, мкг	Топилди, мкг	Sr	Контрол усул билан топилди, мкг		
1	2	3	4	5	6		
Ичимлик 1	ИМАрс.III	-	0,95±0,01	0,090	1,00		
		2,00	3,12±0,21	0,14			
2	ИМАрс.III	-	1,64±0,12	0,13	1,68		
		4,00	5,71±0,20	0,11			
3	ИМКО	-	2,78±0,04	0,01	2,82		
4	ИМКО	-	0,148±0,08	0,9	0,15		
Чиқинди 1	ИМАрс.I	-	2,71± 0,01	0,07	2,6		
		2	ИМАрс.III	2,00	4,84±0,16	0,11	
3	ИМАрс.III	-	2,90±0,09	0,06	2,9		
		3,00	5,90±0,06	0,04			
4	ИММТС	-	2,74± 0,02	0,08	2, 70		
		2,00	4,84±0,16	0,11			
		3,00	5,92±0,07	0,05			
		4,00	6,90±0,09	0,06			
5	ИМКО	-	3,97±0,07	0,05	3,9		
Оқава 1	ИМАрс.1	-	1,11±0,12	0,01	1,16		
		2	ИМКО	-	2,35±0,10	0,04	2,50
		3	ИМАрс.III	-	2,66±0,17	0,06	2,30

17-жадвал

**Ишлаб чиқилган усул билан металларни сув намуналаридан аниқлаш
ва стандарт паспортли натижалар билан солиштириш**

Сув намунаси	Метал иони	Реагент	Топилди, мг/дм ³ (x±Δx)	Sr	Паспорти бўйича металлни миқдори, мг/дм ³
ОСО 178-89	Cu	ИМАрс.I	0,196±0,01	0,012	0,20
СО-19	Cu	ИМАрс.III	0,105±0,01	0,027	0,11
СО-19	Pb	ИМАрс.III	0,080±0,01	0,064	0,09
СО-19	Cu	ИМАрс.III	1,190±0,02	0,014	1,22
СО-19	Pb	ИМКО	0,288±0,02	0,023	0,30
ГСО 6514-92	Fe	ИМАрс.III	0,285±0,02	0,009	0,29
ГСО 6517-92	Cu	ИМКО	0,098±0,02	0,066	0,11
ГСО 6517-92	Pb	ИМАрс.III	0,075±0,02	0,068	0,08
ГСО 6518-92	Co	ИМАрс.III	0,11±0,01	0,010	0,13
ГСО 6518-92	Ni	ИМАрс.III	0,100±0,01	0,027	0,11
ГСО 6519-92	Cu	ИМКО	1,206±0,03	0,011	1,23
ГСО 6519-92	Pb	ИМАрс.III	0,282±0,02	0,035	0,30
ГСО 7200-92	Cu	ИМАрс.III	0,168±0,04	0,067	0,19
ГСО 7148-95	Fe	ИМАрс.III	0,97±0,01	0,006	0,98
ГСО 7148-95	Al	ИММТС	0,48±0,02	0,023	0,50

**Бронзаларни стандарт намуналари таркибидан темир ва
кўрғошинни аниқлаш (P=0,95)**

Стандарт намуна	Аниқланаётган металл иони	Топилди Me, %	n	Sr	Контрол усулда топилган, %
А 371-2	Fe	0,400	5	0,031	0,390
		0,392	5	0,030	0,420
		0,395	5	0,032	0,400
М 116-5	Pb	0,0170	8	0,023	0,0180
		0,018	8	0,021	0,0178
		0,018	8	0,023	0,0182
М 88-1	Pb	0,0138	8	0,022	0,0140
		0,0139	8	0,020	0,0165
		0,0140	8	0,021	0,0142
М169-1	Fe	0,0128	6	0,058	0,0130
		0,0132	6	0,050	0,0120
№197-1	Fe	0,0118	6	0,039	0,0120
№ 149	Zn	4,41	3	0,048	4,46
ЛС-95	Zn	38,52	3	0,012	38,50

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усуллари рақобатбардошлигини аниқлаш учун баъзи бир метрологик тавсифлари ва аналитик параметрлари, шу кунгача қўлланиладиган аналитик усуллар ёрдамида топилган натижалар билан солиштирилди. Ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усуллар кўпгина эксплуатацион, аналитик параметрларга ва бошқа тавсифларга кўра бир қатор афзалликларга эга эканлиги аниқланди.

ХУЛОСА

1. Атроф-муҳит объектларида оғир заҳарли металл ионларини аниқлашда қўлланилган толали сорбентнинг гранула ва кукун ҳолатдагига нисбатан афзаллиги кўрсатилган.

2. Метрологик параметрларни, қўлланилиш ва аналитик кўрсаткичларни яхшилаш мақсадида толали материалларга иммобилланган турли хил табиатли органик реагентларни қўллаш орқали атроф-муҳит объектларида оғир заҳарли металлларни сорбцион-спектроскопик аниқлашга асосланган аналитик кимёда янги йўналиш ривожлантирилган.

3. Арсеназо гуруҳли ва трифенилметанли иммобилланган ҳамда ЎзМУ органик кимё кафедрасида синтез қилинган, «Нитрон» толасига сорбцияланган реагентларнинг физик-кимёвий ва аналитик хоссалари системали ўрганилган. Янги реагентларни хусусий аналитик хоссаларини сақлаган ҳолда полимер ташувчиларга иммобиллашнинг муқобил шароити топилган.

4. Иммобилланган реагентлар ўрганилган гуруҳли толали сорбентлар ва уларнинг оғир заҳарли металл ионлари билан комплекслари ИҚ-

спектроскопия усулида ўрганилган. Оғир захарли металлари билан иммобилланган реагентлар комплекс ҳосил қилишида ҳам эритма ҳолатдаги функционал аналитик гуруҳлар иштирок этиши исботланган.

5. Арсеназо гуруҳли ва трифенилметан катори реагентлари, ҳамда кафедрада синтез қилинган, полиакрилонитрил ва полипропилен матрицали толаларнинг оғир, захарли металл ионлари билан таъсирлашувини ўрганиш натижалари асосида реагентларнинг иммобилланиши ион алмашилиши ҳисобига ҳамда ташувчи ва реагент орасида молекулалараро кучли водород боғи ҳисобига ҳосил бўлиши кўрсатилган.

6. MNDO, PM3 ва AM1 квант-кимёвий ҳисоблаш усуларини қўллаш орқали айрим керакли аналитик катталарга (сезгирлик, танлаб таъсир этиш, реакция контрастлиги ва ўтказиш шароити) эга турли реагентлар тузилишини олдиндан айтиш имконияти кўрсатилган. Комплексларнинг спектрал хоссаларини металл атомининг реагент функционал гуруҳи билан координация ҳосил қилиш усулига боғлиқлиги, реагентларни модификациялаш йўллари аниқлаш, аналитик фаол гуруҳларни ўзгартириш орқали спектрларнинг ўзгариш ҳолати квант-кимёвий баҳоланган. Танлаб таъсир этиши ёки реакция контрастлиги жиҳатдан янги гуруҳли нитрозонофтол ҳосилаларининг аналитик-органик реагент сифатида аналогларига нисбатан афзаллиги ва қулайлиги кўрсатилган. Ўтказилган тадқиқот натижаларига асосланиб нитрозонофтол асосидаги янги органик реагентларнинг мақсадли йўналтирилган синтези амалга оширилган. Рангли реакцияларнинг юқори контрастлик ва танлаб таъсир этиш жиҳатдан фарқ қилиши, ҳосил бўлган комплекс бирикмалар хоссаларининг жараённи олиб бориш шароитига кам боғлиқлиги ҳамда юқори қайтарувчанликка эгаллиги олинган реагентларни полиакрилонитрил турдаги, турли анион алмашгич гуруҳлар билан модификацияланган толали сорбентларга иммобиллаш имконини бериши аниқланган.

7. Иммобиллашни муқобил шароитини, сорбцияни, металл ионларини боғлаб олиш даражаси, тақсимланиш коэффициенти, толали сорбентларнинг сорбциялаш ҳажми, кадмий симоб, мис ва темир ионларига нисбатан йўлдош элементлар иштирокида аналитик жиҳатдан танлаб таъсир этиш натижаларини солиштириш асосида кам ҳажмдаги минерал кислоталарни миқдорий десорбциялаш имконияти ва синтез учун бошланғич моддаларнинг топилиши осонлиги синтез қилинган реагентлар ва толали сорбентларнинг келгусида амалий қўлланилиши кўрсатилган. Иммобилланган реагентлар металл ионларини 20-30 минут давомида 20-25⁰С ва рН нинг 3-7 (R= 90-99 %) диапозонида миқдорий боғлаб олади. Аналитик реакцияларнинг химизмини ўрганиш ва оғир, захарли металл ионлари билан таъсирлашувчи функционал – аналитик гуруҳларни аниқлаш, уларнинг тузилиши ва ўринбосар табиатини реагентларни ва уларнинг комплексларини аналитик хоссасига таъсирини ўрганиш ташувчи сиртида ва эритмада бир хил функционал – аналитик гуруҳлар ҳисобига бориши ИҚ-спектроскопия натижалари билан мос келган.

8. Табиий объектлар ва оқава сув намуналарида оғир захарли металлларни қаттиқ фазали – спектроскопик аниқлашнинг комплекс усули, ҳамда микромиқдордаги кобальт, мис, никел, темир ва симобни ичимлик ва табиий сувларда иммобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг янги эффектив сорбцион-спектроскопик усули ишлаб чиқилди. Ушбу усул келтирилган элементларни чиқинди ва табиий сувлардан 10^{-6} - $n \cdot 10^{-3}\%$ миқдоргача аниқлаш имконини беради, аниқлашнинг қуйи чегарасини камайтиради ҳамда йўлдош компонентлар таъсирини йўқотади. Усулнинг тўғрилиги ва реал объектларда «киритилди-топилди» услуби ёрдамида, ДавСТ стандарт намуналари натижаларини ва атом-абсорбцион усул натижаларини солиштириш асосида тасдиқланди.

9. Тавсия этилган усул реал объектларда синаб кўрилди ва «Электрохимёзавод», «Навоиазот»лабораторияларида, Самарқанд вилояти табиатни муҳофаза қилиш қумитаси, Тошкент вилояти ва Бекобод шаҳри СЭСларида, ЎзР ФА Ядро физикаси институти радиопрепарат бўлимида ва бошқаларда амалиётга тадбиқ этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА НАУК 16.07.2013.К.01.02 при НАЦИОНАЛЬНОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

СМАНОВА ЗУЛАЙХО АСАНАЛИЕВНА

**ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ И ИХ
АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ
ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**02.00.02 - Аналитическая химия
(химические науки)**

автореферат докторской диссертации

Ташкент – 2015

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером 30.09.2014/B2014.5.K57.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Полный текст докторской диссертации размещен на веб-странице Учёного совета по присуждению учёной степени доктора наук 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана по адресу: ik-kimyo.nuu.uz.

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

**Официальные
оппоненты:**

Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Шабилалов Азатжан Ахматович
доктор химических наук, профессор

Бабаев Бахром Нуруллаевич
доктор химических наук

**Ведущая
организация:**

**Институт общей и неорганической химии
Академии Наук Республики Узбекистан**

Защита диссертации состоится "___" _____ 2015 г. в _____ часов на заседании Учёного совета 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871) 246-07-88, 227-12-24; факс: (99871) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: polyphenol-10@yandex.ru).

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №01, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-67-71)

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2015 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2015 года).

Х.И. Акбаров
Председатель Учёного совета по присуждению
учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

Б.А. Мухамедгалиев
Ученый секретарь Учёного совета по присуждению
учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

А.М. Насимов
Председатель научного семинара при Учёном
совете по присуждению учёной степени доктора наук
д.х.н., профессор

Введение (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Развитие науки и интенсификация производств в секторе экономики приводит к антропогенному воздействию на окружающую среду и экологическое равновесие. По данным региональной оценки Европейского Союза самые высокие концентрации стойких токсичных веществ окружающей среденаблюдалисьдляионов свинца, кадмия и ртути (Pb-3102, Cd-54, Hg-36 тонн/год). Содержание тяжелых металлов, выброшенных в окружающую среду по другим странамсоставилоPb-10%, Cd-21%, Hg-58%. Краткий анализ ситуации с этими тремя важными металлами показывает, насколько велики антропогенные выбросы тяжёлых металлов. Больше всего тяжёлых токсичных металлов (ТТМ), попавших с выбросами в атмосферу, выпадает на почву и в воды страны-источника выбросов, а дальше уже эти приоритетные тяжёлые металлы оседают в соседних странах. В последние годыуровеньпроизводства стремительно растёт, что вызывает увеличение концентрации ТТМ. Особую опасность для здоровья населения представляют неэссенциальные элементы (Hg, Cd, Pb, As), антропогенные источники которых довольно быстро увеличиваются. На сегодняшний день требования, предъявляемые к метрологическим и аналитическим характеристикам разрабатываемых методов все возрастают, что делает актуальной рассматриваемую проблему разработки новых методик определения ТТМ. Существующие проблемы могут быть решены введением в аналитическую практику методик определения ТТМ новых специфичных органических реагентов. В этом аспекте в охране объектов окружающей среды немаловажно определение точных концентраций ТТМ различными физическими, химическими и физико-химическими методами, которое приобретает особую актуальность и необходимость. Для практической реализации таких задачпри химическом анализе необходимо совершенствование существующих и разработка новых современных методов мониторинга экотоксикантов, в особенности ТТМ.

Востребованность разработки сорбционно-спектроскопических методов стимулирована необходимостью располагать быстрой и точной информацией о составе металлов, используемых в производственной деятельности и представляющих наиболее серьёзную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств результате накопления их во внешней среде. Востребованность также стимулирована необходимостью контроля содержания взрывоопасных примесей в воздухе рабочих зон производственных помещений, мониторинга окружающей среды, для совершенствования технологических процессов. Необходимость по установлению степени токсичности вдыхаемого персоналом воздуха, проведению анализа большого количества проб сложного природного состава (водных сред, почв и биологических жидкостей) на содержание вредных компонентов, диагностики различных

заболеваний, препаратов, используемых в клинических и медико-биологических нуждах, в целях персональной безопасности является одной из основных требований современной аналитической химии.

В плане реализации теоретических предпосылок и практического подтверждения аналитических определений содержания экотоксикантов, указанных в Законе РУз «О государственном санитарном контроле» от 03.07.1992 г. и Постановлений Кабинета министров Республики Узбекистан от 09.12.1992 г. «О охране окружающей среды», от 27.05.2013 г. «О Программе действий по охране окружающей среды Республики Узбекистан на 2013 – 2017 годы», от 21.01.2014 г. «О порядке разработки и согласования проектов экологических нормативов» необходимо разработать гибридные методы с иммобилизацией различных комплексообразующих реагентов на полимерных основах и матрицах, отличающиеся высокими метрологическими характеристиками и эксплуатационными параметрами. Наиболее перспективный путь их решения – целенаправленный синтез и иммобилизация органических реагентов на волокнистых носителях, получаемых на основе местного сырья, для контроля чистоты и качества материалов, мониторинга объектов окружающей среды. Сорбенты с иммобилизованными на них органическими реагентами (ОР) легко получить в лабораториях любой степени оснащённости; они являются дешёвыми, избирательными к сорбируемым ионам, позволяют на два, три порядка повысить чувствительность методов определения, обладают достаточной сорбционной ёмкостью.

Связь исследования с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий: ГНТП-12-«Новые технологии получения органических, неорганических, полимерных и других естественных материалов»; Ф-7-«Химия, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации. Научные исследования по разработке экспрессных, высокоизбирательных сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием иммобилизованных органических реагентов (ИМОП) на различных по природе матрицах интенсивно ведутся в мировых научных центрах США (University of Wisconsin-Green Bay, Madison), Германии (Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut), Италии (University Ca' Foscari of Venice), Индии (Karnatak University Dharwad), России (Московский государственный университет, ГЕОХИ им. Вернадского и др.).

Пространственная структура силикагелей в качестве носителя позволяет достичь более равномерного распределения органического реагента на поверхности, что способствует уменьшению погрешности при спектроскопическом и визуальном определении ионов металлов и улучшению воспроизводимости результатов (University of Wisconsin-Green

Bay, Madison, Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut США, Германия); волокнистые наполненные ионообменниками сорбенты изучены различными физико-химическими методами (Московский государственный университет, ГЕОХИ им. Вернадского, Россия). Силикагели и гели, иммобилизованные различными органическими реагентами способны концентрировать следовые количества металлов (Karnatak University Dharwad, Индия). В атомно-эмиссионной и флуоресцентной спектроскопии, где в качестве матриц используются различные грануло- и гелеобразные носители, предел обнаружения снижен на два порядка по сравнению с их растворами, что объясняется концентрированием металла на твердой поверхности, возрастанием жесткости системы и уменьшением свободного вращения лигандов и за счет этого увеличение интенсивности аналитического сигнала комплексов (University Ca' Foscari of Venice, Италия).

Приоритетным направлением является создание химических сенсорных систем с использованием сорбционных материалов с улучшенными характеристиками высокой удельной поверхностью сорбционной ёмкостью, удобство в работе, большая избирательность при определении ионов металлов, устойчивость к различным средам и возможность их регенерации.

Степень изученности проблемы. В настоящее время наиболее разработанными являются оптические, физические и др. методики определения ТТМ, однако, с развитием аналитических технологий поднимаются требования к повышению чувствительности и достоверности (валидации) определения элементов, что требует использования новых подходов, одним из которых является твердофазно-спектроскопические методы с ИМОР.

Аналитический обзор литературных данных показал, что многие работы (Mohamad A. S., Razak N.A., AbRahman I., Jerri Ferd, Kelner R., Messica A., Markelov M., Leiner M., Woefbeis O.) относятся к области электро-, термохимии и флуоресцентных методов, где в качестве носителей использованы различные полимерные материалы, силикагели, природные цеолиты, ПЭ пленки, нитрат целлюлозы, поликапроамидная, гелевая мембраны, модифицированные кремнеземы. Оптическим методам определения ТТМ с использованием ИМОР на волокнистых сорбентах уделено недостаточно внимания. Развита работа по использованию хелатообразующих сорбентов, для которых характерно наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатов, но эти сорбенты сложны в синтезе. Ю.А. Золотовым, С.Б. Савиным, Г.М. Мясоедовой и другими разработаны сорбционно-спектроскопические методики определения редкоземельных, тяжелых, благородных металлов с помощью ИМОР на твердой фазе, полученных формированием волокнистых сорбентов полиакрилонитрильного типа, наполненных гранульными ионитами. В Узбекистане получением химических сенсоров и тест-методов определения элементов занимаются

Геворгян А.М., Абдурахманов Э., (электрохимические методы), Джиянбаева Р.Х., Кабулов Б.Д., Насимов М.А., Шестерова И.П. (оптические методы). В отличие от экстракционных методов определения твердофазная спектроскопия не требует использования токсичных растворителей и обеспечивает экологическую безопасность анализа. Поэтому необходимость в разработке новых, более совершенных и современных методов определения ТТМ, усовершенствование существующих аналитических приемов и процедур, отвечающих современным требованиям, весьма важна.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ отражена в фундаментальном прикладном грантах Комитета по координации развития науки и технологий при Кабинете министров Республики Узбекистан Ф 22-7 «Синтез региоселективных органических реагентов» и А 12-53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях в разработке фотометрических и сорбционно-фотометрических методов определения экотоксикантов в объектах окружающей среды».

Целью исследования является развитие теоретических принципов иммобилизации органических реагентов на волокнистых материалах и разработка экспрессных, высокоизбирательных и высокочувствительных сорбционно-спектроскопических методик и тест-систем для определения ТТМ с использованием ИМОР.

Для достижения цели сформулированы следующие **задачи исследования**:

прогнозирование перспективных путей модификации и целенаправленный синтез новых специфичных реагентов;

оптимизация условий иммобилизации органических реагентов с сохранением их аналитических свойств и установление химизма цветных реакций комплексообразования иммобилизованных реагентов с ионами ТТМ;

установление строения и структуры аналитических форм иммобилизованных органических реагентов и выявление связи между строением ОР и их аналитическими характеристиками;

физико-химические характеристики волокнистых сорбентов и оптимизация условий их взаимодействия с новыми ОР, обладающих специфичными функционально-аналитическими группами (ФАГ): 6-метил-(пиридил-2-азо-м-аминофенол, 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол, 1-(4-антипиридилазо)-2-нафтол сульфокислота, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислый натрий, 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойная кислота, 2-гидрокси-3-нитрозо нафталальдегид и др.;

применение разработанных методик в анализе различных по природе модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, стандартных образцов природных и сточных вод, биологических объектов, промышленных материалов и др.

Объектом исследования являются различные объекты окружающей среды, биологические и промышленные материалы, а также стандартные образцы природных вод, бронз, сталей и др.

Предмет исследований – тяжелые токсичные металлы и их соединения, являющиеся экотоксикантами и загрязнителями окружающей среды.

Методы исследования. В качестве методов исследования были выбраны: оптические (сорбционно-спектроскопические, метод отражательной спектроскопии (МОС), атомно-абсорбционный); электрохимические и статистические методы вычисления полученных данных. Используются также методы элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии и квантово-химических расчетов.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

теоретически обоснована иммобилизация различных по природе реагентов, основанная на аналитических характеристиках, зависящих от строения функциональной и аналитико-активной групп;

установлен механизм и природа взаимодействия ОР, обусловленная пространственным расположением ФАГ, иммобилизованных на носителях на основе полиакрилонитрила (ПАН) и полипропилена (ПП), полученных из местного дешевого сырья;

выявлен химизм аналитических реакций и установлены функционально-аналитические группы, реагирующие с ионами ТТМ, найдено влияние их строения и природы заместителей на аналитические свойства реагентов и их комплексов с ионами исследованных металлов;

впервые проведен целенаправленный синтез новых иммобилизованных реагентов для определения ионов ТТМ.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны новые методы анализа, основанные на сорбционно-спектроскопическом определении ТТМ с использованием иммобилизованных на волокнистых материалах органических реагентов и на их основе предложены методики твердофазно-спектрофотометрического определения ионов железа, меди, свинца, ртути, кобальта, алюминия и др. металлов в объектах окружающей среды и оценены их метрологические и аналитические характеристики. Проведены их апробация и испытание при анализе различных объектов окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы, биопродукты, воздух и др.);

изготовлены чувствительные слои сенсорных датчиков на ионы ТТМ на основе ПАН- и ПП-матриц, используемые в качестве аналитической формы для твердофазно-спектроскопического и визуально-тестового их определения, позволяющие с высокой точностью установить их оптические характеристики.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что проведено математическое исследование полученных результатов на основе общепринятых критериев, подтвержденных методами добавок,

«введено-найденно» и др. на реальных образцах объектов окружающей среды и сравнением со стандартными образцами природных вод и бронз согласно ГОСТам. Обработка полученных результатов проведена с использованием методов математической статистики.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Теоретическая значимость полученных результатов исследования заключается в том, что разработаны научные принципы мобилизации ОРс новыми ФАГ, позволившими существенно повысить избирательность определения ТТМ, в частности железа (II, III), кобальта (II), ртути (II); научном обосновании и практической реализации введения в фенольное ядро исследованных реагентов электроотрицательных и электронодонорных заместителей, что позволило снизить влияние внешних факторов на результаты анализа и повысить селективность определения.

Практическая ценность работы заключается в разработке методик определения различных микроколичеств ТТМ в объектах окружающей среды с улучшенными метрологическими и аналитическими характеристиками и применении новых ИМОР к анализу различных объектов окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы, биопродукты, воздух и др.).

Внедрение результатов исследования. Сорбционно-спектроскопические методы, предложенные в данной работе, внедрены в практику анализа АО «Навоизот» (№ 03/3126 от 21.04.2015 г.) и АО «Электрохим завод» (№ 259 от 01.05.2015 г.). Результаты мониторинга сточных вод этих производственных предприятий учитываются при оптимизации технологических процессов переработки руд и шламов, при выборе методов извлечения благородных металлов из сточных вод и их очистке от ТТМ. При использовании разработанных методик с использованием иммобилизованного реагента количество сорбированных ионов металлов из сточных вод увеличивается на 95-99%, по сравнению с известным методом (80-90%), т.е. эффективность процесса очистки повышается на ~10-20%.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований обсуждались на различных Международных конференциях по аналитической химии: International Ecological Congress, Russia (Воронеж, 1995); Чугаевской конференции (Украина, 2005); «Аналитика России» (Воронеж, 2009), «Аналитик кимёнинг долзарб муоммалари» (Термиз, 2002, 2005); «Конференция по молекулярной спектроскопии» (Самарканд, 2006), «Интеграция образования науки и производства в фармации» (Ташкент, 2007), TWAS Regional Conference of Young Scientists on the topic «Recent trends in physical & biological sciences», (Bangalore, India, 2014), а также на многочисленных республиканских конференциях (2000-2014 гг.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 49 научных трудов, в том числе 8 статей в международных периодических журналах и получен патент Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 210 страницах компьютерного текста, включая 89 таблиц и 87 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объект и предмет исследования, определено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены список внедрений в практику результатов исследования и сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор по анализу работ, опубликованных по фотометрическим и спектрофотометрическим методам определения ТТМ, а также по методикам и способам иммобилизации реагентов, их применению в сорбционно-спектроскопических и визуально-тестовых методах анализа и в качестве оптических химических сенсоров. Также систематизированы данные об определении ТТМ в различных объектах с использованием иммобилизованных реагентов. Отмечено, что иммобилизация органических реагентов на волокнистых сорбентах их применение при использовании отражательной спектроскопии для определения ТТМ изучены неполно, что и предопределило выбор объектов исследования.

Для снятия спектров отражения с твердой поверхности и изучения зависимости коэффициента отражения (R), функции коэффициента отражения $F(R)$ от различных факторов использовали автоматический регистрирующий спектрофотокориметр «Пульсар» и двухлучевой регистрирующий спектрофотометр UV-ViSSPECORDM-40. Принцип действия первого прибора основан на одновременном измерении коэффициента отражения или пропускания на 24 фиксированных длинах волн в видимой области спектра (380-720 нм) за одну вспышку импульсной лампы с последующей математической обработкой результатов измерений с помощью встроенной микро-ЭВМ. В качестве источника излучения использовали импульсные лампы МФК-150 и ИСК-25.

Технические данные прибора UV-ViSSPECORDM-40. Оптическая система: двойной монохроматор в УФ области с дифракционной решеткой, равной 1302 штр/мм; фильтры 31000-25000 см^{-1} , цветное стекло WK 36 25000-195000 см^{-1} , цветное стекло GA 48 195000-14000 см^{-1} и RA67 14000-11000 см^{-1} . Источником излучения служила дейтериевая лампа D_2E , а для

УФ-области спектра галогенная лампа с напряжением 6В и мощностью 20Вт для видимой области спектра.

Сведения об используемом оборудовании и материалах, описание условий получения иммобилизованных реагентов, представленные методики экспериментарассматриваются во **второй главе**.

При получении ИМОР использовали органические соединения различных классов, а также синтезированные на кафедрах органической, общей, неорганической и аналитической химии НУУз, содержащие различные ФАГ (табл.1). Известно, что азокрасители, содержащие в своих молекулах электронодонорные (ЭД) заместители, являются наиболее чувствительными. В отличие от них, азокрасители с электроноакцепторными (ЭА) заместителями являются более избирательными аналитическими реагентами. Одновременное введение ЭД и ЭА заместителей в молекулы красителей оказывает наибольшее воздействие на цвет реагентов и образуемых ими комплексов и поэтому они перспективны по чувствительности и избирательности.

Понятие «иммобилизация» при применении к органическим реагентам в широком плане включает ограничение подвижности молекул соединений за счет их реакций с функциональными группами полимерных материалов, а в узком смысле - химические методы их закрепления.

Исследованы химико-аналитические свойства ОР, иммобилизованных на носителях на основе полиакрилонитрила и полипропилена, изготовленного из местного доступного и дешевого сырья.

Установлено, что ОР после иммобилизации на ПАН-и ПП-волокнах сохраняют свои химико-аналитические свойства. Условия образования комплексов металлов на матрице адекватны их образованию в растворе, что позволило использовать существующие аналитические реагенты и закономерности реакций, протекающих в растворе, для создания новых оптических химических сенсоров на основе ПАН-матрицы.

В качестве твердого носителя использованы полимерные сорбенты, выпускаемые в промышленности (ВИОН-АН, ВИОН-КН) и синтезированные на кафедре химии полимеров химического факультета НУУз (СМА-1, СМА-2, СМА-3, МХ-1, ПП-АН-ГМДА и др.).

Таблица 1

Органические реагенты, применяемые для иммобилизации

№ п/п	Наименование реагента	Техническое (сокращенное) название Брутто формула	Структурная формула
1.	Натриевая соль 2-(1,8-диокси-3,6-дисульфо-2-нафтилазо) бензоларсеновой кислоты	Арсеназо I (уранон, торон, Арс I) $C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_2As$ Na	
2.	3,6-бис-[(<i>o</i> -арсенофенил)азо]-4,4-ди-оксинафталин-2,7-дисульфо кислота	Арсеназо III (Арс III) $C_{22}H_{18}O_{14}N_4S_2As_2$	
3.	3,3-бис-N,N-ди(карбоксиметил)-аминометил- <i>o</i> -крезол сульфо кислота	Ксиленоловый оранжевый (КО) $C_{31}H_{32}O_{13}N_2$ S	
4.	5-(3,3'-дикарбокси-4,4'-диокси бензогидриден)-2-оксо-1,3-циклогексадиен-1-карбоновая кислота, триаммониевая соль	Хромазуrol Альберон $C_{23}H_{16}O_9N_4S_2$	
5.	5-(6-(3-карбокси-5-метил-4-оксоциклогексадиен-2,5-илиден-1)-2,6-дихлор-3-сульфобензил-3-метилсалициловая кислота, тринатриевая соль.	Алюминон $C_{22}H_{23}O_9N_3$	
6	2-нитрозо-5-метокси фенол (R_1)	$C_7H_7NO_3$	

Продолжение табл. 1

7.	Метилтимоловый синий	Метилтимоловый синий (МТС) $C_{37}H_{43}O_{13}Na_2S$	
8.	N-метиланабазин-6-азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфокислота	МАК $C_{21}H_{22}O_7S_2N_4$	
9.	6-метил-(пиридил-2-азо-м-аминофенол	ПААФ $C_{13}H_{13}ON_3$	
10.	1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол	ПАДЭАФ $C_{17}H_{21}ON_3$	
11.	1-(4-антипиридилазо)-2-нафтол сульфокислота	ААН-S $C_{23}H_{17}O_5N_4Na$	
12.	1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфоислый натрий	ПАР-соль $C_{15}H_9O_7N_3Na_2$	
13.	3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота (R_2)	$C_{11}H_7NO_4$	
14.	2-гидрокси-3-нитрозо нафталальдегид	$C_{11}H_7NO_3$	

Некоторые характеристики полимерных носителей приведены в таблице 2.

Волокнистые сорбенты, обладающие хорошими кинетическими и ионообменными характеристиками, представляют собой тонкие материалы, устойчивые к агрессивным средам и механическим воздействиям,

проявляющие лучшую способность к набуханию. Они также используются при концентрировании компонентов с целью последующего их определения инструментальными методами или отделения мешающих катионов и анионов.

Таблица 2

Некоторые характеристические данные полимерных носителей

Название волокна	Иммобилизованный реагент	Модифицированные группы	Цвет волокна	Цвет волокна после иммобилизации
СМА 1	Арсеназо I (Арс I) Арсеназо III (Арс III) Алюминон Метилтимоловый синий	Гексаметилен-диамин (ГМДА)	Бежевый	Розовый Светло-фиолетовый Розовый Светло-фиолетовый
СМА 2	Метилтимоловый синий (МТС) Хромазуrol (Хз)	Гидроксиламин серноокислый (ГА)	Бежевый	Светло-фиолетовый Розовый
ВИОН-АН-1	Арс I Арс III	Аминогруппы и амидиновые группы	Бежевый	Розовый Светло-фиолетовый
МХ-1	Арс III	Первичная и третичная NH ₂ -группы, амидиновая и карбоксильная группы	Светло-желтый	Розовый
СМА-3	КО	Этилендиамин	Оранжевый	Светло-коричневый

Основные преимущества синтезированных волокнистых материалов: высокая удельная поверхность, которая примерно на 2 порядка выше, чем у гранульных сорбентов и 5-6 раз, чем у полимеров пористой структуры; диаметр частиц сорбентов на 1-2 порядка меньше среднего размера частиц гранульных сорбентов.

В третьей главе приведены и обсуждаются основные результаты исследования аналитических свойств ОР группы Арсеназо, трифенилметанового ряда, а также реагентов, синтезированных на кафедре, иммобилизованных на ПАН- и ПП- матрицы; результаты экспериментальных исследований по выбору оптимальных условий их иммобилизации.

С целью установления оптимальных условий иммобилизации в каждой системе (более 30 систем) «ОР-носитель» иммобилизацию изучали методом построения кривых зависимости интенсивности коэффициента отражения (рис.1-3) от времени контакта, температуры, кислотности среды,

концентрации реагента и др. факторов. Обобщенные данные по оптимизации условий иммобилизации приведены в таблице 3.

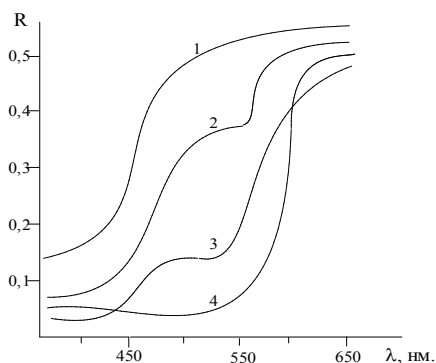


Рис. 1. Спектры отражения диска сорбента до (1) и после (2) выдерживания в растворе КО, (3), (4) – спектры отражения диска ИМКО с Cu и Pb.

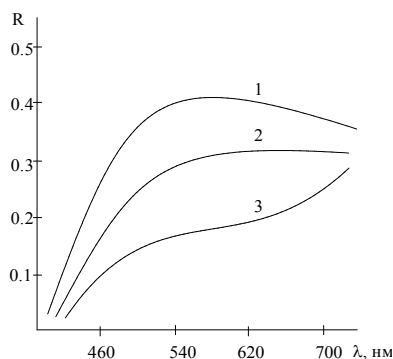


Рис. 2. Спектры отражения диска волокна МХ-1-ГМДА до (1), после (2) иммобилизации Арс III 3- спектры отражения комплекса с Fe(II) при pH=2,5. (C Fe = 1,0·10⁻⁴)

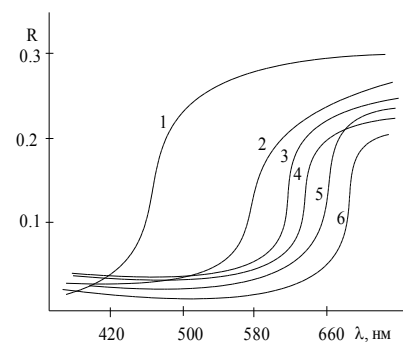
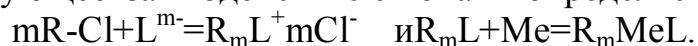


Рис. 3. Спектры отражения диска сорбента ВИОН-АН-1 до (1) и после (2) выдерживания в растворе Арс III, 3, 4, 5, 6- спектры отражения комплексов с Cu, Ni, Co, Fe соответственно

Из таблицы 3 видно, что реагенты группы Арсеназо и трифенилметанового ряда, а также реагенты, синтезированные на кафедре, иммобилизуются на носитель в течение от 5 до 10 минут, их максимальная концентрация на сорбенте составляет от 1,0·10⁻⁵ до 1,0·10⁻³ моль, что соответствует их СОЕ и ДОЕ.

При выборе способа получения аналитического сигнала на поверхности носителя пользовались способом, предполагающим предварительное концентрирование органического реагента и последующее его комплексообразующее взаимодействие с ионами определяемого металла:



Иммобилизация органических реагентов на твердых носителях происходит за счет химического взаимодействия их функциональных групп с таковыми полимеров. Причем, в зависимости от природы используемых компонентов в синтезе иммобилизованного реагента необходим и важен сугубо индивидуальный подход, т.к. природа и характер их образования значительно отличаются друг от друга.

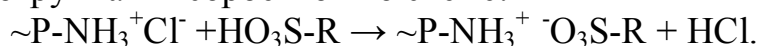
Таблица 3

Результаты оптимизации условий иммобилизации органических реагентов на различных по природе носителях

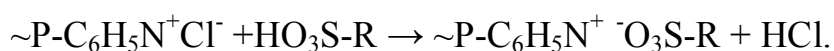
Система реагент-носитель	Концентрация реагента в растворе, М	Время иммобилизации, мин.	рН среды	Содержание иммобилизованного реагента, М
АрсI-МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,0 \cdot 10^{-5}$
АрсIII-МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,2 \cdot 10^{-5}$
АрсIII-ВИОН-АН1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,5 \cdot 10^{-5}$
КО-ВИОН-АН1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	7	4-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
КО-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	7	5-7	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Алм-ППАК-ГМДА	$9,0 \cdot 10^{-4}$	7	5-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Алм-СМА 1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8	6-7	$5,8 \cdot 10^{-5}$
ХЗ- ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-5}$	7	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ХЗ-СМА 2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8	6-7	$7,9 \cdot 10^{-5}$
МТС-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5	5-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ССК-ВИОН-АН1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	9	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
МАК-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ПААФ-СМА-2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ААНС- ВИОН-АН1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$8,2 \cdot 10^{-4}$
ААНС-2,6- СМА-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$5,0 \cdot 10^{-4}$
КК -ВИОН-АН-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$8,6 \cdot 10^{-5}$
БФС- СМА 2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	6	5-6	$0,6 \cdot 10^{-5}$
ПАДЭАФ- МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$8,0 \cdot 10^{-5}$
ПААФ-МХ-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	6-7	$9,4 \cdot 10^{-5}$
СМА-1 – ПАР-соль	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$

При изучении механизма иммобилизации исходили из предположения, что закрепление реагентов на носителях происходит за счет взаимодействия между функциональными группами ОР и сорбента. Так, наличие в молекулах Арсеназо, КО, ХЗ, МТС, ССК сульфогрупп, вероятно, обуславливает возможность их иммобилизации на носителе за счет ионного обмена. Закрепление же алюминона может происходить за счет взаимодействия хлорформы сорбента и солеобразующей группы одного из бензольных колец реагента. На иммобилизацию ОР по предполагаемой схеме указывают и данные ИК-спектроскопии.

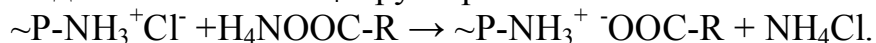
При иммобилизации Арс. I и Арс. III на МХ-1 и СМА-1, МАК и ПАР-соли, а также хромазуrolа на ПП-АК-ГМДА очевидно, что сульфогруппы изученных реагентов вступают в реакцию с ионизированными аминогруппами сорбентов по схеме:



В случае же иммобилизации Арс. I и Арс. III, КО и ССК на волокно ВИОН-АН-1 в основном взаимодействует ионизированный пиридиновый фрагмент сорбента с сульфогруппой изученных реагентов:



При иммобилизации АЛМ на ПП-АК-ГМДА процесс осуществляется за счет одной из $-\text{COONH}_4$ групп реагента:



На протекание реакций по предполагаемым схемам указывают обнаруженные значения смещения полос поглощений в ИК-спектрах иммобилизованных систем, соответствующих ФАГ сорбентов и нанесенных реагентов, участвующих в этих реакциях, а также результаты меркуриметрического титрования хлорид-ионов.

Сравнение спектров исходных и иммобилизованных реагентов показало, что ФАГ, ответственные за комплексообразование в иммобилизованных и нативных реагентах аналогичны, что указывает на сохранность их структуры также и в иммобилизованном состоянии.

Смещение полос на сорбентах, характерных для гидроксо-, amino- и амидиновых групп ($\Delta\nu$ колеблется от $60\text{-}200\text{ см}^{-1}$), позволяет сделать вывод, что происходит смешанный тип взаимодействия, кроме ионной связи также происходит образование сильных межмолекулярных водородных связей между реагентом и носителем.

Квантово-химическими методами MNDO, AM1 и PM3 исследована возможность предсказания предпочтительной координации комплексообразования ионов металлов с ИМОП. При этом, расчетные данные адекватны результатам химического и ИК-спектроскопического исследований.

Сопоставление ИК-спектров некоторых комплексов и органических реагентов показало, что в спектре комплексов появляются полосы в диапазоне $650\text{-}480\text{ см}^{-1}$, отсутствующие в ИК-спектрах реагентов, отнесенные к колебаниям, ответственным за валентные связи $-\text{O}-\text{Me}$.

Найдены оптимальные условия комплексообразования ИМОП с ионами ТТМ. Изучено влияние кислотности, температуры других факторов на комплексообразование органических реагентов группы Арсеназо и трифенилметанового ряда, а также реагентов, синтезированных на кафедре, с ионами металлов: железа, свинца, меди, алюминия, ртути, кадмия, хрома(III), кобальта и никеля (табл.4).

В четвертой главе приводятся результаты по комплексообразованию ионов ТТМ с ИМОП в твердой фазе, найдены их оптимальные условия, сравнены свойства выбранных ИМОП в растворе и в иммобилизованном состоянии.

Сравнены аналитические и метрологические параметры комплексообразования в растворе и на твердых носителях (табл. 5-6). Полученные экспериментальные данные показывают, что реакции комплексообразования отличаются достаточной контрастностью ($\Delta\lambda$).

Таблица 4

Оптимальные значения рН комплексообразования

Природа комплекса	λ_{\max} MeR, нм	λ_{\max} HR, нм	$\Delta\lambda$	Оптимальное значение рН среды
Pb-ИМ-АрсIII	660	580	80	3,0-4,0
Al-ИМ-хромазуrol	570	520	50	4,0-5,5
Al-ИМ-алюминон	530	470	40	2,8-4,5
Fe-ИМ-S-Sal	520	-		2,0-4,0
Cu-ИМ-Арс.III	660	580	80	2,0-3,5
Fe-ИМ-Арс.III	660	580	80	2,5-3,5
Cr-ИМ-Арс.III	665	580	80	2,5-4,0
Ni-ИМ-Арс.III	665	580	85	2,5-4,0
Cu-ИМ-Арс.I	580	520	60	2,0-3,5
Fe-ИМ-Арс.I	590	525	65	2,0-3,5
Co-ИМ-Арс.I	580	520	60	2,6-4,2
Ni-ИМ-Арс.I	580	535	65	2,8-4,5

Отмечено улучшение метрологических параметров и аналитических характеристик методик с использованием ИМОП по сравнению с аналогичными реакциями, проводимыми в обычном фотометрическом варианте.

Из табл.5-6 видно, что происходит смещение оптимального рН среды на 1-3 единицы в кислую область, что способствует увеличению избирательности определения металлов. Увеличение избирательности при использовании ИМОП объясняется тем, что при комплексообразовании на твердой фазе более высокие требования к конфигурации и устойчивости полученных комплексов, образуемых различными ионами.

Были проведены эксперименты по установлению возможности определения исследованных ионов металлов из различных объемов природы растворов в динамических условиях (табл.7-8), согласно результатам которых видно, что при определении ионов металлов из различных объемов полученные аналитические сигналы достаточно приемлемые и надёжные. На основе полученных результатов, можно сделать вывод, что возможно концентрирование ионов металлов и при этом, коэффициент концентрирования составляет более 90 %.

При использовании ИМОП по сравнению с обычным фотометрическим вариантом при определении ТТМ наблюдается увеличение прочности образуемых комплексов (сдвиг рН в более кислую область), смещение интервала определяемых концентраций на порядок для большинства из исследованных иммобилизованных органических реагентов.

На основе полученных результатов предложены методы количественного определения ТТМ в статических и динамических условиях.

Таблица 5

Сравнительная характеристика некоторых аналитических параметров комплексов железа и меди с некоторыми органическими реагентами в растворе и на носителе

Реагент	Me	Me:реагент		$\lambda_{\max}, \text{нм}$				E		pH_{\max}	
		Раст- вор	Носи- тель	Реагента		Комплекса		В растворе	Носитель	Раствор	Носитель
				Раствор	Носитель	Раствор	Носитель				
Алюминон	Cu	1:1	1:1	430	430	535	535	12400	12400	3,8	3,8
Хромазурол	Fe	1:2	1:1	430	430	545	545	59300	59300	5,8	5,8
Ксиленоловый оранжевый	Fe	1:1 ($\text{pH}<3$)	1:2 ($\text{pH}>4,5$)	435	435	555 580-	555 580-	21100	21100	3,3-3,5	3,3-3,5
МТС	Cu	1:1	1:1	435	435	590	590	19000	19000	3,5	3,5

Таблица 6

Свойства комплексов свинца, ртути и хрома с некоторыми реагентами в растворе и на носителе

Реагент	Me:реагент		$\lambda_{\max}, \text{нм}$				e		pH_{\max}	
	раствор	носитель	реагента		комплекса		В растворе	носитель	раствор	носитель
			раствор	носитель	раствор	носитель				
Pb-ИМАрс.Ш	1:1	1:1	430	430	535	535	12400	12400	4-5	3-5
Pb- ИМКО- -ВИОН-АН-1	1:2	1:1	430	430	540-580	580	59300	59300	4,5-5,5	4-5
Pb- ИМКО-СМА1	1:1	1:1	430	440	540-580	590	54300	54200	4-5	3-5
Hg-ИМААН-S -СМА-1	1:2	1:2	460	460	620	650-680	49100	51100	3,3-3,5	3,3-3,5
Hg-ПАДЭАФ СМА- 1	1:1	1:1	520	520	640	630	19000	19000	4-5	3-4
Hg-ИМПААФ- -СМА-1	1:1	1:1	540	540	620	620	6800	6890	3-4	3-4
Cr- ИМ-Арс.Ш	1:1	1:1	540	540	640	650	64000	62000	4-6	3-6
Cr-ИММТС	1:1	1:1	540	590	660	670	43820	40000	3-5	3-4

Таблица 7

Результаты определения металлов с помощью ИМОП из различных объемов ($C_{Me} = 10,0$ мкг)

$V_1, \text{см}^3$	ИМХЗ - Fe			ИМКО- Hg		
	F(ΔR)	Найдено, мкг	Коэф. концен.	F(ΔR)	Найдено, мкг	Коэф. концен.
25	5,704	10,05	100,5	15,120	9,98	99,8
50	5,700	10,25	102,5	15,125	9,95	99,5
100	5,794	10,02	100,2	15,405	9,97	99,7
200	5,794	10,22	102,2	15,405	9,97	99,7
250	5,886	9,95	99,5	15,681	9,75	97,5
500	6,187	9,55	95,5	18,321	9,25	92,5

Таблица 8

Результаты определения некоторых металлов ИМ-Арс. III из различных объемов ($C_{Me} = 3,0$ мкг)

$V_1, \text{с м}^3$	Железа			Кобальта			Никеля		
	F(ΔR)	Найдено, мкг	Коэф. концен	F(ΔR)	Найдено, мкг	Коэф. концен	F(ΔR)	Найдено, мкг	Коэф. концен
50	1,078	3,02	100,6	3,44	3,01	100,3	3,52	2,99	99,67
100	1,032	2,94	98,67	3,52	2,99	99,67	3,95	2,98	99,33
200	1,054	2,96	98,8	3,40	3,00	100,0	4,05	2,96	98,67
250	1,078	2,98	99,33	3,40	3,00	100,0	4,05	2,94	98,00
500	1,040	2,96	98,8	3,50	2,99	99,67	4,05	2,94	98,00
1000	1,055	2,90	96,6	3,60	2,96	98,67	3,69	2,90	96,67

Найдены интервалы пропорциональной зависимости между значением функции F(R) Гуревича-Кубелки-Мунка и концентрацией металлов. При этом, функцию Гуревича-Кубелки-Мунка рассчитывали по уравнению $F(R) = (1-R)^2 / 2R$.

Обработка данных количественного определения металлов показывает, что проведенные измерения и предложенные методики в динамических условиях обладают большей чувствительностью и воспроизводимостью по сравнению с результатами, полученными в статических условиях (табл.9).

При изучении возможности многократного использования носителей для прогнозирования применимости сорбентов проводили процесс сорбция-десорбция. Он включал стадии: 1) регенерации; 2) иммобилизации при оптимальных условиях для каждого реагента; 3) пропускание через ИМОП раствора исследуемого металла. Полученные значения коэффициентов отражения и разностей оптических плотностей до и после регенерации с носителей для различных циклов хорошо воспроизводятся.

Установлено, что носители, изготовленные из ИМ-Арс I и ИМ-Арс III, повторно после регенерации можно использовать до 12-15 раз, а ИМ-КО, ИМ-АЛМ, ИМ-ХЗ и ИМ-ССК-и синтезированных реагентов до 10 раз.

Таблица 9

Метрологические характеристики разработанных методик определения ряда металлов с помощью ИМОП

Реагент	Металл	Интервал определяемых концентраций металла, мкг/мл		Коэффициент концентрирования	Нижний предел определяемых концентраций, мкг/мл
		Статика 10 ²	Динамика 10 ²		
ИМ-Арс.I	Cu	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,016
	Fe	2,24-44,80	1,12-84,00	100	0,080
ИМ-Арс.III	Fe	2,24-8,40	1,40-84,00	100	0,014
	Pb	8,24-41,40	4,14-41,40	100	0,013
	Co	5,06-88,40	1,18-100,13	100	0,010
	Ni	9,40-88,10	1,17-99,00	100	0,011
	Cu	3,18-53,30	1,64-95,25	100	0,016
	Cr	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,018
ИМ-КО	Pb	6,21-62,10	3,11-99,36	90	0,033
	Ni	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,026
	Cu	5,04-39,69	5,04-39,69	95	0,023

Для количественного определения ТТМ в реальных объектах: водах, почвах, растениях, рудах, пищевых продуктах, промышленных материалах и природных объектах прежде всего необходимо установить какие посторонние компоненты могут оказывать мешающее влияние на аналитический сигнал исследованных металлов и соответственно точность их определения. Для этого были составлены модельные бинарные, тройные и более сложные смеси ТТМ с посторонними мешающими металлами (табл.10-11), предельно допустимые концентрации которых не оказывают существенного мешающего влияния на определяемые металлы.

Как известно, ТТМ относятся к наиболее опасным представителям экотоксикантов и характеризуются высокой персистентностью (длительной сохранностью в неизменном виде) и способностью хорошо накапливаться в растениях и почве.

На основании проведённых исследований по сорбционно-спектроскопическому определению ионов меди, алюминия, свинца, железа и др. металлов в индивидуальных растворах, а также результатов, полученных при изучении влияния посторонних мешающих катионов, можно заключить, что определение исследованных металлов в модельных смесях вполне возможно с целью последующего их применения в анализе реальных природных объектов и промышленных материалов.

Аналитическому применению разработанных сорбционно-фотометрических методик в различных природных объектах посвящена пятая глава.

Таблица 10

Результаты сорбционно-фотометрического определения меди с ИМКО в сложных модельных смесях (P=0,95; n=5)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Cu, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+ Co(10,0);	10,01±0,35	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	0,94±0,09	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+ Fe(4,0);	1,96±0,18	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	2,04±0,21	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+ Fe(13,0)+Cr(10,0);	1,04±0,12	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	4,88±0,68	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30);	3,12±0,63	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+ +Al (10,0)+ Ni (10,0).	9,82±0,13	0,25	0,14

Таблица 11

Результаты определения различных металлов в сложных модельных смесях (P=0,95, n=5)

Природа металла	Иммобилизованный реагент	Номер смеси	Введено металла, мкг	Найдено металла, мкг	S	S _r
Al	ИМ ХЗ	1	10,0	9,81±0,56	0,23	0,023
		2	10,0	10,06±0,53	0,21	0,021
Al	ИМ АЛМ	1	10,0	9,82±0,40	0,24	0,025
		2	10,0	10,2±0,45	0,28	0,028
Pb	ИМКО	1	4,0	3,96± 0,22	0,19	0,050
		2	4,0	4,08 ±0,12	0,12	0,030
Cu	ИМКО	1	4,0	4,06± 0,17	0,29	0,073
		2	4,0	4,10 ±0,12	0,12	0,029
Fe	ИмАрсIII	1	4,0	4,18 ±0,20	0,16	0,040
		2	4,0	4,18±0,20	0,21	0,050

Поскольку питьевая вода и источники водоснабжения, а также руды и минералы характеризуются различными составами, широкими диапазонами концентраций элементов, находящихся в различных образцах вод, $n \cdot 10^2$ мг/дм³ (Ca²⁺, Na⁺) $n \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ (Ag⁺, Tl⁺, Be²⁺, Hg²⁺, Cr⁶⁺, Pb²⁺ и др.) и

ниже;разнообразием форм их нахождения, непостоянством их составов, то для определения изученных металлов в реальных объектахпрежде всего необходимо располагать данными о количественных соотношениях и взаимовлияниях посторонних мешающих элементов, присутствующих в них, поскольку от этих факторов во многом зависят, надёжность, правильность и воспроизводимость разработанных методик и полученных результатов. О качественной и количественной характеристике вод судили по данным ГОСТов на питьевую воду и водоисточники. Некоторые результаты о содержании компонентов в питьевойводе приведены в таблицах 12-16.

Таблица12

**Результаты определения железа в образцах вод
(V=100 см³; P=0,95; n=5)**

Номера образцов вод	ИМОП	Введено железа,мкг	Найдено железа,мкг	Sr·10 ²	Найдено контрольным методом, мкг
Водопр-водная 1	ИМАрс.І	-	1,65±0,05	1,0	1,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
2.	ИМАрс.ІІІ	-	2,76±0,39	3,0	2,40
3.	ИМАрс.ІІІ	-	2,19±0,14	2,6	2,20
		3,00	5,06±0,35	2,8	
4.	ИМССК	-	2,70±0,39	1,0	2,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
Сточная 1.	ИМАрс.І	-	2,90±0,40	2,8	2,87
		3,00	5,24±0,17	3,2	
2.	ИМАрс.ІІІ	-	2,87±0,35	2,8	2,90
		3,00	5,24±0,17	3,2	
3.	ИМССК	-	2,33±0,20	2,5	2,20
		4,00	6,40±0,42	2,3	

Как видно из таблиц результаты, полученные фотометрическим методом, уступают методу отражательной спектроскопии с использованием ИМОП.

Таблица 13

Результаты проверки методики определения железа ИМПАР и ИМХЗв образцах вод (P=0,95;n=5)

ИМОП	Образцы воды	Введено железа, мг/л	Найдено железа, мг/л	Sr	Найдено железа, мг/л *
ИМПАР	Речная	10,0	9,82	0,025	9,92
ИМПАР	Сточная	10,0	10,01	0,028	9,89
ИМПАР	Водопроводная	10,0	10,40	0,036	10,10
ИМХЗ	Р. Ахангаран	1,00	1,02	0,08	1,1
ИМХЗ	Р. Чирчик	3,20	3,27	0,15	3,25
ИМХЗ	Водопроводная	2,52	2,56	0,06	2,60

Примечание: *-атомно-абсорбционным методом.

Таблица 14

Конкурентоспособность разработанной методики определения алюминия с помощью ИМОР в объектах окружающей среды

Объект исследования	Найдено алюминия, мкг/л		S _r
	Разработанным методом	Атомно-абсорбционным методом	
Сточные воды			
Чирчик	1,11±0,12	1,16	0,01
Алмалык	2,35±0,10	2,50	0,04
Зарафшан	2,66±0,17	2,30	0,06
Продукты питания			
Молоко	10,24 ±0,12	10,2	0,10
Картофель	10,1±0,16	9,9	0,09

Таблица 15

Результаты определения ртути(II) в сточных водах с помощью иммобилизованными ААНС-2,6 и ПАДЭАФ

Объект анализа	Найдено ртути, мкг/л		n	S	S _r
	Разработанным методом	Контрольным методом*			
Салар	5,71±0,03	5,5	5	0,03	0,005
Анхор	10,84±0,03	10,8	4	0,02	0,002
Чирчик	5,92±0,09	6,0	4	0,06	0,010
Сточные воды	21,0±0,04	22,2	5	0,04	0,011

Примечание: *-атомно-абсорбционный метод.

Правильность и воспроизводимость результатов, полученных по разработанным методикам, подтверждены методом добавок на реальных образцах природных вод и исследованием ГОСТИрованных стандартных образцов природных вод и бронз(табл.17,18).

Разработанные методики определения ТГМ были применены к анализу стандартных образцов природных вод («сухая вода»), изготовленных в центральной лаборатории «Экогидрохимгео» Комитета по геологии и охране недр Республики Казахстан - единственного поставщика оригинальных сухих образцов, моделирующих ионный состав основных типов природных, питьевых и минеральных вод. Сухие образцы содержат макроколичества металлов: натрия, калия, кальция и магния, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов, нитратов, а также микроколичества Cu, Mo, Re, U, Pb, Mn, Se, Zn, Co, Cr, Ni, Cd, Fe и Al.

Таблица 16

**Результаты определения меди в образцах вод
(100 см³; P=0,95; n=5)**

Номера образцов вод	Реагент	Введено меди, мкг	Найдено меди, мкг	Sr	Найдено меди контрольным методом, мкг		
1	2	3	4	5	6		
Водопродная 1	ИМАрс. III	-	0,95±0,01	0,090	1,00		
		2,00	3,12±0,21	0,14			
2	ИМАрс. III	-	1,64±0,12	0,13	1,68		
		4,00	5,71±0,20	0,11			
3	ИМКО	-	2,78±0,04	0,01	2,82		
4	ИМКО	-	0,148±0,08	0,9	0,15		
Сточная 1	ИМАрс. I	-	2,71± 0,01	0,07	2,6		
		2,00	4,84±0,16	0,11			
		-	2,90±0,09	0,06	2,9		
		3,00	5,90±0,06	0,04			
		4	ИММТС	-	2,74± 0,02	0,08	2, 70
		2,00	4,84±0,16	0,11			
		3,00	5,92±0,07	0,05			
		4,00	6,90±0,09	0,06			
5	ИМКО	-	3,97±0,07	0,05	3,9		
Речная 1	ИМАрс. I	-	1,11±0,12	0,01	1,16		
		2	ИМКО	-	2,35±0,10	0,04	2,50
		3	ИМАрс. III	-	2,66±0,17	0,06	2,30

Таблица 17

**Результаты определения различных металлов в образцах вод
разработанными методами и сравнением с паспортными данными**

Образец воды	Ион металла	Реагент	Найдено металла, мг/дм ³ (x±Δx)	Sr	Содержание металла по паспорту, мг/дм ³
ОСО 178-89	Cu	ИМАрс. I	0,196±0,01	0,012	0,20
СО-19	Cu	ИМАрс. III	0,105±0,01	0,027	0,11
СО-19	Pb	ИМАрс. III	0,080±0,01	0,064	0,09
СО-19	Cu	ИМАрс. III	1,190±0,02	0,014	1,22
СО-19	Pb	ИМКО	0,288±0,02	0,023	0,30
ГСО 6514-92	Fe	ИМАрс. III	0,285±0,02	0,009	0,29
ГСО 6517-92	Cu	ИМКО	0,098±0,02	0,066	0,11
ГСО 6517-92	Pb	ИМАрс. III	0,075±0,02	0,068	0,08
ГСО 6518-92	Co	ИМАрс. III	0,11±0,01	0,010	0,13
ГСО 6518-92	Ni	ИМАрс. III	0,100±0,01	0,027	0,11
ГСО 6519-92	Cu	ИМКО	1,206±0,03	0,011	1,23
ГСО 6519-92	Pb	ИМАрс. III	0,282±0,02	0,035	0,30
ГСО 7200-92	Cu	ИМАрс. III	0,168±0,04	0,067	0,19
ГСО 7148-95	Fe	ИМАрс. III	0,97±0,01	0,006	0,98
ГСО 7148-95	Al	ИММТС	0,48±0,02	0,023	0,50

Как видно, результаты для всех определяемых содержаний металлов в анализируемых пробах в достаточной степени воспроизводятся по сравнению с данными, имеющимися в паспортах изученных образцов вод.

Таблица 18

**Результаты определения железа и свинца в стандартных образцах бронз
(P=0,95)**

Анализируемый материал	Определяемый металл	Найдено Me, %	n	Sr	Найдено Me контрольным методом, %
А 371-2	Fe	0,400	5	0,031	0,390
		0,392	5	0,030	0,420
		0,395	5	0,032	0,400
М 116-5	Pb	0,0170	8	0,023	0,0180
		0,018	8	0,021	0,0178
		0,018	8	0,023	0,0182
М 88-1	Pb	0,0138	8	0,022	0,0140
		0,0139	8	0,020	0,0165
		0,0140	8	0,021	0,0142
М169-1	Fe	0,0128	6	0,058	0,0130
		0,0132	6	0,050	0,0120
№197-1	Fe	0,0118	6	0,039	0,0120
№ 149	Zn	4,41	3	0,048	4,46
ЛС-95	Zn	38,52	3	0,012	38,50

Из таблиц 17-18 видно, что разработанные методики определения ТТМ с помощью ИМОП отличаются высокой избирательностью и воспроизводимостью с Sr, не превышающим 0,058, что указывает на метрологически обоснованную рекомендацию предлагаемых методик для анализа вод и промышленных материалов.

В заключение для оценки разработанных сорбционно-спектроскопических методик определения ТТМ сравнены некоторые метрологические характеристики и аналитические параметры с таковыми, обнаруженными другими независимыми и широко применяемыми аналитическими методами. Установлено, что разработанные сорбционно-спектроскопические методики по многим эксплуатационным, аналитическим параметрам и другим характеристикам не уступают известным и широко применяемым в аналитической химии методикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показаны преимущества использования волокнистых сорбентов с иммобилизованными ОР для определения ионов ТТМ при анализе объектов окружающей среды по сравнению с гранульным и порошкообразным состоянием. Обоснована необходимость поиска новых

иммобилизованных реагентов для определения ионов металлов из различных объектов.

2. Разработаны новые методы анализа в аналитической химии, основанные на сорбционно-спектроскопическом определении ТТМ в различных объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных на волокнистых материалах органических реагентов различной природы с целью улучшения метрологических параметров, эксплуатационных и аналитических характеристик.

3. Систематически исследованы физико-химические и аналитические свойства иммобилизованных реагентов на основе реагентов Арсеназо и трифенилметановых, а также реагентов, синтезированных на кафедре органической химии НУУз, сорбированных на волокне «нитрон» и определены оптимальные условия иммобилизации новых реагентов на полимерных носителях с сохранением их специфичных аналитических свойств.

4. Получены данные ИК-спектроскопии для изученных иммобилизованных реагентов, исследуемой группы волокнистых сорбентов и их комплексов с ионами металлов. Доказано, что в комплексообразовании ионов ТТМ с иммобилизованными реагентами участвуют те же ФАГ, как и в нативных.

5. Результаты исследований взаимодействия реагентов группы Арсеназо и трифенилметанового ряда, а также реагентов синтезированных на кафедре неорганической и аналитической химии химфака НУУз, иммобилизованных в матрицу на основе полиакрилонитрильного и полипропиленового волокон с ионами тяжелых токсичных металлов показало, что иммобилизация реагентов происходит за счет ионного обмена, а также образования сильных межмолекулярных водородных связей между носителем и реагентом.

6. Использование расчетных квантово-химических методов MNDO, PM3 и AM1 дало возможность априорного предсказания структуры различных реагентов, обладающих некоторыми необходимыми аналитическими параметрами (чувствительность, избирательность, контрастность реакции и условия её проведения). Исследование зависимости спектральных характеристик комплексов от способа координирования металла функциональной группой реагента, квантовохимическая оценка тенденций изменения спектров при варьировании аналитико-активных групп с последующим определением возможных путей модификации реагентов, обеспечивающих наиболее благоприятный с точки зрения избирательности или контрастности реакций показала перспективность и преимущества новой группы аналитических органических реагентов производных нитрозоафтолов по сравнению с их аналогом. На основе проведенных исследований осуществлен целенаправленный синтез новых органических реагентов на основе анабазиновых и пиридиновых реагентов, а также нитрозоафтолов, цветные реакции которых отличаются повышенными

контрастностью и избирательностью, малой зависимостью свойств образующихся комплексных соединений от условий проведения реакции и в связи с этим высокой воспроизводимостью, что позволило провести иммобилизацию полученных реагентов на волокнистых сорбентах полиакрилонитрильного типа, модифицированных различными анионообменными группами.

7. На основании сопоставления оптимальных условий иммобилизации, сорбции, степени извлечения ионов металлов, коэффициентов распределения, сорбционной ёмкости волокнистых сорбентов; данных по избирательности аналитического действия по отношению к ионам кадмия, ртути, меди и железа в присутствии сопутствующих элементов; возможности количественной десорбции малыми объемами минеральных кислот и доступности исходных продуктов синтеза показана перспективность практического применения синтезированных реагентов и волокнистых сорбентов. Иммобилизованные реагенты количественно извлекают ионы металлов в течение 20-30 мин. при температуре 20-25⁰С в диапазоне рН 3-7 (R=90-99%). Исследование химизма аналитических реакций и установление функционально-аналитических групп реагентов, реагирующих с ионами ТТМ; влияния строения и природы заместителей на аналитические свойства реагентов и их комплексов с ионами исследованных металлов показало, что комплексообразование на носителе и в растворе происходит за счет одних и тех же функционально-аналитических групп, на что указывают данные ИК-спектроскопии.

8. Разработан комплекс методик твердофазно-спектроскопического определения ТТМ в природных объектах и образцах сточных вод, а также новый эффективный метод сорбционно-спектроскопического определения микроколичеств ионов кобальта, меди, никеля, железа и ртути в питьевой и природной водах с использованием иммобилизованных органических реагентов. Данный метод позволяет определить указанные элементы в сточной и природной водах на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}\%$, снижая предел их обнаружения и устраняя влияние сопутствующих компонентов. Правильность методик подтверждены методом «введено-найдено» при анализе реальных объектов, сопоставлением со стандартными образцами согласно ГОСТами сравнением с данными, полученными атомно-абсорбционным методом.

9. Предлагаемые методики апробированы на реальных объектах и внедрены в лаборатории «Навоиазот», «Электрохимзавод», Комитета по охране природы Самаркандской области, СЭС Ташкентской области и г. Бекабада, отдела радиопрепаратов ИЯФ АН РУз и др.

**SCIENTIFIC COUNCIL on AWARD of SCIENTIFIC DEGREE of
DOCTOR of SCIENCES 16.07.2013 . K.01.02.at NATIONAL UNIVERSITY of
UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

SMANOVA ZULAYXO ASANALIEVNA

**IMMOBILIZED ORGANICAL REAGENTS AND THEIR ANALYTICAL
POSSIBILITIES AT DETERMINATION OF HEAVY TOXICAL METALS**

**02.00.02 – Analytical chemistry
(chemical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent -2015

The subject of doctoral dissertation is registered the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 30.09.2014/B2014.5.K57.

Doctoral dissertation is carried out at National university of Uzbekistan.

The full text of doctoral dissertation is placed on the web page of the Scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences 16.07.2013. K.01.02. at the National university of Uzbekistan to the address: 100174, Tashkent, University sh.4, NUUZ, chemical faculty. ik-kimyo.nuu.uz

Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is placed on the web page www.tuit.uz and on the web page of the Information-educational portal "ZIYONET" to the address www.ziyonet.uz

Official opponents:	Abdurakhmanov Ergashbay doctor of chemical sciences, professor Shabilalov Azadjon Akhmedovich doctor of chemical sciences, professor Babaev Bakhrom Nurullayevich doctor of chemical sciences
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of Uzbekistan

Defense will take place on «__» _____ 2014 at _____ at the meeting of scientific council 16.07.2013.K.01.02. at National university of Uzbekistan. (Address: 100172, Tashkent, 108, 4, University str. Ph.: (99871) 246-07-88, 227-12-24; fax: (99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: polyphenol-10@yandex.ru).

Doctoral dissertation can be reviewed at the Information-resource centre of the National university of Uzbekistan (registration № 01). Address: 100174, Tashkent, University sh.4, NUUZ, tel.: (99871) 246-67-71.

Abstract of dissertation was sent out on «__» _____ 2015 year
(mailing report № _____ on _____ 2015 year)

X.I. Akbarov
Chairman of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences; doctor of chemical sciences, professor

B.A. Muhamedgaliev
Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences; doctor of chemical sciences, professor

A.M. Nasimov
Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences; doctor of chemical sciences, professor

(annotation of doctoral dissertation)

Topicality and demand of the subject of dissertation. Development of science and intensification of all branches of national economy have resulted to antropogenic influence on the environment and ecological equilibrium. According to the data of regional evaluation of stable toxic compounds in the countries of the European Council the highest concentrations of Pb, Cd and Hg in the environment have been noted (Pb-31,02; Cd-54, Hg-36 ton/year). Content of heavy metals in objects of environment in some other countries: Pb-10%, Cd-21%, Hg-58%. Short analysis of the situation in terms of these three toxic metals has shown the level of antropogenic throwings of heavy toxic metals (HTM). The biggest part of HTM finding with throwings released to the atmosphere thrown out on soil and in waters of the country being the source of the release and then they accumulate in neighbouring countries. At present day demands produced to metrological and analytical characteristics of elaborated methods constantly have increased and by this reason problem of elaboration of new methods of HTM determination is very actual. Existing problems can be decided by introduction in analytical practice of HTM determination new specific organic reagents. In this aspect in protection of object of environment determination of precise concentrations of HTM by different physical, chemical and physico-chemical methods has required special actuality and necessity. For practical realization such tasks at chemical analysis it is necessary perfection of present and elaboration of new modern methods of monitoring of toxicants in the HTM.

Claiming of elaboration of sorption-spectroscopical methods is stimulated by necessity to dispose by rapid and precise information about metals composition used in industrial activity and which have presented serious danger from the point of view of their biological activity and toxic properties in result of their accumulation in environment. Claiming also is stimulated by necessity of control of content of explosive-dangerous impurities in air of working zones of industrial apartments; by monitoring of environment and perfection of technological processes. Necessity by determination of toxic degree of breathing by personal air, carrying out of large amount of probes of complex natural composition (waters mediums, oils and biological liquids) on content in them toxic components? diagnostics of different diseases; preparates using in clinical and medico-biological needs, in aim of personal safety is one of important demands of modern analytical chemistry.

For realization of theoretical preconditions and practical confirmation of analytical determination of toxicants indicated in law of «About state sanitary control» from 03.07.1992 year and Decisions of Cabinet Minister of Republic of Uzbekistan from 09.12.1992 year «About protection of environment», from 27.05.2013 year «About orders of elaboration and correlation of projects of ecological normatives», from 21.01.2014 year «About program of actions by protection of environment of Republic of Uzbekistan» it is necessary to elaborate new hybrid methods with immobilization of different complex-forming reagents on polymeric bases and matrixes differing by high metrological characteristics and

operational parameters. The most perspective way of their detection –purposeful synthesis and immobilization of organical reagents on fibrous bearers on the base of local raw materials for control of purity and quality of materials, monitoring of objects of environment sorbents with immobilized on them organical reagents (OR) can be obtained in laboratories of any degree of equipment; they are cheap, selective to sorbed ions, have allowed on 2-3 times to increase sensibleness of methods of determination and also they have enough sorption capacity.

Conformity of research to priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan. The dissertation is carried out according to priority directions of development of science and technology: STP-12 –«New technologies of obtain organic, inorganic, polymer and other natural materials»; F-7– «Chemistry, theoretic bases of chemical technology, nanotechnology».

Review of international scientific researches on the dissertation theme. Scientific investigations by elaboration of sorption-spectroscopical methods of analysis with using IMOR on the different by nature matrixes have been carried out in world scientific centres of USA (University of Wisconsin - Green Bay, Madison); German (Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut), Italy (University Ca'Foscari of Venice), India (Karnatak University Dharwad) and in Russia (Moscow state university, GeoHI after name Vernadsky).

Special structure silicagels as bearers has allowed to achieve more uniform distribution of organic reagents on their surface what has promoted to decreasing of error at spectroscopical and visual determinations of metals ions and improvement of results of reproduction (University of Wisconsin - Green Bay, USA); fibrous sorbents filled by ion-changers were used special attention is devoted to investigation of physico-chemical methods (Moscow state university, GeoHI after name Vernadsky, Russia). In atom-emissive and fluorescence spectroscopies where different granule and gel- shaped bearers are used the limit of determination is decreased in two times in comparison with their solutions what can be explain by metals concentration on the solid surface; increasing of hardness of system and also increasing of intensity of analytical signal of complexes (University Ca'Foscari of Venice, Italy).

Analysis of scientific-technical literature has shown that in contrast to different sorbents values of polymeric fibrous materials are their high specific surface adsorption capability, comfort in work, high selectivity at determination ions of different metals, stability to different mediums and possibility of their regeneration.

Degree of study of the problem. At present time such methods as optical, physical, chemical and others are the most elaborated methods of HTM determination but with development of analytical technologies demands to increasing of selectivity and trustworthiness of elements determination also have increased what has demanded using of new approaches one of which is solid phase-spectroscopical methods with using IMOR.

Analytical review of literature data has shown that many works (Mohamad A. S., Razak N.A., AbRahman I., Jerri Ferd, Kelner R., Messica A., Markelov M., Leiner M., Woefbeis O.) are attributed to using electro-, thermochemical and fluorescence methods where different polymeric materials, silica gels, natural zeolites, films from polyethylene, polyacrylamide, membrane modified by silica are used as bearers. Optical methods of HTM determination with using of IMOR on the fibrous sorbents sufficient attention is devoted. Works by using chelate-forming sorbents were developed. For them presence in polymeric matrix of chemically – active groups able to interact with ions of metals in solutions with formation of chelates is characteristic. But these sorbents can be obtained during complex syntheses.

By Y.A. Zolotov, S.B. Savin, G.M. Myasedov were elaborated sorption-spectroscopical methods of determination of alkali- earth, heavy, noble metals with using immobilized organic reagent on the solid phase obtained by forming of fibrous sorbents of polyacrylonitril type filled by granular cationites. In Uzbekistan such sciences as A.M. Gevorgyan, I. Abdurakhmanov (electrochemical methods), R.H. Djiyanbaeva, B.D. Kabulov, M.A. Nasimov, J.P. Shesterova, Turabov N.T. (optical methods) have determined ions of different methods by using chemical sensors and test-methods. In contrast to extraction methods the metals of solid phase spectroscopy don't demand of using of toxic solvents and also has provided an ecological safety of analyses. By this reason necessity in elaboration of new, more perfect and modern methods of HTM determination, improvement of existing analytical methods and procedures, answering to modern demands is very important

Connection of dissertational research with the plans of scientific-research works is reflected in following project: Fundamental grant of Committee by coordination of science and technologies development of at Cabinet of ministers RUz F-22-7, «Synthesis of regioselective organic reagents».

Purpose of research is construction of scientific bases of immobilization of OR on the fibrous materials; elaboration of express, high-sensitive sorption-spectroscopical methods and test-systems of HTM determination with using of IMOR; elaboration on the base of these methods some general approach to prognosis of properties and composition of specific analytical groups in organic reagents immobilized on different types of bearers; synthesis of new organic reagents with given properties on the base of our theoretical prognosis and introduction of them in practice of analysis of different analytical and ecological laboratories.

To achieve these purposes the following **tasks of research** were resolved:

optimization of immobilization conditions of organic reagents with preservation of their analytical properties; determination of mechanism of coloured reactions of complex-formation of IMOR with ions of HTM;

determination of connection between structure of OR and their analytical characteristics; prognosis of some perspective ways of their modification and directed synthesis of new specific reagents on the base of nitrozonaphthols;

physico-chemical characteristics of fibrous bearers and optimization of conditions of their interaction with new ORs possessing of specific functional analytical groups (FAG): 6-methyl-pyridil-2-azo-aminophenol; 1-(5-methyl -2-pyridilazo)-5-diethylaminophenol; 1-(4-antipyridilazo)-2-naphthol sulphoacid; 1-(2-pyridilazo)-2-oxynaphthalin-6-sulphoacid sodium; 3-hydroxy-4-nitrozo-2-naphthoic acid; 2-hydroxy-3-nitrozo naphthaldehyde and others;

determination of influence of different factors and parameters on value of the analytical signal; using of elaborated methods in analysis of different by nature model binary, triple and more complex mixtures, biological objects, industrial materials;

comparison of obtained results with results obtained by existing methods of determination of the investigated metals in solution.

Object of research are standard samples of natural waters, steels, bronzers.

Subject of research – is heavy toxic metals and their compounds which are an ecotoxicants and pollutants of environment.

Methods of research. Investigations methods such as optical sorbtion-spectroskopolical, methods of reflection spectroscopy, atom-absorbntional, electrochemical and statistical methods of calculation of obtained data were used in this work. Also element analysis; IR; PMR-spektroskopies and quanto-chemical calculations have been used.

Scientific novelty of dissertational research consists in the following:

immobilization of different by nature reagents for prognosis and prediction of optimal construction of some OR based on quantum-chemical value of changing of analytical characteristics in dependence on structure of the functional and analytical-active groups has been theoretically based and practically has been realized;

chemico-analytical properties of OR immobilized on bearers on the base of polyacrylonitrile (PAN) and polypropylene (PP) for apriory prediction of structure of different OR and elaboration on their base an optical chemical sensors on the base PAN and PP-matrixes having some necessary analytical parameters.

Practical results of investigation are in the following: methods of solidphase- spectroskopolical determination of Fe, Cu, Pb, Hg, Co, Al and some others metals in objects of environment were elaborated and their metrological and analytical characteristics were valued. Their approbation and tests at analysis of different objects (natural water, sewages, soils, bioproducts, air) have been carried out.

Complex of methods of the solidphase-spectroskopolical and visually-testing determination of HTM was elaborated.

Sensible layers of sensors on the ions of HTM on the base PAN and PP – matrixes were prepared. They have been used as analytical forms for solidphase-spectrophotometrical and visually-testing determination of investigated metals allowing to determine with high precision their optical characteristics.

Reliability of the obtained results is based on mathematical investigation of obtained results on the base of general criterions confirmed by methods of additions; «introduced-determined» on the real objects of environment and also by comparison with GOST ing standart samples of narural waters and bronzes. Treatment of obtained results has been carried out with using of methods of mathematical statistics.

Theoretical and practical value of results of research:

Theoretical importance of the obtained results of this investigation has concluded in construction of scientific bases of immobilization of OR on the fibrous materials and exposure of perspectivity of using OR with new groups for immobilization allowing to increased of selectivity of HTM determination in particular Fe(II,III), Co(II),Hg(II) by introduction in phenolic coil of some reagents electronegative and electronodonal substituors what has allowed to decrease influence of outer factors on the results of analysis and to increase selectivity of determinations.

Practical value of this work has concluded in elaboration of methods of determination of different microquantities of HTM in objects of the invironment with improving metrological and analytical characteristics; using of new IMOR for analysis of different objects of the environment (natural waters,sewages,soils,bioproducts,air).

Realization of results of research.Sorbtion-spektroskopicalmethod elaborated in this work have been introduced in practics of analysis joint stock company «Navoiazot» and some other industrial enterprises (№ 03/3126, 21.04.2015). Results of monitoring ofsevage of these industrial enterprises were take into account at optimization of technological processes by processing of ores and shlams, at choosing of methods of extraction of noble metals from sewages and their purification from HTM (№ 259,01.05.2015).

Approbation of work. The obtained results have been discussed at various international conferences on analytical chemistry: International Ecological Cogress. Russia (Voronezh, 1995); Chugaevskoy Conference (Ukraine, 2005); «Analysis of Russia» (Voronezh, 2009); «Actual problems of analitical chemistry» (Termiz, 2002 and 2005.); «The Conference on molecular spectroscopy» (Samarkand, 2006), «Integration of ecience education and production in fharmacy» (Tashkent, 2007), TWAS Regional Conference of young scientists on the topic «Recent trends in fysical and biological sciences» (Bangalore, India), as well as numerous national conferences (2000-2014.).

Publication of results. It was published on a dissertation theme 49 proceedings, including 8 scientific articles in the international journals.

Structure and volume of dissertation. The dissertation consists from introduction, six chapters, conclusions, references and appendix; contains 210 pages of the text, 87 figures and 89 tables.

MAIN CONTENTS OF DISSERTATION

In introduction the urgency and demand of the theme of dissertation is proved, the purpose and problems and also object and an subjects of research are formulated, conformity of research to priority directions of development of science and technologies in the Republic of Uzbekistan is stated, scientific novelty and practical results of research are stated, reliability of obtained results is proved, the theoretical and practical importance of obtained results is revealed, the list of introductions of research results in practice and data on published works and dissertation structure are given.

In the first chapter– literature review analysis of works published on photometrical and spectrophotometrical determination of HTM; methods and ways of immobilization of OR, using of IMOR in sorption-spectroscopical and visual-test methods and optical chemical sensors is presented and also data about determination of HTM in different objects with using IMOR are systemized.

It is noted that works by immobilization of organic reagents on fiber sorbents which then are used for HTM determination are investigated insufficient and by this reason it is predetermined choice of objects of this investigation. For registering of reflection spectrums from solid surface and investigation of dependence of the reflection coefficient (R), the function of the reflection coefficient $F(R)$ from different factors automatical registering spectrophotometer «Pulsar» and also two-beam registering spectrophotometer UV-SPECORD M-40 were used. Principle of action of the first device is based on the simultaneous measurement of the reflection coefficient on 24 fixing length of wave in visible range of spectrum (380-720 nm) during one flash of impulsing lamp with following mathematical treatment of measurings results with using micro-EVM. Impulsing lamps MΦK5-150 and UCK-25 were used as source of radiation.

Technical data of device UV-Vis SPECORD M-40: optical system-double monochromator in UF range with diffraction lattice equaled 1302 shtr/m; filters 31000-25000 sm^{-1} ; coloured glass WK 3625000-195000 m^{-1} ; coloured glass GA 48, 195000-14000 sm^{-1} and RA 67 14000-11000 sm^{-1} Source of radiation – lamp Δ_2E and for UF-range of spectrum –halogenic lamp with tension 0,6 V and power 20 V for visible range of spectrum.

In the second chapter data about using equipment and materials are presented; conditions of IMOR obtain are described; methods of carrying out experiments also are presented.

IMOR organic reagents of different classes and also compounds containing different FAG (table 1) were synthesised on department of organical chemistry; inorganic and analytical chemistry of NUUZ. It is known that azo-dyes containing in their molecules electron-donor (ED) substituters are the most sensitive. Azo-dyes with electron-acceptor (EA) substituters are more election analytical reagents. Simultaneous introduction of ED and EA substituters in dyes molecules has caused the most influence on colour of reagents and complexes which they formed and by this reason such reagent are perspective by such parameters as selectivity and sensibility.

In the third chapter base results of investigation of analytical properties of OR of group Arsenazo, threphenylmethanic row and also reagents synthesised on the department of analytical and inorganic chemistry of NUUZ immobilized on PAN-and PP-matrixes and also results of experimental investigations by choice the optimal conditions of OR immobilization are presented and discussed.

Conception «immobilization» conformably to OR has included restriction of mobility of their molecules owing to their reactions with functional groups of polymeric materials.

Chemico-analytical properties of OR immobilized on bearers on the base PAN and PP obtained from local, accessible and cheap raw-materials were investigated. It was determined that OR after immobilization on fibers have preserved their chemico-analytical properties. Conditions of formation of metals complexes on matrixes are the same to their formation in solution that can allowed to use existing analytical reagents and regularities of reactions carrying out in solution for elaboration of new optical chemical sensors on the base of PAN-matrix. Some characteristics of polymeric bearers are presented in table 2.

Polymeric sorbents turn out by industry (VION-AN; VION –KN) and sorbent obtained on the department of polymers of chemical faculty of NNUZ (SMA-1, SMA-2, SMA-2, SMA-3, MH-1, PP-AN-GMDA) were used as solid bearers.

The basic advantage of synthesised fiber materials is that their specific surface on two orders is higher in comparison with granulated sorbents and in 5-6 times than in polymers with porous structure. Particle diameter of fiber sorbents on 1-2 orders is smaller of middle diameter of particles of granulated sorbents.

Optimization of immobilization conditions of organical reagents. With aim of determination of optimal conditions of immobilization in each system OR-bearer immobilization was investigated by method of construction curves of dependence on intensity of the reflection coefficient from contact time, temperature, acidity of medium, reagent concentration and some other parameters.

Table 1

**Some physico-chemical and analytical characteristics of organical reagents
using for immobilization**

No	Name of reagent	Technical name Brutto formular	Structural formular
1.	Soddiium salt of 2-(1,8-dioxy-3,6-disulpho-2- naphtilazo) benzolarcenic acid	Arsenazo I (uranon, toron, Ars. I) C ₁₆ H ₁₁ O ₁₁ N ₂ S ₂ AsNa	
2.	3,6-Bic-[(o-arsenophenyl)azo]- 4,4-di-oxynaphthalyn-2,7- disulfoacid	ArsenazoIII (Apc III) C ₂₂ H ₁₈ O ₁₄ N ₄ S ₂ As ₂	
3.	3,3-Bic-N,N- di(carboxymethyl)- aminoethyl- o-crezol sulphoacid	Ksilenic orange (KO) C ₃₁ H ₃₂ O ₁₃ N ₂ S	
4.	5-(3,3'-Dicarboxy-4,4'- dioxibenzohidryliden)-2-oxo- 1,3-cyclohexadien-1- carbonicacid, threeammoniumsalt	Hromazurol, Alberon C ₂₃ H ₁₆ O ₉ N ₄ S ₂	
5.	5-(6-(3-Carboxy-5-methy-4- oxocyclohexadien-2,5-iliden- 1)-2,6-dichlor-3-sulphobenzyl/- 3-methylsalicilicacid, thesesodiamsalt-	Aluminon C ₂₂ H ₂₃ O ₉ N ₃	
6.	2-Nitrozo-5-methoxy phenol (R ₁)	C ₇ H ₇ NO ₃	
7.	Methyltimolic dark blue	MTDB C ₃₇ H ₄₃ O ₁₃ Na ₂ S	
8.	N-methylanabazin-6-azo-1,8- aminonaphthol-4,8-disulphoacid	MAA C ₂₁ H ₂₂ O ₇ S ₂ N ₄	
9.	6-methyl-(pyridil-2-azo-m- aminophenol	PAAPh C ₁₃ H ₁₃ ON ₃	
10.	1-(5-methyl-2-pyridilazo)-5- diethylaminophenol	PADEPh C ₁₇ H ₂₁ ON ₃	

11.	1-(4-antypiridilazo)-2-naphthol sulpho acid	AAN-S $C_{23}H_{17}O_5N_4Na$	
12.	1-(2-Pyridilazo)-2-oxinaphthaline-6-sulphoacid sodium	PAOS-salt $C_{15}H_9O_7N_3Na_2$	
13.	3 - Hydroxy - 4 - nitroso- 2 - naphthol (R ₂)	$C_{11}H_7NO_4$	
14.	2 - Hydroxy - 3 - nitrozonaphthaldehyde	$C_{11}H_7NO_3$	

Table 2

Some characteristics of polymeric bearers

Name of fiber	Immobilized reagent	Modified groups	Coloure of fiber	Coloure of fiber after immobilization
CMA 1	Arsenazo -1 Arsenazo -III AlyminonMethylti molicedarkblue	Hexametylendi amine (HMDA)	Beige	Pink Light -violet Pink Light -violet
CMA 2	Methyltimolic dark blue Hromazurol	Hidroxyamine sulphoacide	Beige	Light -violet Pink
ВНОН- АН-1	Arsenazo -1 Arsenazo -III	Amino-and Amidinal groups	Beige	Pink Light -violet
MX-1	Arsenazo -III	Primary NH ₂ - groups; Amidine and carboxylic groups	Light- yellow	Pink
CMA-3	Ksilenic orange	Etilendiamine	Orange	Light-braun

It is shown from table 3 that reagents of Arsenazo group, threephenylmethanic row and also reagents synthesised on departament of chemical faculty of NUUZ have immobilized on bearers during from 5 to 10 minuts ;have maximal concentration on sorbents from $1,0 \times 10^{-5}$ to $1,0 \times 10^{-3}$ moles what corresponded to their statical exchanging capacity (SEC) and dynamical exchanging capacity (DEC).

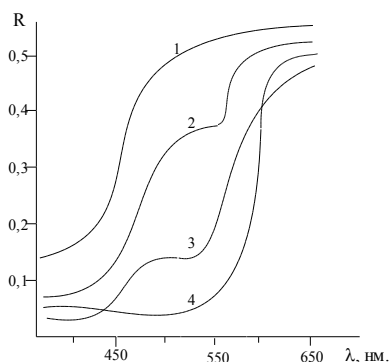


Fig.1. Reflection spectrums and sorbent disk before (1) and after (2) enduration in solution of KO, reflection spectrums of disk IMKO with Cu (3) and Pb (4)

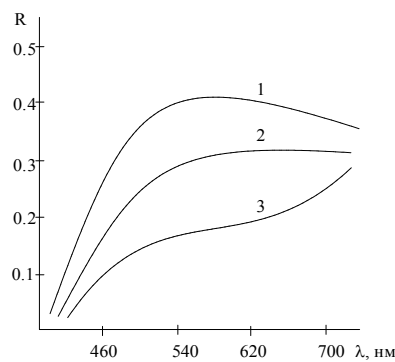


Fig.2. Reflection spectrums of sorbent MH-1-GMDA before (1) and after (2) enduration in solution of ArsIII; reflection spectrum of complex with Fe (3) at pH =2,5 ($C_{Fe} = 1,0 \times 10^{-4} M$)

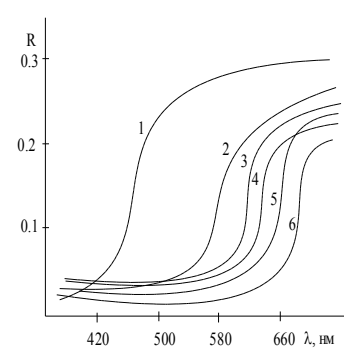
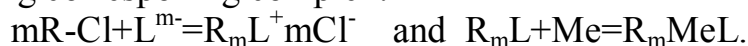


Fig.3. Reflection spectrums of disk VION-AN-1 before (1) and after (2) enduration in solution of ArsIII ; reflection spectrums of complex with Cu (3); Ni (4); Co(5) and Fe(6)

Theory of action of immobilized organical reagents. For obtain of analytical signal on the surface of bearer it was used method of preliminary concentration of organical reagent and following it's interaction with ions of determined metal with forming corresponding complex:

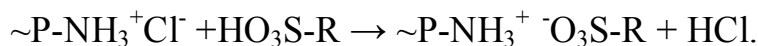


Immobilization of ORs on the solid bearers has carried out owing to chemical interaction their functional groups with bearer (polymer).

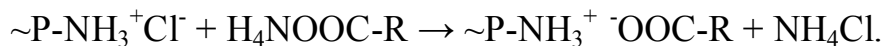
At investigation of immobilization mechanism the supposition was proposed that attaching of reagent on bearer has carried out owing to interaction between functional groups of OR and sorbent. For example presence in molecules of Arsenazo, KO, HZ, MTDB, SSK sulphogroups has caused possibility their immobilization on bearers owing to ionic changing. Attaching of ALM molecules can be carried out owing to interaction of chlorine – from of sorbent with salts – forming group of one benzol' coil of reagent. Immobilization of ORs by such schemes was proved by data of IR-spectroscopy.

Generalized data about optimization of immobilization conditions are presented in table 3.

At immobilization Ars.I and Ars.III on bearers MH-1 and SMA-1; MMA, PAOS-salt and HZ on bearer PP-AK-GMDA it is obvious that sulpho-groups of these reagent have interacted with ionized amino – groups of sorbents according to scheme:



At immobilization of Ars I and Ars III, KO and SSK on the VION-AN-1 process of attaching of their molecules carried out owing to one their of several $-COONH_4$ groups:



Placements of absorption regions in IR-spectrums of immobilized systems corresponding to FAG of sorbents and immobilized reagents and also results of mercurymetrical titration of chloride-ions have proved carrying out of reactions complex-formation by proposed schemes. Comparison of IR-spectrums of initial and immobilized ORs has shown that FAG responsible for complex – formation in

initial and immobilized reagents are analogical what has indicated on the preservation of their structure also in immobilized state. Placements of regions in IR-spectrums of sorbents for hydroxyl-, amino- and amidinic groups ($\Delta x=60-200\text{sm}^{-1}$) have allowed to make conclusion that mixed type of interaction has carried out: formation of ionic bonds is accompanied by formation of strong intermolecular hydrogen bonds between ORs and bearers.

By quantum chemical methods such as MNDO, AM1 and PM3 an ability of prediction preferable coordination of metals ions with immobilized OR was investigated. At this calculated data are dequite to results of chemical and IR-spectroscopical investigations.

Comparision of IR-spectrums of complexes and organical reagents has shown that in IR-spectrums of complexes bands in diapazone $650-480\text{ sm}^{-1}$ have appeared which were absence in IR-spectrums of reagents which were attributed to vibrations of the valent bond $-\text{O}-\text{Me}$.

Table 3

Optimisation of immobilization conditions of organical reagents

System Reagent-bearer	Reagent concentration in solution, M	Time of immobiliza- tion, min.	pH of medium	Concentration of immobilized OR, M
АрсI-MX-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,0 \cdot 10^{-5}$
АрсIII-MX-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,2 \cdot 10^{-5}$
АрсIII-ВИОН-АН1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,5 \cdot 10^{-5}$
КО-ВИОН-АН1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	7	4-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
КО-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	7	5-7	$8,0 \cdot 10^{-5}$
АЛМ-ППАК-МДА	$9,0 \cdot 10^{-4}$	7	5-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$
АЛМ-СМА 1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8	6-7	$5,8 \cdot 10^{-5}$
ХЗ- ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-5}$	7	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ХЗ-СМА 2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	8	6-7	$7,9 \cdot 10^{-5}$
МТС-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5	5-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ССК-ВИОН-АН1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	9	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
МАК-СМА-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ПААФ-СМА-2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ППАК-ГМДА	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$1,0 \cdot 10^{-4}$
ААНС- ВИОН-Н1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$8,2 \cdot 10^{-4}$
ААНС-2,6- СМА-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$5,0 \cdot 10^{-4}$
КК -ВИОН-АН-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5	5-6	$8,6 \cdot 10^{-5}$
БФС- СМА 2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	6	5-6	$0,6 \cdot 10^{-5}$
ПАДЭАФ- МХ-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$8,0 \cdot 10^{-5}$
ПААФ-МХ-1	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	6-7	$9,4 \cdot 10^{-5}$
СМА-1 – ПАР-salt	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	6-7	$1,0 \cdot 10^{-4}$

In the fourth chapter results of complex-formation of HTM cations with IMOR in solid phase are presented; the optimal conditions of this process were determined; properties of some ORs in solution and in immobilized state are compared.

Optimal conditions of complex – formation of IMOR with ions of HTM were determined. Influence of acidity of medium, temperature and other factors on the complex-formation of reagents of group Arsenazo, threephenylmethanraw raw and also reagents synthesised on the chemical faculty with ions of such metals as Fe, Pb, Cu, Al, Hg, Cd, Cr(III), Co and Ni has been investigated (table 4).

Table 4

Optimal values of pH at complex-formation

Nature of complex	λ_{\max} MeR, nm	λ_{\max} HR, nm	Дл	Optimal value of pH
Pb-ИМ-Арс.ІІІ	660	580	80	3,0-4,0
Al-ИМ-хромазуrol	570	520	50	4,0-5,5
Al-ИМ-алюминон	530	470	40	2,8-4,5
Fe-ИМ-S-Sal	520	-		2,0-4,0
Cu-ИМ-Арс.ІІІ	660	580	80	2,0-3,5
Fe-ИМ-Арс.ІІІ	660	580	80	2,5-3,5
Cr-ИМ-Арс.ІІІ	665	580	80	2,5-4,0
Ni-ИМ-Арс.ІІІ	665	580	85	2,5-4,0
Cu-ИМ-Арс.І	580	520	60	2,0-3,5
Fe-ИМ-Арс.І	590	525	65	2,0-3,5
Co-ИМ-Арс.І	580	520	60	2,6-4,2
Ni-ИМ-Арс.І	580	535	65	2,8-4,5

Comparison of analytical characteristics and metrological parameters of complex formation in solution and also on the solid beares was carried out (table 5).

Experiments were carried by determination of possibility of determination ions of some metals from different volumes in dynamical conditions (tables 8,9). From these tables it is shown that at determination of metals ions from different volumes the obtained analytical signals were enough admissible and reliable. On the base of obtained data the conclusion can be done that concentrating is possible and at this the coefficient of concentrating was equaled more than 90%.

At using of IMOR in comparasion with usual photometrical method at determination of HTM the increasing of strenge of forming complexes was observed (displacement of pH in more acid range).

Table 5

Comparison characteristics of some analytical parameters of complexes of iron and copper cations with some organical reagents in solution and on bearer

Reagent	Me	Me:reagent		λ_{Max}, nm				E		pH_{Max}	
		Solution	Bearer	Reagent		Complex		In solution	On bearer	Solution	Bearer
				Solution	Bearer	Solution	Bearer				
Aljminon	Cu	1:1	1:1	430	430	535	535	12400	12400	3,8	3,8
Khromazurol	Fe	1:2	1:1	430	430	545	545	59300	59300	5,8	5,8
Ksilenoloic orange	Fe	1:1 (pH<3)	1:2 (pH>4,5)	435	435	555-580	555-580	21100	21100	3,3-3,5	3,3-3,5
Methytimolic blue	Cu	1:1	1:1	435	435	590	590	19000	19000	3,5	3,5

Table 6

Properties of cations Pb,Hg(II) and Cr with some reagents in solution and on bearer

Reagent	Me:Reagent		λ_{Max}, nm				E		pH_{Max}	
	Solution	Bearer	Complex		In solution		On bearer	Solution	Bearer	Solution
			Solution	Bearer	Solution	Bearer				
Pb-IMA Ars.III-MXI	1:1	1:1					12400	12400	4-5	3-5
Pb-3MKOVION-AN-1	1:2	1:1	430	430	540-580	580	59300	59300	4,5-5,5	4-5
Pb- IMKO SMA-1	1:1	1:1	430	440	540-580	590	54300	54200	4-5	3-5
Hg-IMAANS SMA-1	1:2	1:2	460	460	620	650-680	49100	51100	3,3-3,5	3,3-3,5
Hg-IMPADEPh	1:1	1:1	520	520	640	630	19000	19000	4-5	3-4
Hg-PAAPh SMA-1	1:1	1:1	540	540	620	620	6800	6890	3-4	3-4
Cr-IM Ars.III	1:1	1:1	540	540	640	650	64000	62000	4-6	3-6
Cr-IMMTDB	1:1	1:1	540	590	660	670	43820	40000	3-5	3-4

Table 7**Results of metals determination by immobilized organical reagents from different volimes ($C_{Me} = 10,0$ mkg)**

V, sm^3	IMX3 - Fe			IMXO- Hg		
	F(ΔR)	Determined, mkg	Coeffitient of concentrating	F(ΔR)	Determi ned, mkg	Coefficient of concentrating
25	5,704	10,05	100,5	15,120	9,98	99,8
50	5,700	10,25	102,5	15,125	9,95	99,5
100	5,794	10,02	100,2	15,405	9,97	99,7
200	5,794	10,22	102,2	15,405	9,97	99,7
250	5,886	9,95	99,5	15,681	9,75	97,5
500	6,187	9,55	95,5	18,321	9,25	92,5

Table 8**Results of determination of cations of some metals by IM-Ars III from different volumes ($C_{Me} = 3,0$ mkg)**

V_1, sm^3	Ferrum			Cobalt			Nikel		
	F(ΔR)	Dete rmi- ned, mkg	Coeffi cient	F(ΔR)	Dete rmi- ned, mkg	Coeffi cient	F(ΔR)	Deter- mined, mkg	Coeffi- cient
50	1,078	3,02	100,6	3,44	3,01	100,3	3,52	2,99	99,67
100	1,032	2,94	98,67	3,52	2,99	99,67	3,95	2,98	99,33
200	1,054	2,96	98,8	3,40	3,00	100,0	4,05	2,96	98,67
250	1,078	2,98	99,33	3,40	3,00	100,0	4,05	2,94	98,00
500	1,040	2,96	98,8	3,50	2,99	99,67	4,05	2,94	98,00
1000	1,055	2,90	96,6	3,60	2,96	98,67	3,69	2,90	96,67

On the base of obtained results new methods of quantitative determination of HTM in statical and dynamical conditions were proposed. Intervals of proportional dependence between values of function F(R) Gurevich –Kubelki:-Munk and concentration were calculated by equation: $F(R) = (1-R)^2 / 2R$.

Treatment of obtained data of quantitative determination of metals has shown that carrying out determinations by proposed methods in dynamical conditions is characterised by high sensibility and reproduction in comparasion with results obtained in statical conditions. At investigasion of possibility of repeated using of bearers for prognosis of application of sorbents process sorbtion –desorbtion has been carried out. This process has following stages: 1) regeneration; 2) immobilization at optimal conditions for every reagent; 3) passing

through IMOR of solution of determined metal. Obtained values of the reflection coefficients and difference of the optical densities before and after regeneration of bearers for different cycles are reproduced in good degree.

Table 9

Metrological characteristics of elaborated method of determination of some metals by IMOR

Reagent	Metal	Interval of the determined concentrations of metals, mkg/ml		Coefficient of concentration	Low limit of the determined concentrations, mkg/ml
		Statics 10 ²	Dinamics 10 ²		
IM-Ars.I	Cu	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,016
	Fe	2,24-44,80	1,12-84,00	100	0,080
IM-Ars.III	Fe	2,24-8,40	1,40-84,00	100	0,014
	Pb	8,24-41,40	4,14-41,40	100	0,013
	Co	5,06-88,40	1,18-100,13	100	0,010
	Ni	9,40-88,10	1,17-99,00	100	0,011
	Cu	3,18-53,30	1,64-95,25	100	0,016
	Cr	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,018
IM-KO	Pb	6,21-62,10	3,11-99,36	80	0,033
	Ni	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,026
	Cu	5,04-39,69	5,04-39,69	85	0,023

Table 10

Results of sorbtion –photometrical determination of copper by IMKO in complex model mixtures (P=0,95; n=5)

Composition of analysed mixture, mkg	Determined Cu, mkg ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+ Co(10,0);	10,01±0,3 5	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	0,94±0,09	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+ Fe(4,0);	1,96±0,18	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	2,04±0,21	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+ Fe(13,0)+Cr(10,0);	1,04±0,12	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	4,88±0,68	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+ +Fe(30);	3,12±0,63	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+ +Al (10,0)+ Ni (10,0).	9,82±0,13	0,25	0,14

It was determined that disks obtained from IM-ArsI and IM-Ars III can be used repeatedly after regeneration to 12-15 times and from IM-CO, IM-AGM, IM-XZ, IM-CCK and also synthesised-to 10 times.

For quantitative determination of HTM in real objects: water, soil, plants, ore, food products it was necessary to determine some outside components which can render preventing influence on the AS of investigated metals and correspondingly on the precision of their determination. For this model double, triple and more complex mixtures of HTM with outside preventing metals in such mixtures were investigated and obtained results are presented in tables 11-12.

Table 11

Results of determination of different metals in complex model mixtures
(P=0,95, n=5)

Nature of metal	Immobilized reagent	Number of mixture	Introduced of metal, mkg	Determined of metal, mkg	S	Sr
Al	IM HZ	1	10,0	9,81±0,56	0,23	0,023
		2	10,0	10,06±0,53	0,21	0,021
Al	IM AGM	1	10,0	9,82±0,40	0,24	0,025
		2	10,0	10,2±0,45	0,28	0,028
Pb	IMKO	1	4,0	3,96± 0,22	0,19	0,050
		2	4,0	4,08 ±0,12	0,12	0,030
Cu	IMKO	1	4,0	4,06± 0,17	0,29	0,073
		2	4,0	4,10 ±0,12	0,12	0,029
Fe	IMARS	1	4,0	4,18 ±0,20	0,16	0,040
		2	4,0	4,18±0,20	0,21	0,050

Table 12

Results of copper determination in water samples
(V=100 sm³; P=0,95; n=5)

Number of water sample	Reagent	Introduced Cu, mkg	Determined of Cu, mkg	Sr · 10 ²	Determined by control method, mkg
Water-piped 1	IMArs.I	-	1,65±0,05	1,0	1,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
2.	IMArs.III	-	2,76±0,39	3,0	2,40
3.	IM Ars.III	-	2,19±0,14	2,6	2,20
		3,00	5,06±0,35	2,8	
4.	IMSSK	-	2,70±0,39	1,0	2,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
Sevege 1.	IMArs.I	-	2,90±0,40	2,8	2,87
		3,00	5,24±0,17	3,2	
2.	IMArs.III	-	2,87±0,35	2,8	2,90
		3,00	5,24±0,17	3,2	
3.	IMSSK	-	2,33±0,20	2,5	2,20
		4,00	6,40±0,42	2,3	

It is known that HTM are attributed to toxicants and they are characterized by high persistence (long safety in unchanging conditions) and by ability to accumulate in plants and soil.

Table 13

Results of iron determination by IMPAR and IMX3 in water samples by control method(n=5, P=0,95)

IMOR	Water samples	Introduced of Fe, mg/ml	Determined of Fe, mg/ml	Sr	Determined Fe, mg/ml
IMPAOS-salt	RIVER	10,0	9,82	0,025	9,92
IMPAOS-salt	SAVAGE	10,0	10,01	0,028	9,89
IMPAOS-salt	Waterpiped	10,0	10,40	0,036	10,10
IMHZ	River-Ahangaran	1,00	1,02	0,08	1,1
IMHZ	River-Chirchik	3,20	3,27	0,15	3,25
IMHZ	Water-piped	2,52	2,56	0,06	2,60
IMHZ	River-Kara – kamish	2,00	1,9	0,18	2,12

Comment: *-by atom-absorbtion method

On the base of carrying out investigations by sorbtion – spectrometrical determination of copper, aluminium, iron and other metals in individual solutions and results obtained at investigation of influence of outside preventing cations it is possible to conclude that determination of investigated metals in model mixtures is possible and correspondently elaborated methods can be used for analysis of real natural objects and industrial materials.

Analytical application of elaborated sorbtion-photometrical methods at analysis of different natural objects is devoted **the fifth chapter**.

Table 14

Competition ability of elaborated method of Al determination by immobilized reagents in objects of invironment

Object of investigation	Determinet of Al, mkg/l		S _r
	Elaborated method	Atom –absorbtion method	
Sewage			
Chirchik	1,11±0,12	1,16	0,01
Almalik	2,35±0,10	2,50	0,04
Zarafshon	2,66±0,17	2,30	0,06
Food products			
Milk	10,24 ±0,12	10,2	0,10
Potaito	10,1±0,16	9,9	0,09

Table15**Results of copper determination in water samples($v=100\text{sm}^3$; $n=5$)**

Number water sample	Reagent	Introduced Cu,mkg	Determined of Cu,mkg	Sr	Determined of Cu by control method mkg
1	2	3	4	5	6
Water-piped	IMArsIII	-	0,95±0,01	0,090	1,00
		2,00	3,12±0,21	0,14	
2	IMArsIII	-	1,64±0,12	0,13	1,68
		4,00	5,71±0,20	0,11	
3	IMO	-	2,78±0,04	0,01	2,82
4	IMKO	-	0,148±0,08	0,9	0,15
Sewage	IMArSI	-	2,71± 0,01	0,07	2,6
		2,00	4,84±0,16	0,11	
2	IMArs.III	-	2,90±0,09	0,06	2,9
		3,00	5,90±0,06	0,04	
4	IMMTS	-	2,74± 0,02	0,08	2, 70
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		3,00	5,92±0,07	0,05	
		4,00	6,90±0,09	0,06	
5	IMKO	-	3,97±0,07	0,05	3,9
River	IMKO	-	1,11±0,12	0,01	1,16
2	IMKO	-	2,35±0,10	0,04	2,50
3	IMArs.III	-	2,66±0,17	0,06	2,30

Since drinking water and sources of water – supply; also ores and minerals are characterized by different compositions with wide diapazones of concentrations of metals cations; (mg/dm^3) : $n \times 10^{-2}$ (Ca^{2+} , Na^+); $n \times 10^{-4}$ (Ag^+ , Te^+ , Be^{2+} , Ag^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} and some others); variety forms of thei being ; inconstancy of their compositions then for determination of possibility of determination abovementioned cations in real objects it is necessary to dispose data about quantitative ratios and interinfluence of presenting outside elements because from these factors such parameters as trustworthness, rightness and reproduceness of elaborated methods and obtained results have been depended. Qualitative and quantitative characteristics of waters have been valued on the base of “state standarts” data on the drinking water and water-sources. Some results about content of components in drinking water according to “state standarts” are presented in tables 14-18.

As shown from tables the results obtained by photometrical method have corresponded to data obtained by method of reflected spectroshopy with using of IMOR.

Precision and reproduction of results obtained by elaborated methods were proved by method of additives at analysis of real samples of natural waters and also by investigation of standart samples of natural waters and bronzes. Some obtained results are presented in tables 17 and 18.

Table 16

**Results of mercury (II) determination in different objects and in sewage
by immobilized AANS-2,6 and PADEPh**

Object of analysis	Determined of Hg (II), mkg/l		n	S	Sr
	By elaborated method	By control method *			
Salar	5,71±0,03	5,5	5	0,03	0,005
Anhor	10,84±0,03	10,8	4	0,02	0,002
Chirchiq	5,92±0,09	6,0	4	0,06	0,010
Sevage	21,0±0,04	22,2	5	0,04	0,011

Comment: *-by atom – absorption method.

Table 17

**Results of determination of different metals in water samples by elaborated
method in comparison with passport data**

Water sample	Ion metal	Reagent	Determined of metal, mg/sm ³ (x±Δx)	Sr	Content of metal by passport, mg/sm ³
OCO 178-89	Cu	IMArs.I	0,196±0,01	0,012	0,20
CO-19	Cu	IMArs.III	0,105±0,01	0,027	0,11
CO-19	Pb	IMArs.III	0,080±0,01	0,064	0,09
CO-19	Cu	IMArs.III	1,190±0,02	0,014	1,22
CO-19	Pb	IMKO	0,288±0,02	0,023	0,30
GO 6514-92	Fe	IMArsII	0,285±0,02	0,009	0,29
GO 6517-92	Cu	IMKO	0,098±0,02	0,066	0,11
GO 6517-92	Pb	IMArs.III	0,075±0,02	0,068	0,08
GO 6518-92	Co	IMArs.III	0,11±0,01	0,010	0,13
GO 6518-92	Ni	IMArs.III	0,100±0,01	0,027	0,11
GO 6519-92	Cu	IMKO	1,206±0,03	0,011	1,23
GO 6519-92	Pb	IMArs.III	0,282±0,02	0,035	0,30
GO 7200-92	Cu	IMArsIII	0,168±0,04	0,067	0,19
GO 7148-95	Fe	IMArsIII	0,97±0,01	0,006	0,98
GO 7148-95	Al	IMMTB	0,48±0,02	0,023	0,50

As shown from table 17 obtained results for all determined contents of metals in analysed probes in enough degree are reproduced in comparison with passport data of investigated samples of different waters.

From tables 17 and 18 it is clear that elaborated methods of determination of HTM by IMOR have differed by high selectivity and reproduction with Sr don't exceed 0,18 what has indicated on their metrologically grounded recommendation for analysis of different waters and industrial materials .

Elaborated methods of HTM determination were used to analysis of standart samples of natural waters «dry water»,waters prepared in central labarotory «Ekohydrochimgeo» of Commeteteofgeology and protection entrails of Republicof Kazakhstan – only supplier of original dry samples modeling of the ionic composition of the base types of natural, mineral and drinking waters. Dry

samples have in their composition microquantities of following metals: Na, K, Ca, Mg, Cu, Mo, Re, U, Pb, Mn, Se, Zn, Co, Cr, Ni, Cd, Fe and Al.

Table 18

Results of determination of ferrum and plumbum in standart samples of bronzes(P=0,95)

Analysed material	Determined metal	Determined of <i>Me</i> , %	n	Sr	Determined of <i>Me</i> by control method, %
A 371-2	Fe	0,400	5	0,031	0,390
		0,392	5	0,030	0,420
		0,395	5	0,032	0,400
M 116-5	Pb	0,0170	8	0,023	0,0180
		0,018	8	0,021	0,0178
		0,018	8	0,023	0,0182
M 88-1	Pb	0,0138	8	0,022	0,0140
		0,0139	8	0,020	0,0165
		0,0140	8	0,021	0,0142
M169-1	Fe	0,0128	6	0,058	0,0130
		0,0132	6	0,050	0,0120
№197-1	Fe	0,0118	6	0,039	0,0120
№ 149	Zn	4,41	3	0,048	4,46
LS-95	Zn	38,52	3	0,012	38,50

On the base of carrying out investigations it is possible to conclude that elaborated methods of sorbtion- spectroscopically determination of HTM ions can be used to analysis of model binary, triple and more complex mixtures of investigated cations of metals and also to real objects because of low limit of their determined contents calculated by 3s-criterion are on the level of passport data and in some cases even lower. It is show that by metrological characteristics and some analytical parameters elaborated methods have surpassed known methods using in chemical laboratories with application native organical reagents.

For estimation of competition ability of the elaborated methods of sorbtion- spectroscopical determination of ions of HTM they were comparised with some metrological and analytical parameters of others independent and wide used analytical methods. It was determinated that elaborated sorbtion- spectroscopical methods by many analytical exploitational and others parameters don't yield to known and wide used methods but by some parameter they even have exceled them.

CONCLUSIONS

1. Literture date about using fiber sorbents and ion-exchanging materials on their base for determination of HTM cations at analysis objects of environment have been summarized. Advantages of using of fiber sorbents in comparison with their

using as granules and powder have been shown. Necessity of search of new immobilized reagents for determination metals in different objects was ground.

2. New scientific trend in analytical chemistry based on the sorption-spectroscopical determination of HTM in different objects of environment with using immobilized on fiber material organical reagents of different nature with aim of improvement of metrological parameters, exploitation and analytical parameters was developed.
3. Physico-chemical and analytical properties of immobilized reagents on the base of reagents Arsenazo, triphenylmethane row and also synthesized on the department of organical chemistry NUUZ sorbed on the fiber «Nitron» were systematically investigated. Optimal conditions of immobilization of new reagents on some polymeric bearers with preservation of their specific analytical properties were determined.
4. IR- spectroscopical investigation of immobilized reagents on fiber sorbents and their complexes with cations of HTM was carried out. It was proved that in complex-formation of HTM ions with immobilized reagents the same functional analytical groups participated as in case of native solutions.
5. Results of investigations of interaction of reagents group Arsenazo, triphenylmethane row and also reagents synthesized on the department of inorganic and analytical chemistry of chemical faculty of NUUZ immobilized on matrix on the base of PAN and PP-fibers with ions of HTM have shown that their immobilization was carried out owing to ionic changing and also formation of strong intermolecular hydrogenous bonds with bearers.
6. Using of calculating quantum-chemical methods such as MNDO, PM3 and AM-1 has allowed in priori to predict the structures of different reagents having some necessary analytical parameters (sensitivity, contraction of reactions and conditions of their carrying out). Investigation of dependence of spectral characteristics of complexes from method of coordination of metal with functional groups of reagent, quantum-chemical value of tendency in spectrums changing at variation analytical-active groups with following determination of possible ways of modification of reagents has shown a perspective and advantages of new group of analytical organic reagents on the base of nitrozonaphthols derivatives in contrast with their analogies. On the base of carrying out investigations synthesis of new organic reagents on the base anabazin and pyridine reagents and nitrozonaphthols has been carried out.
7. On the base of comparison optimal conditions of immobilization, sorption, degree of extraction of metals ions, coefficients of distribution, sorption capacity of fiber sorbents, data about sensitivity of the analytical action according to ions Cd, Hg, Cu and Fe in presence of accompanying elements, possibilities of quantitative desorption by small volumes of mineral acids and accessibility of initial compounds it is shown a perspective of practical using of synthesized reagents and fiber

sorbents. Immobilized reagents quantitatively have extracted ions of metals during 20-30 min at temperature 20-25 °C in pH diapason 3-7 (R=90-99%).

8. Complex of methods of solidphase - spectroscopical and visually-testing determination of HTM in natural objects and samples of sewage and also new effective method of sorbtion - spectroscopical determination of Co, Cu, Cd, Ni, Fe and Hg in drinking and natural water with using of immobilized organical reagents has been elaborated. This sorbtion - spectroscopical methods have allowed to determine abovementioned metals in drinking and natural waters on the level $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}\%$ and also to decrease the limit of their determination. Rightness of elaborated methods was proved by method "introduced - determined" at analysis of some real objects and also by comparison with data obtained by atom- absorption method.
9. Elaborated methods were aprobated at analysis of real objects and were introduced in practice of laboratories by «Navoiyazot»; «Elektrokimyozavod», SES (sanepidemic station) of Tashkent region and Bekabad; department of radiopreparates of Institute of nuclear physics and others.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

Ўбўлим (I часть; I part)

1. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение свинца иммобилизованным ксиленоловым оранжевым // Узбекский химический журнал. -Ташкент, 2007.- №5.-С.46-48. (02.00.00, №6);
2. Сманова З.А., Кутлимуратова Н.Х., Мансурходжаев У.М., Юсупова Г.А, Адылова Ш.Н. Реагент 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол-6-сульфоокислый натрий для определения некоторых тяжелых и токсичных металлов// Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2008. № 2.- С.52-55.(02.00.00, №6);
3. Сманова З.А. Иммобилизация как способ улучшения аналитических характеристик органических реагентов //Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2009. -№4.- С.72-76.(02.00.00, №6);
4. Сманова З.А. Определение железа с помощью иммобилизованного конго красного. // Вестник НУУз.- Ташкент, 2009.-№ 3.- С.39-41.(02.00.00, №12);
5. Сманова З.А., Хайруллаева М., Ишманова З.М. Сорбционно-фотометрическое определение свинца иммобилизованным арсеназо// Вестник ТашГТУ.-Ташкент, 2009.-№ 3-4.-С.245-248.(02.00.00, №11);
6. Жалолитдинов А.Б., Сманова З.А., Кучканбаев В.С. 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол как новый реагент для определения ртути(II)//Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2009.- №1.-С.58-60.(02.00.00, №6);
7. Сманова З.А., Парпиев Н.А. Тест-методы определения металлов иммобилизованными азореагентами//Доклады Академии наук Республики Узбекистан-Ташкент, 2009.- №5.-С.58-60.(02.00.00, №8);
8. Сманова З.А., Геворгян А.М., Мансурходжаев У.М., Искандарова С.Г. Новый реагент 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол для определения висмута// Фармацевтический журнал.(02.00.00, №2);
9. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя//Вестник НУУз.-Ташкент, 2010.-№ 4.-С.124-127.(02.00.00, №12);
10. Сманова З.А. Разработка сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием иммобилизованных органических реагентов (обзор) // Вестник НУУз. -Ташкент, 2010.- № 4.- С.67-71.(02.00.00, №12);
11. Сманова З.А., Геворгян А.М., Мамажанова Г.А. Сорбционно-фотометрическое определение алюминия на поверхности полимерного носителя // Узбекский химический журнал.-Ташкент, 2010. № 2.-С.38-41.(02.00.00, №6);

12. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение железа иммобилизованным хромазуолом // Химия и химическая технология - Ташкент, 2011. №5. С.27-31. (02.00.00, №3);
13. Сманова З.А. Мониторинг природных вод с использованием иммобилизованных реагентов для определения тяжелых и токсичных металлов // Доклады Академии наук Республики Узбекистан - Ташкент, 2011. №6 С.16-18. (02.00.00, №8);
14. Сманова З.А., Геворгян А.М. Определение ионов кадмия сорбционно-фотометрическим методом с помощью нового иммобилизованного реагента // Узбекский химический журнал - Ташкент, Спец. выпуск. 2011. - С.188-191. (02.00.00, №6);
15. Сманова З.А., Усманова Х.У., Хайруллаева М.А., Якубова У.Х. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов хрома(III) с помощью иммобилизованного 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол-6-сульфокислового натрия // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2011. - №6. - С.30-34. (02.00.00, №6);
16. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение хрома иммобилизованным метилтимоловым синим // Химия и химическая технология. - Ташкент, 2011. - №1. С.27-31. (02.00.00, №3);
17. Сманова З.А. Иммобилизованные реагенты для определения тяжелых и токсичных металлов // Доклады Академии наук Республики Узбекистан - Ташкент, 2011. №5. С.58-60. (02.00.00, №8);
18. Сманова З.А., Бобомуродова М.С., Шаимардонов Ш.З., Инатова М.С. Симобни азореагентлар ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш // Вестник НУУз. - Ташкент, 2012. С.162-167. (02.00.00, №12);
19. Собиров С.К., Сманова З.А., Тожимухамедов Х.С., Метаметокси фенолни нитрозолаш // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2012. №1. с.55-58. (02.00.00, №6);
20. Сманова З.А., Х.С. Таджимухамедов, Ж. Шермухаммад угли. Аналитические возможности новых органических реагентов группы фенола нафтолинового ряда // Доклады Академии наук Республики Узбекистан - Ташкент, 2013. №5. С.34-36. (02.00.00, №8);
21. Сманова З.А., Нурмухаммадов Ж.Ш., Инатова М.С., Таджимухамедов Х.С. Темир(II) ионини 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтальдегид ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш // Узбекский химический журнал. - Ташкент, 2013. №6. С.58-62. (02.00.00, №6);
22. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение ртути с помощью 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2009. - Т.86. - № 4. - С.207-210. (02.00.00, №21);
23. Сманова З.А. Иммобилизованные реагенты группы Арсеназо для определения хрома // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2010. - Т.87. - № 4. - С.204-208. (02.00.00, №21);

24. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination//Russian Journal of General chemistry. 2011.- Vol.81.- №4.-P.739-742.(№40.Research Gate. IF=0,42);

25. Nurmukhammadov J., Smanova Z.A. Tojimumkhamedov H., InatovaM.S. Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3-nitrosonaphthalene-1-carbaldehyde//Russian Journal of Organic Chemistry 2014, Volume 50, Issue 6, pp 895-897.(№40.Research Gate. IF=0,68);

Патентлар (патенты, patents)

26. IAP 20120309. СобировС.К., Сманова З.А., ТожимухамедовХ.С. Способопределенияионовжелеза (II) аналитическим методом.//Официальный бюллетень.-Ташкент,2013. №6(146). С.12-13;

II бўлим (II часть; II part)

27. Сманова З.А., МулдахметовЗ.М. Имобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААHS-2,6 для экспрессного определения ртути// Известия НАН РК. Серия химическая. -Астана, 2009.- №5.-С.51-54;

28. Сманова З.А.Экспрессное определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом //Энциклопедия инженера-химика.- Санкт-Петербург,2010.-№9.-С.40-45;

29. Сманова З.А. Имобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААHS-2,6 для экспрессного определения ртути// Энциклопедия инженера-химика.-Санкт-Петербург, 2010. №5. С.27-31;

30. СмановаЗ.А., Савичева С.В., Орахбаев Д.Т. 4-(2-Метиланабазиназо)-м-фенилдиамин -новый азореагент на ионы палладия //Отраслевые аспекты технических наук.-Санкт-Петербург, 2011. №12. С.18-21;

31. Сманова З.А., Савичева С.В.Микроколичественное определение золота в растворе и на полимерном носителе с помощью азореагента 4-(2-метиланабазиназо)-м-фенилдиамина // Журнал сорбционные и хроматографические процессы. 2012.-Т12.-№4.-С.563-567;

32. NurmukhammadovJ., SmanovaZ., TojimumkhamedovH., InatovaM.Synthesis of new nitrosonaphtols and their application in analytical chemistry //The advenced science open access journal.-New York,2013. № 312 Chemical engineering. V.1.P.16-22;

33. Кутлимуротова Н.Х., Джамолов Х.Т., Сманова З.А., Яхшиева Х.Ш. Спектрофотометрическое определение ионов ртути новым реагентом N-метиланабазин-б-азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфо-кислотой// Журнал Молодойучёный.-Казань, 2014. -№7.-С.15-17;

34. Smanova Z.A., Shesterova I.P., Karibjan E.A.Sorbition and photometric determination of heavy metals in water //International Ecological Congress.-Russia,1998. P.58-59;

35. Сманова З.А. Методы определения кадмия в объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных

реагентов//Координацион химияXXII-халқаро Чугаев конференцияси.- Кишинёв, 2005. С.498-499;

36. Сманова З.А. Имобилизованные органические реагенты для определения тяжёлых и токсичных металлов в объектах окружающей среды//Координацион химияXXII-халқаро Чугаев конференцияси.-Кишинёв, 2005. С.499-500;

37. Сманова З.А. Определение тяжёлых и токсичных металлов как загрязнителей окружающей среды//Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари мавзуидаги илмий-амалий конференция материаллари.- Самарканд, 2006. 286-287 бб;

38. Сманова З.А. ИК-спектроскопическое изучение иммобилизованных органических реагентов и их комплексов//Молекуляр спектроскопиямавзуидагиIII-халқаро конференцияси.-Самарканд, 2006. С.96;

39. Сманова З.А. Применение ИК-спектроскопии для определения механизма иммобилизации реагентов трифенилметанового ряда// Молекуляр спектроскопиямавзуидагиIII-халқаро конференцияси.- Самарканд, 2006. С.96-97;

40. Сманова З.А. Полимерные волокна как чувствительные основы оптических сенсоров//Полимерлар кимёси ва физикаси долзарб масалалари мавзуидаги халқаро конференцияси-Ташкент, 2006. С.87;

41. Сманова З.А., Хаитбаев А.Х. Азотини производные как реагенты на ионы металлов//Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажакимавзуидаги илмий конференция материаллари.- Тошкент, 2007. С.8-9;

42. Сманова З.А., Кутлимурадова Н.Х. Симоб(II)ни 6-метилпиридил-2-азо-п-аминофенол билан фотометрик аниқлаш//Республика илмий-амалий конференция материаллари.-Тошкент, 2007. 19-20 б;

43. Сманова З.А. Фотометрическое определение ртути и железа//Республика илмий-техникавийпрогресси ривожига хотин-қизларнинг роли мавзуидагиилмий-амалий конференцияси.-Ташкент, 2008. С.177-179;

44. Сманова З.А. Возможности применения иммобилизованных органических реагентов для определения тяжелых и токсичных металлов//Халқаро илмий конференция материаллари.-Ташкент, 2008. С.53;

45. Сманова З.А., Геворгян А.М., Гафурова Д.А., Джамалов Х.Т., Бойкелдиева М.Б. Имобилизованные реагенты для определения ртути//ЎЗМУ 90йиллигига бағишланган халқаро илмий конференция материаллари.-Ташкент, 2008. С.152-153;

46. Сманова З.А., Геворгян А.М., Мамажанова Г.А. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта иммобилизованным N-метиланабазин-азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислотой//Аналитика России 2009. ШУмумроссия конференцияси материаллари.-Краснодар, 2009. С.226;

47. Сманова З.А. Имобилизованные трифенилметановые красители-аналитические реагенты на тяжелые металлы//Республика илмий-амалий конференция материаллари.-Самарканд, 2009. С.63-64;

48. Сманова З.А., Имамова Н.К., Собиров С.К., Дехканова Р.Х. Определение содержания ионов железа иммобилизованным реагентом 3-метокси 5-нитрозофенолом в различных железосодержащих лекарственных препаратах и продуктах питания// Формацияда таълим, фан ва ишлаб чиқариш интеграллашуви мавзуидареспублика илмий -амалий конференция материаллари.-Ташкент, 2012. С.386-389;

49. Smanova Z.A., Qutlimurotova N.Kh. Determination of cadmium in some biological objects// TWAS Regional Conference of Young Scientists on the topic «Recent Trends in Physical & Biological Sciences» Scheduled to be held during March 7-8, at JNCASR.-Bangalore, 2014. P.46.

Автореферат “УзМУ хабарлари” журнали таҳририясида таҳрирдан ўтказилди
(21.11.2014 йил).

Босишга рухсат этилди: 26.11.2014
Ҳажми: 4,5. Адади: 100. Буюртма: № 65
“Top Image Media” босмахонасида босилди.
Тошкент шаҳри, Я.Ғуломов кўчаси, 74-уй.

