

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ВАЗИРЛАР МАҲКАМАСИ ҲУЗУРИДАГИ
ОЛИЙ АТТЕСТАЦИЯ КОМИССИЯСИ**

**ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРИШ БЎЙИЧА
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ 16. 07. 2013. К. 01. 02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУГБЕК номидаги
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

СМАНОВА ЗУЛАЙХО АСАНАЛИЕВНА

**ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАРНИНГ ТАЪСИР НАЗАРИЯСИ ВА
УЛАРНИ ОЎИР ЗАҲАРЛИ МЕТАЛЛАРНИ АНИҚЛАШДАГИ АНАЛИТИК
ИМКОНИАТЛАРИ**

**02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2014

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской диссертации

Content of the abstract of doctoral dissertation

Сманова Зулайхо Асаналиевна Иммобилланган органик реагентларнинг таъсир назарияси ва уларнинг оғир захарли металлларни аниқлашдаги аналитик имкониятлари	3
Сманова Зулайхо Асаналиевна Теория действия иммобилизованных органических реагентов и их аналитические возможности при определении тяжелых токсичных металлов	29
Smanova Zulaykho Asanalievna Theory of action of immobilized organic 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 РЕСПУБЛИКАСИ ВАЗИРЛАР МАҲКАМАСИ ҲУЗУРИДАГИ
ОЛИЙ АТТЕСТАЦИЯ КОМИССИЯСИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРИШ БЎЙИЧА
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ 16. 07. 2013. К. 01. 02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУГБЕК номидаги
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

СМАНОВА ЗУЛАЙХО АСАНАЛИЕВНА

**ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАРНИНГ ТАЪСИР
НАЗАРИЯСИ ВА УЛАРНИ ОЎИР ЗАҲАРЛИ МЕТАЛЛАРНИ
АНИҚЛАШДАГИ АНАЛИТИК ИМКОНИЯТЛАРИ**

**02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2014

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида ----- рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университети кимё факултети умумий, ноорганик ва аналитик кимё кафедрасида бажарилган.

Докторлик диссертациясининг тўлиқ матни Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги Фан доктори илмий даражасини берувчи 16.07.2013.К.01.02 рақамли Илмий кенгаш веб-саҳифасида www.nuuz.uz манзилига жойлаштирилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифага www.nuuz.uz манзилига ҳамда ZIYONET ахборот-таълим порталида www.ziyonet.uz манзилига жойлаштирилган.

**Расмий
оппонентлар:**

Абдурахманов Эргашбой
кимё фанлари доктори, профессор

Шабилалов Азаджон Ахматович
кимё фанлари доктори, профессор

Бабаев Бахром Нуриллаевич
кимё фанлари доктори, профессор

**Етакчи
ташкилот:**

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги 16.07.2013.К.01. 02 рақамли Илмий кенгашнинг «__»_____2014йил соат___ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100174, Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, 78. Тел.: (99871) 246-64-43).

факс: (99871) 238-65-52; 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,Талабалар шаҳарчаси, 78. Тел.: (99871) 246-64-43).

Диссертация автореферати 2014 йил «__»_____ тарқатилди.
(2014 йил «__»_____даги __ рақамли реестр баённомаси).

Х.И.Акбаров

Фан докторлик илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор **А.Х.Хаитбаев**

Фан докторлик илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш илмий котиби к.ф.н., доцент

А.М.Геворгян

Фан докторлик илмий даражасини берувчи
илмий кенгаш хузуридаги илмий семинар раиси к.ф.д.,
профессор

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АННОТАЦИЯСИ

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Халқ хўжалигининг барча соҳаларини жадаллашуви ва илм-фанни ривожланиши, ишлаб чиқаришда янги техноген жараёнларни амалиётга тадбиқ этилиши атроф-мухитга антропоген таъсир кўрсатмоқда.

Европа Иттифоқининг баъзи давлатларида барқарор захарли моддаларни баҳолаш бўйича ўтказилган текширувлар натижасида атроф-мухитда қўрғошин, кадмий ва симобни юқори концентрациялари Украинада кузатилган (Pb-3102, Cd-54, Hg-36 тонна/йил). Россия учун оғир металлларни атроф-мухитга тарқалиши: Pb-80 фоиз, Cd-66 фоиз, Hg-37 фоиз, бошқа давлатлар бўйича Pb-10 фоиз, Cd-21 фоиз, Hg-58 фоизни ташкил этган. Шу учта металл билан боғлиқ бўлган вазиятни кискача тахлили, оғир металлларни антропоген таъсири канчалик катта эканлигини кўрсатди. Оғир ва захарли металллар (ОЗМ) атмосферага чиқиндилар билан, сўнгра худуднинг сув ва тупроғи орқали кўшни давлатларга ҳам тарқалиши кузатилган.

Бугунги кунда Ўзбекистон Республикасида ишлаб чиқариш даражасининг кескин ортиб бориши ОЗМ концентрациясини ошишига сабаб бўлмоқда. Аҳоли саломатлиги учун эссенциал бўлмаган элементлар (Hg, Cd, Pb, As) катта хавф туғдиради, уларнинг антропоген манбалари кун сайин ошиб бормоқда.

Диссертацияни бажарилишига бўлган зарурият шунинг билан ифодаланадиги атроф-мухит объектларини ифлосланиш даражасини ошиши, айниқса ОЗМ мониторингини олиб боришга жиддий эътибор қаратишни талаб этмоқда. Канцероген, токсик ва мутаген моддаларнинг микромиқдорларини сифат ва миқдорий аниқланиш борасида аналитиклар ва экологлар олдига экспресс, сезгир ва селектив усуллар ишлаб чиқиш масалаларини ечишда муҳим ва зарур талаблар кўйилмоқда.

Атроф-мухит объектларини муҳофаза қилишда, ОЗМни аниқ концентрацияларини аниқлашда турли хил физик, кимёвий ва физик-кимёвий усуллардан фойдаланиш долзарб ва муҳим бўлиб қолмоқда. Амалиётда қўллаш учун экотоксикантларни, айниқса ОЗМ миқдорини мониторинг қилиш усулларини ривожлантириш ва янги замонавий усулларни ишлаб чиқиш зарур.

Назарий асосларни амалиётга тадбиқ этиш мақсадида, юқори эксплуатацион ва метрологик тавсифларига эга бўлган, турли хил полимер ташувчилар ёрдамида комплекс ҳосил қилувчи органик реагентларни иммобилаш орқали экотоксикантларни аниқлашнинг гибрид усулларини ишлаб чиқиш лозим.

Мавжуд бўлган долзарб муаммоларни ечиш мақсадида ОЗМни аниқлаш усулларида янги специфик органик реагентларни (ОР) фойдаланишни аналитиканинг амалиётга киритиш лозим. Уни ҳал этишнинг энг истиқболли йўли - берилган аналитик тавсифларига эга бўлган органик реагентларни мақсадли синтез қилиш ва иммобилашдан иборат. Тахлилнинг сорбцион-спектроскопик усулларини ривожлантириш реагентларнинг хусусиятларини олдиндан аниқлай олиш имконини яратади. Аналитик кимёнинг назарий ва амалий соҳаларида маҳаллий ва хорижий олимларнинг тадқиқотлари билан боғлиқ аҳамиятли ютуқлар мавжуд. Бироқ бу

сохада бир қанча мураккаб муаммоли саволлар чуқур изланишларни ва янги ечимларни талаб этмоқда.

Маълумки, ОР таъсир этиши назариясига “аналитик реакцияни бориши учун оптимал табиатга эга бўлган реагент ва мухит танлаш, ҳамда аналитик системани ишлаб чиқиш учун имкон берадиган ғоялар системаси” сифатида тавсифланади.

ОР таъсир этиши назариясини ривожлантириш қуйидаги босқичлардан иборат: “кузатилаётган жараёнларни ва ходисаларни тушунтириш, олдиндан айтиш ва ўзига хос хусусиятли реагентлар синтезини бажаришга йўналтирилган ишлар олиб бориш”. Юқорида айтиб ўтилганлардан хулоса қилиш мумкинки, аналитик кимё ва экологияда қўллаш мақсадида ишлаб чиқилган методология ва иммобилланган ОР хоссаларини олдиндан айтиб беришни иммобилланган ОР таъсир этиш назариясини ривожлантиришга қўшилган илмий ҳисса каби ҳисобланади.

Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги. Диссертация фан ва технологиялар ривожланишининг устувор йўналишига мос равишда бажарилган: ИДТ-12-“Органик, ноорганик, полимер ва бошқа табиий материалларни олишни янги технологиялари”; Ф-7-“Кимё, кимёвий технологияларининг назарий асослари, нанотехнологиялар”.

Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотлар шарҳи.

Иммобилланган органик реагентлар ёрдамида сорбцион-спектроскопик усулларни ишлаб чиқиш тадқиқотлари бўйича ишлар Россия, Украина, АҚШ, Германия, Канада, Ҳиндистон, Хитой ва бошқа мамлакатлар олимлари томонидан олиб борилиб, маълум даражадаги натижаларга эришилмоқда.

Гранула ва гелсимон ташувчилар билан сорбцион – спектроскопик усуллар ишлаб чиқиш халқаро нашриётларда олимлар томонидан ёритилган. Ундан ташқари турли хил селектив органик реагентлар билан модификацияланган электродлар ёрдамида электрокимёвий аниқлаш усуллари ишлаб чиқилган. Толали ташувчилар ёрдамида сорбцион-спектроскопик аниқлаш усуллари кам келтирилган.

Илмий-техник адабиётларни таҳлилий ўрганиш шуни кўрсатадики, полимер толали материаллар билан оғир ва заҳарли металларни сорбцион-спектроскопик аниқлаш юқори сорбцион сифимга ва солиштирма сиртга, ишлатишнинг қулайлигига ва юқори танлаб таъсир этувчанликка эгаллиги томонидан афзалдир.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Ҳозирги кунда ОЗМни аниқлашда оптик, физик ва бошқа усуллар ишлаб чиқилган, лекин иммобилланган ОРдан фойдаланадиган каттик фаза-спектроскопик усуллар кейинги йиллирида тез ривожлана бошлади.

Аналитик кимёнинг тез ривожланаётган замонавий йўналишларидан бири бу иммобилланган ОР ва кимёвий сенсорларни сезгир қатламини олиш ҳисобланади. Жуда кўп олимлар турли хил сенсорлар ёрдамида элементларни аниқлаш, наноматериалларни олиш ва нанотехнологияларни қўллаш, биосенсорларни ишлаб чиқиш, электрокимё соҳасида, оптик кимёвий сенсорлар ишлаб чиқиш муаммоси устида ишлар олиб бормоқда. Таҳлил натижалари шуни кўрсатадики, кўп ишлар электро-, термокимё соҳасига ва флуоресцент усулларни ишлаб чиқишга

бағишланган, ОРни турли толаларга иммобиллаб, ОЗМ аниқлашнинг оптик усуллари кам ўрганилган.

Бугунги кунда метрологик ва аналитик тавсифларга қўйиладиган талаблар ошиб бормоқда ва иммобилланган ОР ёрдамида ОЗМни аниқлашнинг янги усуллари ишлаб чиқиш муаммолари долзарблигича қолмоқда.

Кимёгар-аналитик ва экологларнинг ОЗМни аниқлашнинг замонавий ва янгиланган усуллари ишлаб чиқиш, мавжуд аналитик операцияларни такомиллаштириш, ҳозирги замон талабларига жавоб берадиган усулларни яратиш каби олдига қўйилган вазифалар долзарб ва муҳимдир.

Диссертация тадқиқотининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги қуйидаги лойиҳаларда ўз аксини топган:

ЎзР Вазирлар Маҳкамаси қошидаги фан ва технологияларни ривожланишини координатлаш Қўмитасининг Ф 22-7 «Региоселектив органик реагентларни синтези» фундаментал грантида.

Тадқиқотнинг мақсади. Иммобилланган органик реагентлар ёрдамида оғир ва захарли металлларни аниқлашда экспресс, юқори танлаб таъсир этувчан, сезгир усуллар ва тест-системалар ишлаб чиқиш.

Назарий таҳлиллар асосида ўзига хос хусусиятли органик реагентларни турли ташувчиларга иммобиллаш, аналитик гуруҳларни специфик тузилиши ва хоссаларини таҳлил қилиш асосида органик реагентларнинг аналитик гуруҳларини хоссалари ва тузилишини олдиндан айтиб беришнинг умумий йўллари топиш ва уларни турли хил аналитик ва экологик лабораториялар амалиётига тадбиқ этиш.

Тадқиқот ишининг вазифалари:

-аналитик хусусиятлари сақланган ҳолда органик реагентларни иммобилланишини оптимал шароитини танлаш;

-ОЗМ билан иммобилланган ОРни рангли комплекс ҳосил қилиш химизмини аниқлаш;

- ОР тузилиши билан аналитик тавсифларини бир-бирига боғлиқлигини аниқлаш, нитрозонафтоллар ва пиридинли реагентлар асосида янги реагентлар синтезини бажариш ва уларни модификация қилишнинг истикболли йўллари олдиндан айтиб бериш;

-иммобилланган органик реагентларни (ИМОР) аналитик шакллариининг тузилиши ва структурасини исботлаш;

-(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 нафталъдегид ва бошқа ўзига хос функционал фаол гуруҳларга (ФФГ) эга бўлган янги ОРларни толали ташувчиларга иммобиллашнинг оптимал шароитларини ва толали сорбентларни физик-кимёвий тавсифларини аниқлаш;

-аналитик сигналга турли параметрлар таъсирини кўрсатиш;

-саноат материаллари, биологик объектлар, табиий ва чиқинди сувларни стандарт намуналари, мураккаб аралашмалар, бинар, учламчи аралашмалар таркибидан ОЗМ аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш;

-янги ишлаб чиқилган усуллар ёрдамида ОЗМни аниқлаш бўйича олинган натижаларни маълум бўлган усуллар билан солиштириш.

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

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

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

Диссертация тадқиқотининг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

органик бирикмаларининг берилган аналитик хоссага эга бўлган оптимал тузилишини олдиндан айтиб бериш учун табиати жиҳатидан фарқ қиладиган реагентларни иммобиллаш усуллари назарий жиҳатдан асослаб берилган ва амалиётга тадбиқ қилинган, функционал ва аналитик-фаол гуруҳларнинг тузилишига боғлиқ бўлган ҳолда аналитик характеристикаларнинг ўзгаришларини кванткимёвий ўрганишга асосланган;

арзон, маҳаллий хомашё асосида ишлаб чиқилган полиакрилонитрил ва полипропиленга иммобилланган ОРнинг кимёвий аналитик хусусиятлари аниқланган;

ПАН ва ПП матрица асосида ишлаб чиқилган турли хилдаги оптик кимёвий сенсорларнинг ва синтез қилинган реагентларнинг тузилишини янги кимёвий, физик-кимёвий, квант-механик усуллар ёрдамида олдиндан айтиб бериш имконияти яратилган;

аналитик реакцияларнинг химизми аниқланган ва ОЗМ ионлари билан реакцияга киришадиган ФФГ топилган, уларнинг тузилишини ва ўриндошлар табиатини аналитик реагентларнинг, ҳамда уларнинг металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг аналитик хоссаларига таъсири кўрсатилган;

метрологик, аналитик ва эксплуатацион тавсифларини яхшилаш мақсадида ИМОР ёрдамида ОЗМни аниқлашга асосланган экспресс, селектив ва сезгир сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

атроф-муҳит объектларида темир, мис, қўрғошин, симоб, кобальт, алюминий ва бошқа металлларни аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари ишлаб чиқилган, метрологик ва аналитик тавсифлари баҳоланган; турли атроф-муҳит объектлари (табиий, оқава, ичимлик сувлар, тупроқ, ҳаво, биомаҳсулотлар) анализига қўлланилган;

ОЗМларни оптик тавсифларни юқори аниқлик билан сорбцион-спектроскопик ва визуал-тест усуллари ёрдамида аниқлаш учун ПАН- и ПП-толалар асосида сенсорлар яратилган.

Олинган натижаларнинг ишончлилиги умумқабул қилинган мезонлар асосида ўтказилган қиёсий таҳлил билан асосланган ва қўшимчалар қўшиш, “киритилди-топилди” усуллари, ҳамда стандарт табиий сув ва бронзалар

намуналари билан таққосланган. Олинган натижалар математик статистика усуллари билан қайта ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг назарий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқотда олинган натижаларнинг назарий аҳамияти шундан иборатки, толали материалларга органик реагентларни иммобиллашнинг илмий асослари ишлаб чиқилди ва уларни ОЗМларга танлаб таъсир этувчанлигини ошириш имкониятини яратилди, хусусан темир (II, III), кобальт, симобни. Электроманфий ва электродонор ўриндошларга эга бўлган реагентларни фенол ядросига киритишни 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 объектларда захарли ва оғир металлларни микромиқдорларини аниқлашнинг метрологик ва аналитик тавсифлари яхшиланган усуллари ишлаб чиқилди; иммобилланган органик реагентларини турли атроф-муҳит объектлари (табиий, оқава, ичимлик сувлар, тупроқ, ҳаво, биомасхулотлар ва бошқа) анализига қўлланилди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Атроф-муҳит объектларида ОЗМларни сорбцион-спектрофотометрик усулда аниқлаш асосида диссертация ишининг натижалари интеллектуал мулк объекти сифатида ЎЗР патетини олиш билан жорий этилган.

Аниқланган назарий ва амалий натижалар таркиби бўйича мураккаб бўлган саноат материалларини ва табиат объектларини ўрганишда тадбиқ қилинган. Якунловчи босқичда ОЗМларни аниқлаш усулларини Тошкент шаҳри ва Ўзбекистон Республикасининг бошқа ҳудудларидаги атроф-муҳит объектларини таҳлил қилишда қўлланган. Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усуллар ГМИТИ, ОКМК марказлаштирилган аналитик ва янги технологиялар лабораторияларида, ЎЗР Минерал ресурслар ва геология Давлат Қўмитаси МАЛ, Самарқанд вилояти табиатни муҳофаза қилиш қўмитаси, Тошкент вилояти ва Бекобод шаҳри СЭС, ЯФИ радиопрепаратлари бўлими ва бошқаларда жорий этилган.

Ишнинг апробацияси. Ишнинг натижалари аналитик кимё бўйича ўтказилган турли халқаро конференцияларда: International Ecological Congress. Russia (1995 й.); Экологик конгресс (Воронеж, 1995 й.); Чугаевконференцияси (Украина, 2005 й.); «Аналитика России» (Воронеж, 2009 й.), «Аналитик кимёнинг долзарб муоммалари» (Термиз, 2002 ва 2005 йй.); «Конференция по молекулярной спектроскопии» (Самарқанд, 2006 й.), «Интеграция образования науки и производства в фармации» (Ташкент, 2007 й.), TWAS Regional Conference of Young Scientists on the topic «Recent Trends in Physical & Biological Sciences», (Bangalore, India) ва кўпчилик республика миқёсидаги ўтказилган конференцияларда (2000-2013 йй.) муҳокама қилинган.

Натижаларнинг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 52 та илмий иш, жумладан, 9 та илмий мақола халқаро журналларда чоп этилган.

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

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида 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 очиб берилган, тадқиқот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **биринчи бобда** мавжуд маълумотлар оғир захарли металларни 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 металларни турли объектларда иммобилланган реагентлар ёрдамида аниқлаш натижалари системалаштирилган.

Органик реагентларни толали сорбентларда оғир захарли металларни аниқлаш учун иммобиллаш етарлича ўрганилмаганлиги таъкидланган. Бу эса тадқиқот объектини белгилайди.

Қаттиқ жисмлардан нур қайтарилиш спектрини олиш, нур қайтарилиш коэффицентини (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 коэффицентини 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 с дифракцион панжарали иккитали монохроматор, 1302 штр/ммга тенг; филтрлар 31000-25000 см^{-1} , рангли шишалар WK 36 25000-195000 см^{-1} , GA 48 195000-14000 см^{-1} ва RA67 14000-11000 см^{-1} . Нур манбаи сифатида дейтерийли лампа Δ_2E , спектрни УФ-соҳаси учун галогенли лампа кучланиши 6 В ва қувати 20 ВТ спектри 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 ФФГ тутган органик бирикмалардан, ҳамда ЎЗМУ органик, умумий, ноорганик, аналитик кимё кафедраларида синтез қилинган бирикмалардан фойдаланилди (1 жадвал). Маълумки, таркибида электронодонор ўриндошлар тутган азобўёқларнинг сезгирлиги юқори. Улардан фарқ қилиб, электроноакцептор ўриндошлар тутган бирикмалар танлаб таъсир этувчанлиги юқори бўлган аналитик реагентлардир. ЭД ва ЭА ўриндошларни бир вақтда бўёвчи моддалар молекулаларига киритилиши реагентлар рангига ва улар ҳосил қилган комплексларга катта таъсир кўрсатади,

шунинг учун улар сезгирлиги ва танлаб таъсир этувчанлиги бўйича истиқболга эгадир.

Жадвал 1

Иммобилланиш учун қўлланилган асосий органик реагентлар

№ № п/п	Реагентнинг номи	Техник номи (қисқартирилган) Брутто формула	Структурали 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-[(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, триаммониевая соль	Хромазуrol Альберон $C_{23}H_{16}O_9N_4S_2$	
5.	5-(α-(3-карбокси-5- метил-4-оксоцик- логексадиен-2,5-илиден- 1)-2,6-дихлор-3- сульфобензил/-3- метилсалицил кислота, три- натрийли тузи	Алюминон $C_{22}H_{23}O_9N_3$	
6	2-нитрозо-5-метокси фенол (R1)	$C_7H_7NO_3$	
7.	Метилтимол кўк	Метилтимол кўк (МТК) $C_{37}H_{43}O_{13}Na_2S$	

8.	N-метиланабазин- α -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-сульфо натрий	ПАР-тузи $C_{15}H_9O_7N_3Na_2$	
13.	3-гидрокси 4-нитрозо-2-нафтой кислота (R_2)	$C_{11}H_7NO_4$	
14.	2-гидрокси-3-нитрозо нафталальдегид (R_3)	$C_{11}H_7NO_3$	

Учинчи бобда эса Арсенazo гурухли трифенилметан катори, органик реагентларни, ҳамда кафедрада синтез қилинган, ПАН- ва ПП-ташувчиларга иммобиланган реагентларни аналитик хоссаларини, уларни иммобилашни муқобил шароитини танлаш тадқиқот натижалари келтирилган ва таҳлил қилинган.

Органик реагентларга нисбатан “иммобилизация” тушунчаси остида бирикмаларнинг полимер материаллари функционал гурухлари билан реакциялари ҳисобига бирикмалар молекулаларини хакарактчанлигини камайиши тушунилади, тор маънода эса – уларни кимёвий боғланиши усулларидир.

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. Металлар 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. Баъзи полимерли ташувчиларни тавсифлари 2-жадвалда келтирилган.

Қаттиқ ташувчи сифатида саноатда чиқариладиган (ВИОН-АН, ВИОН-КН) ва полимерлар кафедрасида синтез қилинган тодалардан (СМА-1, СМА-2, СМА-3, МХ-1, ПП-АН-ГМДА ва бошқалар) фойдаланилди.

гуруҳлар билан модификация қилинган тодали сорбентлар яхши ионалмашиниш ва кинетик хусусиятларига эга юпқа материаллар бўлиб, агрессив мухитлар, механик таъсирларга чидамлилиги ва бўқиш даражаси юқори. Улар компонентларни инструментал усуллар ёрдамида ёки халакит берадиган катионлар ва анионлардан ажратиб олиш учун концентрлашда ишлатилади.

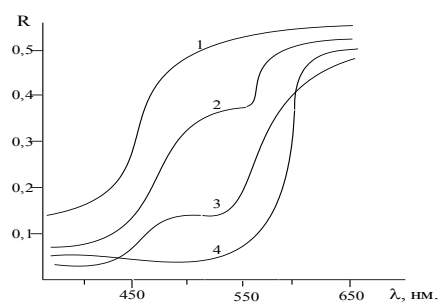
Жадвал2

Полимерли ташувчиларни баъзи хусусиятлари

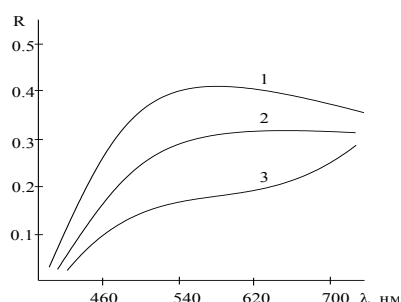
Толани номи	Иммобиллаш учун ишлатилган - реагент	Толани модификацияланган гуруҳлари	Толани ранги	Иммобилизациядан кейин толани ранги
СМА 1	АрсенazoI (Арс I) Арсенazo III (Арс III) Алюминон Метилтимолкўки	Гексаметилен-диамин (ГМДА)	Сариқ	Пушти Оч сиёхранг Пушти Оч сиёхранг
СМА 2	Метилтимол кўки (МТС) Хромазуrol (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, амидин-ва карбоксил гуруҳлар	Оч-сариқ	Пушти
СМА-3	КО	Этилендиамин	Сариқ	Оч жигар ранг

Синтез қилинган толасимон материалларнинг асосий 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 диаметрдан 1-2 тартиб паст.

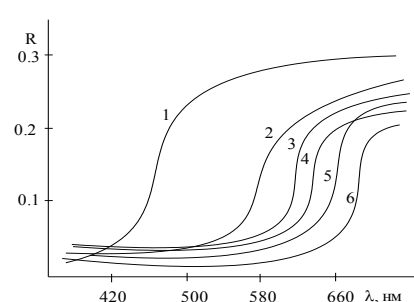
Иммобиллашнинг оптимал шароитларини аниқлаш мақсадида ҳар бир “ОР-ташувчи” системада (30 та система) иммобиллаш шароитини нур қайтариш коэффиценти интенсивлигини таъсир этиш вақтига, температурага, мухитга, реагент концентрациясига ва бошқа омилларга боғлиқлиги ўрганилди.



Расм. 1. ҚОиммобиллашдан олдинги (1) ва кейинги (2) нур қайтариш спектри (3), (4) – ИМКО Cu ва Pb билан нур қайтариш спектрлари.



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



Расм. 3. 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-Жадвалда турли ташувчиларга органик реагентларни иммобилланишнинг оптимал шароитлари келтирилган.

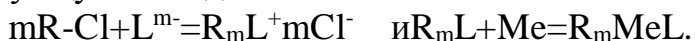
Жадвал 3

Турли ташувчиларга органик реагентларни иммобилланишнинг оптимал шароитлари

Система реагент-ташувчи	Эритмада реагентни концентрацияси, М	Иммобиллаш вақти, мин.	рН	Иммобилланган 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	$1,0 \cdot 10^{-4}$

3 жадвалдан кўришиб турибдики, арсеназо ва трифенилметан катори 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.

Иммобилланган органик реагентларнинг таъсир этиш назарияси. Толали ташувчининг юзасида аналитик сигнални ўлчаш усулини танлашда, ОРни олдиндан концентрлаш ва кейин аниқланаётган металл билан комплекс ҳосил қилишига асосланган усул қўлланилди.



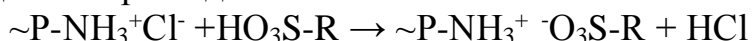
Қаттиқ ташувчиларда органик реагентларни иммобилланиши функционал гуруҳлар ва полимерларнинг кимёвий таъсирлашуви ҳисобига содир бўлади.

Ишлатилаётган компонентларнинг табиатига қараб иммобилланган реагентнинг синтезида индивидуал ёндашув бўлиши шарт, шунинг учун уларнинг ҳосил бўлиш табиати ва характери бир-биридан фарқ қилади.

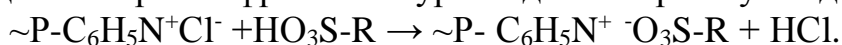
Иммобиллаш механизмини ўрганиш вақтида реагентларни ташувчиларга боғланиши ОР ва сорбентнинг функционал гуруҳлари ўртасидаги таъсир ҳисобига рўй беради. Арсеназо, КО, ХЗ, МТС, ССК молекулаларида сульфогуруҳларнинг бўлиши бу реагентларни ташувчиларга ион алмашилиш ҳисобига иммобилланиш имконини беради.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

ОРни таклиф қилинаётган схема бўйича иммобилланишини ИК-спектроскопиянинг натижаларидан ҳам билса бўлади.

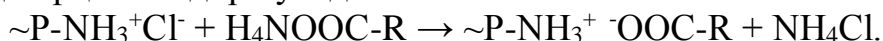
МХ-1 ва СМА-1 га МАК, ПАР- тузларни, Арс. I ва Арс. III, хромазурол ва ПП-АК-ГМДАга иммобилланиши вақтида реагентларнинг сульфогуруҳлари сорбентларнинг ионланган аминогуруҳлари билан қуйидаги схема бўйича реакцияга киришади:



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



АЛМ 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 иммобиллашган системаларни ИК-спектрларидаги ютилиш чизиқларини силжишидан, ёки хлорид-ионларини меркуриметрик титрлаш натижаларидан кўрса бўлади.

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

Гидроко-, аино-, амидин гуруҳлар учун характерли бўлган спектр ютилиш чизикларини силжишидан ($\Delta\nu \approx 60-200\text{см}^{-1}$), 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 чизиклар пайдо бўлганини кўриш мумкин, бу чизиклар реагентларнинг спектрларида намоён бўлмайди.

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

Жадвал 4

Комплекс ҳосил бўлишни оптимал рН

Комплексни табиати	λ_{max} MeR, нм	λ_{max} HR, нм	$\Delta\lambda$	ОптималрН
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

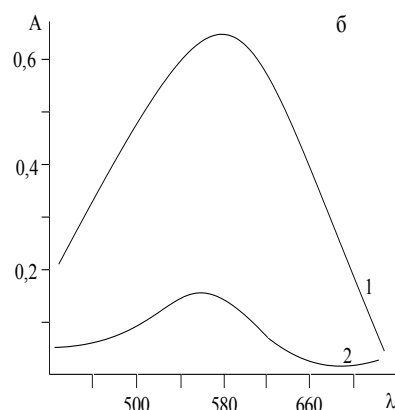
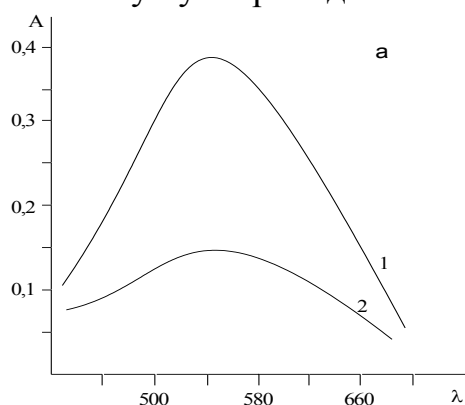
Комплекс ҳосил бўлиш шароитларини оптималлаш. ИМОРни ОЗМ ионлари билан комплекс ҳосил бўлиш оптимал шароитлари топилди. Арсеназо гуруҳи ва трифенилметан қатори регантлари, ҳамда каефдрада синтез қилинган реагентлар билан металл: темир, кўрғошин, мис, алюминий, симоб, кадмий, хром (III), кобальт, никель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

4-5 Расмда металл ионларини ИМОРлар билан комплексларини нур қайтариш спектрининг аналитик сигнали катталигини ўрганилаётган эритманинг кислоталилигига боғлиқлиги кўрсатилган. Эритмада ва қаттиқ ташувчиларда комплекс ҳосил бўлишнинг аналитик ва метрологик тавсифлари солиштирилди. (5-6 жадвал)

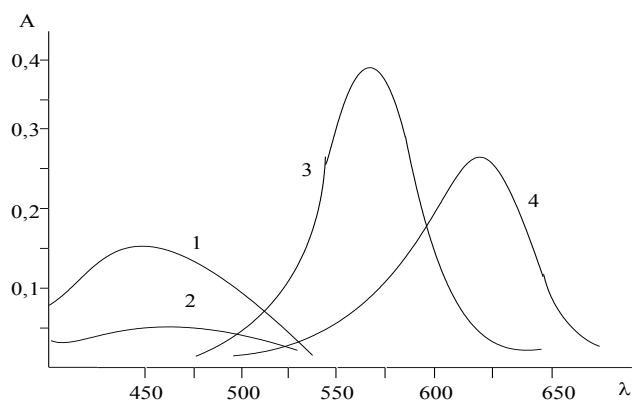
Олинган тажриба натижаларига кўра, комплекс ҳосил бўлиш реакциялари етарлича контрастликка ($\Delta\lambda$) эга. ИМОП иштирокида борган усулларнинг метрологик параметрлари ва аналитик характеристикалари, оддий фотометрик вариантда борадиган усулларга қараганда яхши эканлиги аниқланди.

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

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.



Расм. 4. арсеназо I (а) и арсеназо III (б) иммобиллашдан олдин(1) ва кейинги(2) нур ютилиш спектрлари (Среагент= $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $t=10$ мин., рН=3,5-4,0).



Расм. 5. Хромазуrol – Симмобиллашдан олдин(1) ва кейинги(2) нур ютилиш спектрлари, алюминий билан комплекси (3) – рН=5,8; (4)- рН=2,8.

Динамик шароитларда ион металлларни турли ҳажм ва табиатли эритмалардан аниқлаш мумкинлиги тажриба орқали топилди (жадв. 7-8).

Жадвладан кўриниб турибдики, металл ионларини турли ҳажмлардан аниқлаганда олинган аналитик сигналлар етарли даражада ишончли ва аниқ. Олинган натижалар асосида хулоса қилиш мумкинки, металлари турли ҳажмлардан концентрлаш мумкин ва унинг концентрлаш коэффициентини 90%дан катта бўлади.

Иммобилланган органик реагентлар билан металларни турли хажмлардан 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

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

$V_1, \text{см}^3$	Темирни			Кобальт			Никел		
	F(ΔR)	Найде- но, мкг	Коэф. концен	F(ΔR)	Най- дено, мкг	Коэф. концен	F(ΔR)	Най- дено, 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

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

Олинган натижалар асосида ОЗМларни статик ва динамик шароитларда миқдорини аниқлаш усуллари ишлаб чиқилди.

Гуревич-Кубелка-Мунк функцияси F(R) ва металл концентрациялари орасидаги пропорционал боғлиқлик интерваллари аниқланди. Бунда Гуревич-Кубелка-Мунк функцияси $F(R) = (1-R)^2/2R$ тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилди.

Металларни 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.

Жадвал5

Эритмада ва ташувчида мис ва темирни аналитик тавсифларини солиштирма хоссалари

Реагент	Me	Me:реагент		$\lambda_{\max, \text{нм}}$				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

Жадвал6

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

Реагент	Me:реагент		$\lambda_{\max, \text{нм}}$				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

Ишлаб чиқилган усулёрдамида ИМОР 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

Реал объектларда: сув, тупроқ, озик-овқат махсулотларида, 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 ҳалақит бермайди. (жадв.10-11),

ОЗМ экотоксикантлар ичида энг хавфлиси ҳисобланиб, юқори персистентлиги билан ажралиб туради, ҳамда тупроқ ва ўсимликларда тўпланиб туриш хусусиятига эга.

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

Металл табиати	Иммобилланган реагент	Аралашма номери	Киририлди, 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 атропо-мухит объектларида оғир захарли металлларни иммобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг аналитик қўлланилиши диссертациянинг **бешинчи бобида** 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^{+} , Tl^{+} , 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 храктеристикалари ичимлик сувлари ва сув манбаларининг ГОСТ маълумотлари ёрдамида аниқланди.

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

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 билан топилди, мкг
Водопрвод1	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	

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

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

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	Водопрводли	10,0	10,40	0,036	10,10
ИМХЗ	Ахангаран Д.	1,00	1,02	0,08	1,1
ИМХЗ	Чирчик д.	3,20	3,27	0,15	3,25
ИМХЗ	Водопрвод	2,52	2,56	0,06	2,60
ИМХЗ	Қора-қамиш кан.	2,00	1,9	0,18	2,12

*контрол усул - атом-абсорбцион

Жадвал 14

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

Жадвал 15

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

Сув намунасини номери	Реагент	Киритилди, мкг	Топилди, мкг	S _r	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

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

Объект	Топилди симоб, мкг/л		n	S	Sr
	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

*-атом-абсорбцион усул.

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

Ишлаб чиқилган усул билан металлارни 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

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

Табиий сувларнинг стандарт намуналари (“курук 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 қуруқ намуналарини етказиб берадиган ягона таъминотчидир. Қуруқ 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.

Олинган натижалардан кўриниб турибдики, таҳлил қилинаётган намуналарнинг натижалари ўрганилган сувлар намуналарининг паспорт натижалари билан бир хил.

ОЗМ ИМОП ёрдамида аниқлашнинг ишлаб чиқилган усуллари юқори танлаб таъсир этувчанлиги ва қайта такрорланувчанлиги билан ажралиб туради, сув ва sanoat материалларини таҳлил қилиш учун таклиф қилинаётган усуллари метрологик асосланганлигидан далолат беради.

Жадвал 18

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

Стандарт намуна	Аниқланаётган металл иони	Топилди Me, %	n	Sr	Контрол усулда топилган, %
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
ЛС-95	Zn	38,52	3	0,012	38,50

ОЗМ аниқлашнинг ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усулларини ракобатбардошлигини 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 характеристикаларга кўра бир қатор афзалликларга эга эканлиги аниқланди.

ХУЛОСА

1. Атроф-муҳит объектларида оғир захарли 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 захарли 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 захарли металл ионлари билан комплекслари ИҚ-спектроскопия усулида ўрганилган. Оғир захарли металл ионлари билан иммобилланган реагентлар комплекс ҳосил қилишида ҳам эритма ҳолатдаги функционал аналитик груҳлар иштирок этиши исботланган.
5. Арсеназо гуруҳли ва трифенилметан қатори реагентлари, ҳамда кафедрада синтез қилинган, полиакрилонитрил ва полипропилен матрицали толаларнинг оғир, захарли металл ионлари билан таъсирлашувини ўрганиш натижалари асосида реагентларнинг иммобилланиши ион алмашиниш ҳисобига ҳамда ташувчи ва реагент орасида молекулалар аро кучли водород боғи ҳисобига ҳосил бўлиши кўрсатилган.
6. MNDO, PM3 ва AM1 квант-кимёвий ҳисоблаш усуларини қўллаш орқали айрим керакли аналитик катталикларга (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 нисбатан 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. Имобиллашни муқобил шароитини, сорбцияни, металл ионларини боғлаб олиш даражаси, тақсимланиш коэффициентини, толали сорбентларнинг сорбциялаш ҳажми, кадмий симоб, мис ва темир ионларига нисбатан йўлдош элементлар иштирокида аналитик жихатдан танлаб таъсир этиш натижаларини солиштириш асосида кам ҳажмдаги минерал кислоталарни микдорий десорбциялаш имконияти ва синтез учун бошланғич моддаларнинг топилиши осонлиги синтез қилинган реагентлар ва толали сорбентларнинг келгусида амалий қўлланилиши кўрсатилган. Имобилланган реагентлар металл ионларини 20-30 минут давомида 20-25⁰С ва рН нинг 3-7 (R= 90-99 %) диапазонда микдорий 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 боради. Келтирилган фикрлар ИҚ-спектроскопия натижаларига мос келади
8. Назарий тадқиқотлар натижасида янги органик реагентлар: 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-сульфит натрий, 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота, 2-гидрокси-4-нитрозо нафталъдегид асосида оғир захарли металлларни юқори танлаб таъсир этувчан сорбцион-фотометрик усули яратилди ва амалиётга киритилиш имконияти кўрсатилди. 6-метил-(пиридил-2-азо-м-аминофенол) ёрдамида темир ва кобальтни, 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолда алюминий ва симобни, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфит натрийда симоб, кўрғошин ва темирни, 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота ва 2-гидрокси-3-нитрозо нафталъдегид ёрдамида эса темир, кобальт ва мисни сорбцион-фотометрик аниқлаш усули ишлаб чиқилди.
9. Табиий объектлар ва оқова сув намуналарида оғир захарли металлларни қаттиқ фазали – спектроскопик аниқлашнинг комплекс усули, ҳамда микромикдордаги кобальт, мис, никел, темир ва симобни ичимлик ва табиий сувларда имобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг янги эффектив сорбцион-спектроскопик усули ишлаб чиқилди. Ушбу усул келтирилган элементларни ичимлик ва табиий сувларда $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-3}$ % микдоргача аниқлаш имконини беради, аниқлашнинг қуйи чегарасини камайтиради ҳамда йўлдош компонентлар таъсирини йўқотади. Усулнинг тўғрилиги ва реал объектларда “киритилди -топилди” услуги ёрдамида, ГОСТ стандарт намуналари натижаларини ва атом-абсорбцион усул натижаларини солиштириш асосида тасдиқланди.
10. Тавсия этилган усул реал объектларда синаб кўрилди ва НИГМИ, Марказий аналитик лаборатория, ОТМК янги технология лабораториясида, ЎзР геология ва минерал ресурслар Давлат Қумитаси марказий аналитик лабораториясида, самарқанд вилояти табиатни муҳофаза қилиш қумитаси, Тошкент вилояти ва Бекобод шаҳри СЭСларида, Ядро физикаси институти радиопрепарат бўлимида ва бошқаларда амалиётга тадбиқ этилди.

**ВЫСШАЯ АТТЕСТАЦИОННАЯ КОМИССИЯ
ПРИ КАБИНЕТЕ МИНИСТРОВ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАУЧНЫЙ СОВЕТ 16.07.2013.К.01.02 при НАЦИОНАЛЬНОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА ИМ. МИРЗО УЛУГБЕКА
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

СМАНОВА ЗУЛАЙХО АСАНАЛИЕВНА

**ТЕОРИЯ ДЕЙСТВИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ И ИХ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ
ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

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

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент – 2014

**Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии
при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером**

Докторская диссертация выполнена на кафедре общей, неорганической и аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека.

Полный текст докторской диссертации размещен на веб-странице Научного совета по присуждению учёной степени доктора наук 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана по адресу: www.nuuz.uz.

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

**Официальные
оппоненты:**

Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Шабилалов Азатжон Ахматович
доктор химических наук, профессор

Бабаев Бахром Нуруллаевич
доктор химических наук, профессор

**Ведущая
организация:**

Институт общей и неорганической химии
АН РУз

Защита диссертации состоится "___" _____ 2014 г. в _____ часов на заседании Ученого совета 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана им. Мирзо Улугбека. (Адрес: 100174, Ташкент, ВУЗгородок, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871) 246-02-24; факс: (99871) 246-53-21; e-mail: polyphenol-10@yandex.ru)

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за номером №02, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-02-24)

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2014 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2014 года).

Х.И.Акбаров
Председатель научного совета по присуждению учёной
степени доктора наук д.х.н., профессор
А.Х.Хаитбаев
Ученый секретарь научного совета по присуждению учёной
степени доктора наук к.х.н., доцент
А.М.Геворгян
Председатель научного семинара при Научном совете по
присуждению учёной степени доктора наук
д.х.н., профессор

АННОТАЦИЯ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность и востребованность темы диссертации. Развитие науки и интенсификация всех отраслей народного хозяйства, а также внедрение новых техногенных процессов производства приводит к антропогенному воздействию производственной деятельности человека на окружающую среду и экологическое равновесие. По данным региональной оценки Европейского Союза, самые высокие концентрации стойких токсичных веществ: свинца, кадмия и ртути в окружающей среде наблюдались на Украине (Pb-3102, Cd-54, Hg-36 тонн/год). Выпадения тяжелых металлов, выброшенных в окружающую среду для России составил Pb-80%, Cd-66%, Hg-37%, по другим странам Pb-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.

Сегодня в Республике Узбекистан уровень производства стремительно растет, что вызывает увеличение концентрации тяжелых токсичных металлов. Особую опасность для здоровья населения представляют неэссенциальные элементы (Hg, Cd, Pb, As), антропогенные источники которых довольно быстро увеличиваются.

Востребованность выполнения диссертации характеризуется тем, что повышение загрязнений объектов окружающей среды, особенно ТТМ, выдвигают перед аналитиками и экологами задачу разработки экспрессных, чувствительных и селективных методик установления микроколичеств этих канцерогенов, токсикантов и др. мутагенов.

В этом плане в охране объектов окружающей среды немаловажно определение точных концентраций ТТМ различными физическими, химическими и физико-химическими методами, которое принимает особую актуальность и необходимость. Для практической реализации таких задач при химическом анализе необходимо совершенствование существующих и разработка новых современных методов мониторинга экотоксикантов, в особенности ТТМ. В аспекте реализации теоретических предпосылок и практического подтверждения аналитических определений содержания экотоксикантов также необходимо разработать гибридные методы с иммобилизацией различных комплексообразующих реагентов на полимерных основах и матрицах, отличающиеся высокими метрологическими характеристиками и эксплуатационными параметрами.

Существующие актуальные проблемы могут быть решены введением в аналитическую практику методик определения ТТМ новых специфичных органических реагентов. Наиболее перспективный путь её решения - целенаправленный синтез и иммобилизация органических реагентов с заданными аналитическими характеристиками с последующим прогнозированием их свойств с целью оптимального решения поставленных задач. Актуальным является и разработка приёмов и подходов прогнозирования, как способа дальнейшего

развития сорбционно-спектроскопических методов анализа. В этой области теоретической и прикладной аналитической химии имеются значительные достижения, связанные с исследованиями отечественных и зарубежных исследователей. Однако ряд вопросов проблематичного характера всё же требует глубокого изучения и знания новых подходов и путей решения.

Известно, что теорию действия органических реагентов характеризуют как «систему идей, позволяющую построить аналитическую систему, отыскать оптимальный по природе реагент и среду, в которой будет протекать аналитическая реакция». В решение задач развития теории действия органических реагентов входят следующие этапы: «объяснение наблюдаемых процессов и явлений, предсказание и направление работ по синтезу реагентов с заданными свойствами». В контексте всего приведенного, разработанную методологию и предсказание свойств иммобилизованных аналитических реагентов можно рассматривать как определенный научный вклад в развитие теории действия иммобилизованных органических реагентов, для их использования в аналитической химии и экологии.

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

Международный обзор научных исследований по теме диссертации.

Исследования по разработке сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием иммобилизованных органических реагентов на различных по природе матрицах интенсивно ведутся и достигнуты определенные успехи учеными стран России, Украины, США, Германии, Канады, Индии, Китая и др.

В международных публикациях ученых отмечается, что основное направление развития сорбционной спектроскопии происходит в области получения электрохимических, био-, оптических, флуоресцентных сенсоров для определения веществ, использования грануло- и гелеобразных носителей. Кроме этого развиваются работы по электрохимическим методам, использующих в качестве носителей электроды, модифицированные различными селективными органическими реагентами.

Вместе с тем, исследования, посвященные разработке новых сорбционно-спектроскопических методов, основанных на использовании волокнистых носителей мало. Аналитическое изучение научно-технической литературы показало, что несомненным достоинством полимерных волокнистых материалов является их высокая сорбционная ёмкость и удельная поверхность, удобство в работе, большая избирательность при определении металлов.

Степень изученности проблемы. В настоящее время наиболее разработанными являются оптические, физические и др. методики определения ТТМ, но твердофазно-спектроскопические методы с использованием иммобилизованных органических реагентов (ИМОП) стали бурно развиваться сравнительно недавно.

Анализ данных показал, что многие работы относятся к области электро-термохимии и флуоресцентных методов, оптическим методам определения ТТМ с использованием иммобилизованных на волокнистых материалах органических реагентов уделено недостаточно внимания. На сегодняшний день требования, предъявляемые к метрологическим и аналитическим характеристикам разрабатываемых методов все возрастает, что делает актуальной рассматриваемую проблему разработки новых методик определения тяжёлых и токсичных металлов с использованием иммобилизованных органических реагентов.

Поэтому необходимость в разработке новых, более совершенных и современных методов определения ТТМ, усовершенствования существующих аналитических приемов и процедур, отвечающих современным требованиям, предъявляемым химикам-аналитикам и экологами весьма актуальна и важна.

Связь диссертационного исследования с тематическим планом научно-исследовательских работ отражена в следующих проектах:

Фундаментальный грант Комитета по координации развития науки и технологий при КАБМИН РУз: Ф 22-7. «Синтез региоселективных органических реагентов».

Целью исследования является разработка экспрессных, высокоизбирательных и высокочувствительных сорбционно-спектроскопических методик и тест-систем для определения ТТМ с использованием ИМОП. Создание на основе этих методов общего подхода к прогнозированию свойств и строений специфичных аналитических групп органических реагентов, иммобилизованных на различных типах носителей, синтез новых органических реагентов с заданными свойствами на основе наших теоретических прогнозов и внедрение их в практику анализа различных аналитических и экологических лабораторий.

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

оптимизация условий иммобилизации органических реагентов с сохранением их аналитических свойств;

установление химизма цветных реакций комплексообразования иммобилизованных реагентов с ионами ТТМ;

выявление связи между строением органических реагентов (ОР) с аналитическими характеристиками, прогнозирование перспективных путей их модификации и направленный синтез новых специфичных реагентов на основе нитрозоафтолов;

установление строения и структуры аналитических форм иммобилизованных органических реагентов (ИМОП);

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-амино)фенол, 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламино-фенол, 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 нафтаальдегид и др.);

установление влияния различных факторов и параметров на величину аналитического сигнала;

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.;

сопоставление полученных результатов с таковыми, установленными существующими методиками определения исследованных металлов в растворах.

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 исследований. В качестве методов исследования были выбраны: оптические (сорбционно-спектроскопические, метод отражательной спектроскопии (МОС), атомно-абсорбционный); электрохимические и статистические методы вычисления полученных данных. Используются также элементный анализ, ИК-, ПМР- спектроскопия и квантово-химические расчеты.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

теоретически обоснована и практически реализована иммобилизация различных по природе реагентов для прогнозирования и предсказания оптимального строения органических соединений, основанные на квантовохимической оценке изменения аналитических характеристик в зависимости от строения функциональной и аналитико-активной групп;

исследованы химико-аналитические свойства ОР, иммобилизованных на носителях на основе полиакрилонитрила (ПАН) и полипропилена (ПП), для априорного предсказания структуры различных реагентов и на их основе оптических химических сенсоров на основе ПАН- и ПП-матриц; обладающих необходимыми аналитическими параметрами;

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

разработаны новые методы анализа, основанные на сорбционно-спектроскопическом определении ТТМ с использованием иммобилизованных на волокнистых материалах органических реагентов, с целью улучшения метрологических параметров, эксплуатационных и аналитических характеристик.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения железа, меди, свинца, ртути, кобальта, алюминия и др. металлов в объектах окружающей среды и оценены их метрологические и аналитические характеристики. Проведена их апробация и испытание при анализе различных объектов окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы, биопродукты, воздух и др.);

создан комплекс методик твердофазно-спектроскопического и визуально-тестового определения ТТМ;

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

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что проведено математическое исследование полученных результатов на основе общепринятых критериев, подтвержденные методами добавок, “введено-найдено” и др. на реальных образцах объектов окружающей среды и сравнением с ГОСТИрованными стандартными образцами природных вод и бронз. Обработка полученных результатов проведена с использованием методов математической статистики.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования. Теоретическая значимость полученных результатов исследования заключается в том, что созданы научные основы иммобилизации органических реагентов на волокнистых материалах и показана перспективность применения органических реагентов с новыми ФАГ для иммобилизации, позволившей существенно повысить избирательность определения ТТМ, в частности железа (II, III), кобальта, ртути; научном обосновании и практической реализации введения в фенольное ядро реагентов с электроотрицательными и электродонорными заместителями, что позволило снизить влияние внешних факторов на результаты анализа и повысить избирательность 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 органических иммобилизованных реагентов к анализу различных объектов окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы, биопродукты, воздух и др.).

Внедрение результатов исследования. На основе разработанных методик твердофазно-спектрофотометрического определения ТТМ в объектах окружающей среды проведено внедрение результатов диссертационного исследования в качестве объекта интеллектуального имущества получением патента РУз.

Завершающим этапом стало последующее использование разработанных методик определения ТТМ в анализе объектов окружающей среды г. Ташкента и др. городов Республики Узбекистан. Разработанные сорбционно-спектрофотометрические методики испытаны и рекомендованы к внедрению в практику анализа лабораторий исследования поверхностных вод НИГМИ, Центральной аналитической лаборатории и лаборатории новых технологий АГМК, ЦАЛ Государственного комитета по геологии и минеральным ресурсам РУз, комитета по охране природы Самаркандской области, СЭС Ташкентской области и г. Бекабада, отдела радиопрепаратов ИЯФ и др.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований обсуждались на различных Международных конференциях по аналитической химии: International

Ecological Congress. Russia (1995г.);экологическом конгрессе (Воронеж, 1995г.); Чугаевской конференции (Украина, 2005г.); «Аналитика России» (Воронеж,2009г.),"Аналитик кимёнинг долзарб муоммалари" (Термиз, 2002 и2005гг.); «Конференция по молекулярной спектроскопии» (Самарканд, 2006г.), «Интеграция образования науки и производства в фармации» (Ташкент, 2007г.), TWASRegional Conference of Young Scientists on the topic "Recent Trends in Physical & Biological Sciences", (Bangalore, India), а также на многочисленных республиканских конференциях (2000-2013 гг.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 50 научных трудов, в том числе 8 в международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка 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, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведен список внедрений в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор по анализу работ, опубликованных по фотометрическим и спектрофотометрическим методам определения тяжелых токсичных металлов, а также методики и способы иммобилизации реагентов, их применение в сорбционно-спектроскопических и визуально-тестовых методах, оптических химических сенсорах. Систематизированы данные об определении ТТМ в различных объектах с использованием иммобилизованных реагентов.

Проведенный системный анализ методов определения веществ исследованными органическими реагентами показывает, что большинство работ относятся к области флуоресцентных и электрохимических методов, что обусловило проведение исследований по сорбционно-спектроскопическому определению, направленных на расширение возможностей иммобилизации волокнистых полимерных материалов.

Отмечено, что работы по иммобилизации органических реагентов на волокнистых сорбентах отражательной спектроскопией 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-ViS SPECORD M-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 спектров использовали импульсные лампы МФК-150 и ИСК-25.

Технические данные прибора UV-ViS SPECORD M-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 $\Delta_2\text{E}$, а для УФ-области спектра галогенная лампа с напряжением 6 В и мощностью 20Вт для видимой области спектра.

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

При получении ИМОП использовали органические соединения различных классов, а также синтезированных 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.

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.

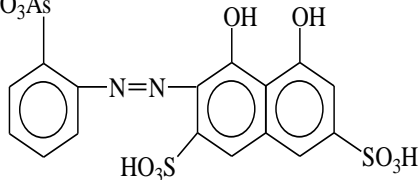
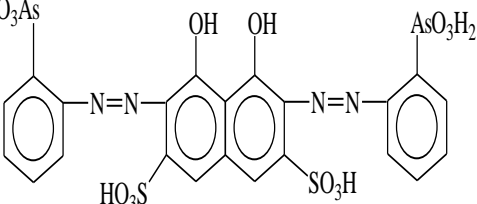
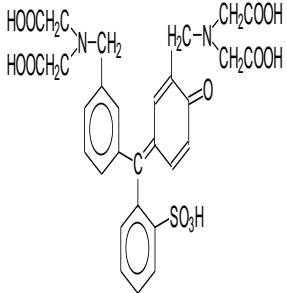
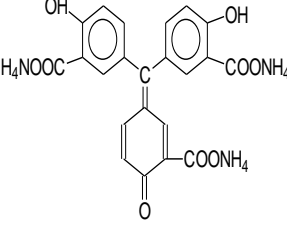
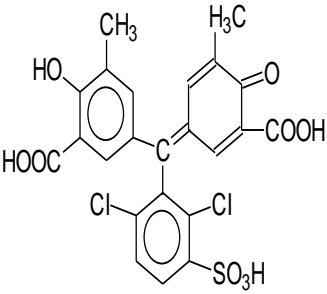
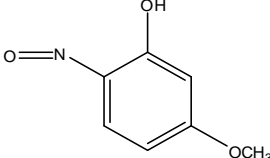
Понятие “иммобилизация” при применении к органическим реагентам в широком плане включает ограничение подвижности молекул соединений за счет их реакций с функциональными группами полимерных материалов, а в узком смысле – химические методы их закрепления.

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 образованию комплексов, полученных в растворе, позволяющих использовать существующие аналитические реагенты и закономерности реакций, протекающих в растворе для создания новых оптических химических сенсоров на основе ПАН-матрицы. Некоторые характеристики полимерных носителей приведены в таблице 2.

В качестве твердого носителя использовали 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-[(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	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-(α-(3-карбокси-5- метил-4- оксоциклогексадиен- 2,5-илиден-1)-2,6- дихлор-3- сульфобензил/-3- метилсалициловая кислота, три- натриевая соль.	Алюминон $C_{22}H_{23}O_9N_3$	
6	2-нитрозо-5-метокси фенол (R1)	$C_7H_7NO_3$	

7.	Метилтимоловый синий	Метилтимоловый синий (МТС) $C_{37}H_{43}O_{13}Na_2S$	
8.	N-метиланабазин- α -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-сульфонокислый натрий	ПАР-соль $C_{15}H_9O_7N_3Na_2$	
13.	3 - гидроксн - 4 - нитрозо- 2 - нафтой кислота (R_2)	$C_{11}H_7NO_4$	
14.	2 - гидроксн - 3 - нитрозо нафтаальдегид	$C_{11}H_7NO_3$	

Волокнистые сорбенты, обладающие хорошими кинетическими и ионообменными характеристиками, представляющие собой тонкие материалы, устойчивые к агрессивным средам и механическим воздействиям, проявляют 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	Арсенazo I (Арс I) Арсенazo III (Арс III) Алюминон Метилтимоловый синий	Гексаметилен-диамин (ГМДА)	Бежевый	Розовый Светло-фиолетовый Розовый Светло-фиолетовый
СМА 2	Метилтимоловый синий (МТС) Хромазурол (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 карбок-сильная группы	Светло-желтый	Розовый
СМА-3	КО	Этилендиамин	Оранжевый	Светло-коричневый

Основные преимущества синтезированных волокнистых материалов - их 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.

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

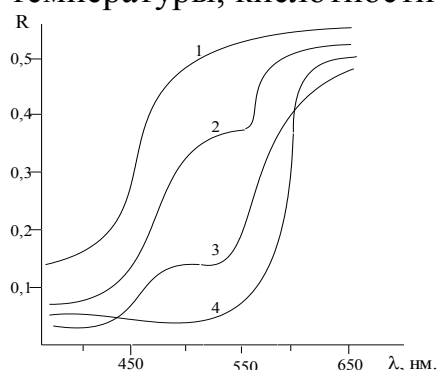


Рис. 1. Спектры отражения диска сорбента до (1) и после (2) выдерживания в растворе КО, (3), (4) – спектры отражения диска ИМКО с Cu и Pb.

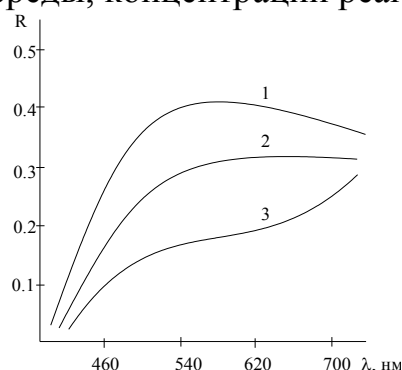


Рис. 2. Спектры отражения диска волокна МХ-1-ГМДА до (1), после (2) иммобилизации Арс III 3-спектры отражения комплекса с Fe(II) при pH=2,5. (C Fe = $1,0 \cdot 10^{-4}$)

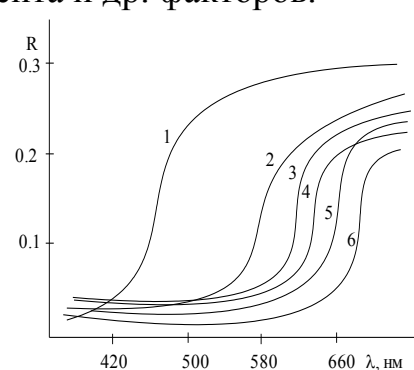


Рис. 3. Спектры отражения диска сорбента ВИОН-АН-1 до (1) и после (2) выдерживания в растворе Арс III, 3, 4, 5, 6-спектры отражения комплексов с Cu, Ni, Co, Fe соответственно

Обобщенные данные по оптимизации условий иммобилизации приведены в табл.3.

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	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Из табл. 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, максимальная концентрация реагентов на сорбенте составляет от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль, что соответствует их СОЕ и ДОЕ.

Теория действия иммобилизованных органических реагентов. При выборе способа получения аналитического сигнала на поверхности носителя пользовались способом, предполагающим предварительное концентрирование органического реагента и последующего комплексообразующего его взаимодействия с ионами определяемого металла.

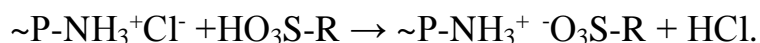


Иммобилизация органических реагентов на твердых носителях происходит за счет химического взаимодействия функциональных групп

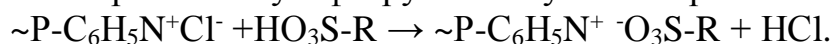
органических реагентов и полимеров. Причем, в зависимости от природы используемых компонентов в синтезе иммобилизованного реагента необходим и важен сугубо индивидуальный подход и поэтому природа и характер их образования значительно отличаются друг от друга.

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

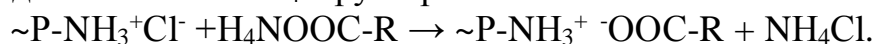
При иммобилизации Арс. I и Арс. III на МХ-1 и СМА-1, МАК и ПАР-соли, а также хромазуrolа на ПП-АК-ГМДА очевидно, что сульфогруппы изученных реагентов вступают в реакцию с ионизированной аминогруппой сорбентов по схеме:



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 реакции 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 функционально-аналитические группы, ответственные за комплексообразование в иммобилизованных и нативных реагентах аналогичны, указывающие на сохранность их структуры также и в иммобилизованном состоянии.

Смещение полос на сорбентах характерных для гидроксо-, амино- и амидиновых групп ($\Delta\nu$ колеблется от 60-200 cm^{-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 иммобилизованными органическими реагентами.

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 650-480 см⁻¹, отсутствующие в ИК-спектрах реагентов, отнесенные к колебаниям, ответственным за валентные связи -O-Me.

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

Найдены оптимальные условия комплексообразования ИМОП с ионами ТТМ. Изучено влияние кислотности, температуры, и др. 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).

Таблица 4

Оптимальные значения pH комплексообразования

Природа комплекса	λ_{\max} MeR, нм	λ_{\max} HR, нм	$\Delta\lambda$	Оптимальное значениерН 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

На рис.4-5 показана зависимость величины аналитического сигнала спектров отражения от кислотности анализируемого раствора для ионов металлов с ИМОП. 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 ($\Delta\lambda$). 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 pH среды на 1-3 единицы в кислую область, что способствует увеличению избирательности определения металлов.

Увеличение избирательности при использовании иммобилизованных органических реагентов объясняется тем, что при комплексообразовании на твердой фазе более высоки требования к конфигурации и устойчивости полученных комплексов, образуемых различными ионами.

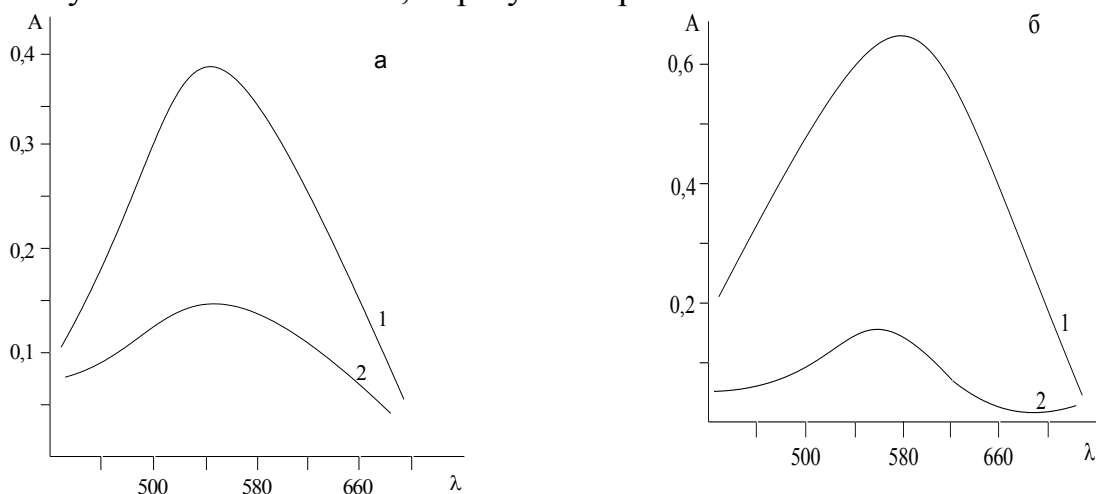


Рис. 4. Спектры поглощения арсеназо I (а) и арсеназо III (б) до(1) и после (2) иммобилизации (Среагента= $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $t=10$ мин., $pH=3,5-4,0$).

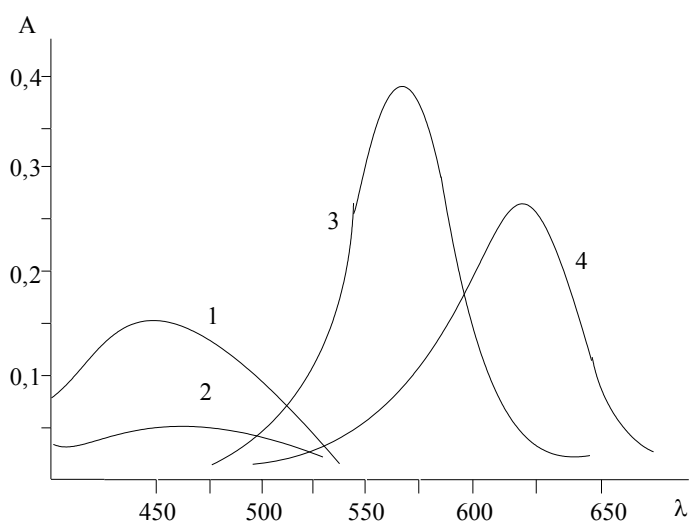


Рис. 5. Спектры поглощения хромазуrola – S до (1) и после (2) иммобилизации комплексы хромазуrola – с алюминием (3) – при $pH=5,8$; (4)- при $pH=2,8$.

Были проведены эксперименты по установлению возможности определения ионов металлов из различных объемов и природы растворов в динамических условиях (табл.7-8)

Из данных табл. 7-8 видно, что при определении ионов металлов из различных объемов полученные аналитические сигналы достаточно приемлемы и надёжны. На основе полученных результатов, можно сделать вывод, что возможно концентрирование и при этом его коэффициент концентрирования составляет более 90 %.

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		$\lambda_{\max}, \text{нм}$				ϵ		pH_{\max}	
	раствор	носитель	реагента		комплекса		В растворе	носитель	раствор	носитель
			раствор	носитель	раствор	носитель				
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

Таблица 7

Результаты определения металлов с помощью иммобилизованных органических реагентов 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

Таблице 8

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

$V_1, \text{см}^3$	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

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 ИМОП (табл.9).

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

Таблице 9

Метрологические характеристики разработанных методик определения ряда металлов с помощью ИМОР

Реагент	Металл	Интервал определяемых концентраций металла, мкг/мл		Коэффициент концентрации	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	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

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 ИМОР раствора исследуемого металла. Полученные значения коэффициентов отражения и разностей оптических плотностей до и после регенерации с носителей для различных циклов хорошо воспроизводятся.

Установлено, что диски 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 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

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 будут оказывать мешающего влияния на АС 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.

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	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

На основании проведённых нами исследований по сорбционно-спектроскопическому определению 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**.

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·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 объектах, прежде всего, необходимо располагать данными о количественных соотношениях и взаимодействиях 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 исходя из данных ГОСТов на питьевую воду и водоемких вод. Некоторые результаты о содержании компонентов в питьевой воде приведены в табл. 12-16.

Таблица 12

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

Номера образцов вод	Иммобилизованный реагент	Введено железа, мкг	Найдено железа, мкг	Sr · 10 ²	Найдено контрольным методом, мкг
Водопроводная 1	ИМАрс. I	-	1,65±0,05	1,0	1,68
		3,00	4,72±0,24	1,3	
2.	ИМАрс. III	-	2,76±0,39	3,0	2,40
3.	ИМАрс. III	-	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. I	-	2,90±0,40	2,8	2,87
		3,00	5,24±0,17	3,2	
2.	ИМАрс. III	-	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	

Таблица 13

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

ИМОР	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
ИМХЗ	Р. Кара-камыш	2,00	1,9	0,18	2,12

*-атомно-абсорбционным методом.

Таблица 14

Конкурентоспособность разработанной методики определения алюминия с помощью иммобилизованных реагентов 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 меди в образцах вод (100 см³; P=0,95; n=5)

Номера образцов вод	Реагент	Введено меди, мкг	Найдено меди, мкг	S _r	Найдено меди контрольным методом, мкг
1	2	3	4	5	6
Водопродовная 1	ИМАрс.III	-	0,95±0,01	0,090	1,00
		2,00	3,12±0,21	0,14	
		4,00	5,71±0,20	0,11	
2	ИМАрс.III	-	1,64±0,12	0,13	1,68
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		3,00	5,92±0,07	0,05	
3	ИМАрс.III	-	2,90±0,09	0,06	2,9
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		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	
		4,00	6,90±0,09	0,06	
5	ИМКО	-	3,97±0,07	0,05	3,9
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		3,00	5,92±0,07	0,05	
Речная 1	ИМАрс.1	-	1,11±0,12	0,01	1,16
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		3,00	5,92±0,07	0,05	
2	ИМКО	-	2,35±0,10	0,04	2,50
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		3,00	5,92±0,07	0,05	
3	ИМАрс.III	-	2,66±0,17	0,06	2,30
		2,00	4,84±0,16	0,11	
		3,00	5,92±0,07	0,05	

Таблица 16

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

Объект анализа	Найдено ртути, мкг/л		n	S	Sr
	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

*-атомно-абсорбционный метод.

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

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. Результаты определений приведены в таблицах 17 и 18.

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

Разработанные методики определения ТТМ 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 микроколичеств Cu, Mo, Re, U, Pb, Mn, Se, Zn, Co, Cr, Ni, Cd, Fe и Al.

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

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

Из таблицы 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 конкурентоспособности разработанных сорбционно-спектроскопических методик определения ТТМ сравнены некоторые метрологические характеристики и аналитические параметры предложенных методик 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 только не уступают известным и широко применяемым методикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показаны преимущества использования волокнистых сорбентов для определения ионов ТТМ при анализе объектов окружающей среды по сравнению с гранулами и порошками. Обоснована необходимость поиска новых иммобилизованных реагентов для определения 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 специфических аналитических свойств иммобилизованных реагентов;
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 растворах;
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 палиакрилонитрильного (ПАН) и полипропиленового (ПП) волокон с ионами ТТМ 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,

обеспечивающий наиболее благоприятный с точки зрения избирательности или контрастности реакций показала перспективность и преимущества новой группы аналитических органических реагентов производных нитрозоафтолов по сравнению с их аналогами на основе нитрозоафтолов. 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 процесса 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 от 3-7 (R=90-99%);

Исследование химизма аналитических реакций и установление функционально-аналитических групп (ФАГ), реагирующих с ионами ТТМ, влияние их 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. Результаты теоретических исследований позволили ввести в аналитическую практику новые органические реагенты 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-нафтой кислота, 2-гидрокси-3-нитрозо нафталальдегид, которые легли в основу комплекса высокоизбирательный сорбционно-фотометрических методик определения тяжелых токсичных металлов.

С помощью реагентов 6-метил-(пиридил-2-азо-м-аминофенола разработаны сорбционно-фотометрические методики определения железа и кобальта, 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола - сорбционно-фотометрические методики определения алюминия и ртути, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислого натрия- методики опреде-

ления ртути, свинца, железа, 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты и 2-гидрокси-3-нитрозо нафтаальдегида- железа, кобальта и меди.

9. Разработан комплекс методик твердофазно-спектроскопического определения ТТМ в природных объектах и образцах сточных вод, а также новый эффективный метод сорбционно-спектроскопического определения микроколичеств кобальта, меди, никеля, железа и ртути в питьевой и природной водах с использованием иммобилизованных органических реагентов. Данный метод позволяет определять указанные элементы в питьевой и природной водах на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}\%$, снижая предел обнаружения металлов и устраняя влияние сопутствующих компонентов. Правильность методик подтверждены методом «введено-найдено» при анализе реальных объектов, сопоставлением со стандартными ГОСТИрованными образцами и сравнением с данными, полученными атомно-абсорбционным методом;
10. Предлагаемые методики апробированы на реальных объектах и внедрены в практику лабораторий исследования поверхностных вод НИГМИ, Центральной аналитической лаборатории и лаборатории новых технологий АГМК, ЦАЛ Государственного комитета по геологии и минеральным ресурсам РУз, комитета по охране природы Самаркандской области, СЭС Ташкентской области и г. Бекабада, отдела радиопрепаратов ИЯФ и др.

**THE HIGHER ATTESTATION COMMISSION UNDER THE CABINET
OF MINISTERS
OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN**

**SCIENTIFIC COUNCIL 16.07.2013 . K.01.02.of the NATIONAL UNIVERSITY of
UZBEKISTAN for the AWARD of SCIENTIFIC DEGREE of DOCTOR of SCIENCES**

**THE HIGHER ATTESTATION COMMISSION AT CABINET OF
MINISTERS OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN**

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN NAMED AFTER MIRZO
ULUGBEK**

SMANOVA ZULAYXO ASANALIEVNA

**THEORY OF ACTION OF IMMOBILIZED ORGANICAL REAGENTS AND THEIR
ANALYTICAS POSSIBILITIES AT DETERMINATION OF HEAVY TOXICAL
METALS**

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

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent -2014

The subject of the doctoral dissertation is registered under № 20.02.2014/B2013.1.T11 at Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan.

Doctoral dissertation is carried out at National university of Uzbekistan.

The full text of the doctoral dissertation is available on web page of the Research council on award of scientific degree of doctor of sciences 16.07.2013. K.01.02. of the National university of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek in address:100174, Tashkent,VUZ-gorodok,NUUZ,chemical faculty. www.nuuz.uz

Abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is available on the web page www.tuit.uz and on the web page of the information-educational portal ZIYONET to 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, professor
Leading organization:	Tashkent Institiety

Defense will take place on «__» _____2014 at ____ at the meeting of research council number 16.07.2013. K.01.02.of the National university of Uzbekistan. (Address: 100172, Tashkent, 108, VUZgorodok str. Ph.: (99871) 238-64-43; fax: (99871) 238-65-52; e-mail: polyphenol-10@yandex.ru).

Doctoral dissertation can be reviewed at the Information-resource centre of the National university of Uzbekistan registered as № 01. (Address: 100174,Tashkent,VUZ-gorodok,NUUZ).

Abstract of dissertation sent out on «__» _____ 2014 year
(mailing report № _____ on _____ 2014)

X.I.Akbarov
Chairman of scientific council on award of
scientific degree of doctor of sciences
doctor of chemical sciences, professor
A.Kh. Khaitbaev
Scientific secretary of scientific council on award of
scientific degree of doctor of sciences doctor of
chemical sciences, dosent
A.V.Gevorgyan
Chairman of scientific seminar under scientific
council on award of scientific degree of doctor of
sciences, doctor of chemical sciences, professor

SUMMARY OF THE DOCTORAL DISSERTATION

Topicality and demand of the subject of dissertation. Development of science and intensification of all branches of national economy and also introduction of new technogenic processes of production have resulted in antropogenic influence of industrial activity of man on the environment and ecological equilibrium According to the data of regional evaluation of stable toxic compounds in the countries of the European Counsel the highest concentrations of Pb, Cd and Hg in the environment have been noted in the Ukraine (Pb-31,02; Cd-54, Hg-36 ton/year).Release of heavy metals to the environment for Russia equaled Pb-50%; Cd-66%; Hg-37% and in some others countries: Pb-10%,Cd-21%,Hg-58%,.Short analysis of the situation interms of these tree 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 –surce the release and then they accumulate in neighbouring countries .

At presente time in the Republic of Uzbekistan the level of manufacture is rapidly growing and this results in the increase of the concervation of HTM compared with global scale of some natural processes. The most dangerous for the health of population are the non-essential elements (Hg, Cd, Pb, As) . For this reason the monitoring of pollutions of objects of environment especialy HTM has acquired special importance and actuality. Qualitative and quantitative determination of ions of HTM has acquired important and necessary demands and has pulled out before analysts and ecologists the task of elaboration of express sensitive and selective methods of determination of microquantities of these elements which are dangerous toxicants, cancerogens and mutagens.

In this regard in the process protection of objects of the environment it is important and necessary to determination precise concentrations of HTM by different physical, chemical and physico-chemicals methods. For the practical realization of this problem at chemical analysis it is necessary to improve perfection existing methods analysis and elaborationof new modern methods ecotoxicants monitoring (espessially HTM). In the aspect of realization of theoretical prerequisites and practical confirmation of analytical determination of ecotoxicants concentrations it is necessary to elaborate some new hybrid methods with immobilization of different complexe-forming reagents on polymeric bearers and matrixes differing by high meteological and operation parameters.

Existing actual problems can be solved by introducing to the analytical practices of the methods of HTM determination of some new selective and specific organic reagents.The most perspective way of their solution is the purposeful synthesis and immobilization of new organic reagents with some definite analytical characteristics with following forecast of their properties with the aim of the optimal solving of the given tasks.

Elaboration of methods and approaches of prognosis as method of further development of sorption-spectroscopical method of analysis is an actual problem. In this range of theoretical and applied analytical chemistry there are considerable achievements bonding with investigations of home and foreign investigators, but row of questions of problematical character has demanded of deep investigation and knowledges of new approaches and methods of their decision.

It is known that theory of action of OR is characterized as “system of ideas” allowing to construct of some analytical system to find optimal by nature reagent and medium in which analytical reaction will be carried out. In decision of some tasks of development of theory of OR action the following stages need to be taken into account: explanation of observed processes and phenomena; prediction and direction works by synthesis of reagents with given properties. Thus the elaborated methodology and predication of properties of immobilized analytical reagents can be considered as definite scientific contribution in development of theory of action of IMOR for their using in analytical chemistry and ecology.

Conformity of research to priority directions of development of science and technologies of the Republic of Uzbekistan. The investigation was carried out with accordance of planes of research works of departments of general, inorganic and analytical chemistry of NUUZ by theme: „Elaboration of optical and electro-chemical methods of determination and of some heavy and toxic metals in objects of environment, biological and industrial materials and also in food products “ with registration N 76025022 and on the base of fundamental grant of Committee by coordination of development of science and technologies at Cabinet Ministers of RUZ :F-22.07 „Synthesis of regioselective organic reagents ” and is an result of scientific investigations of author which were carried out during 1995-2013 years.

International review of scientific researches on the dissertation theme. Investigations by elaboration of sorption-spectroscopical methods of analysis with using of immobilized organic reagents of different by nature matrixes have been carried out intensively and definite successes were achieved by scientist of Russia, Ukraine, USA, Germany, China, India and other.

In international publications it is not that the base direction of development of sorption-spectroscopical methods are carried out in direction of using bearers as granulars or gels. Also investigations have been developed in field of electro-chemical methods using as bearers-electrodes modified by different selective organic reagents.

However investigations devoted to elaboration of new sorption-spectroscopical methods based on the using of porous materials in their high sorption capacity and specific surface, comfort in work, high selectivity at determination of cations of different metals.

Degree of study of problem. At present time of optical, physical and some other methods of HTM determination are the most used and elaborated but solid phase-spectroscopical methods with using of immobilized organic reagents are developed comparatively recently.

Analysis of data has shown that too many works in ranges electrochemistry and fluorescence, optical methods of HTM determination with using immobilized on fibrous materials OR is devoted in sufficient attention. At present time demands to metrological and analytical characteristics of new elaborated methods are increased and by this reason elaboration of new methods of HTM determination with using of JMOR has become very actual problem.

Therefore necessity in elaboration of new more perfect and modern methods of HTM determination, improvement of existed analytical methods and procedures corresponding to modern demands produced to analysts and ecologists is very actual and important.

Connection of dissertational research with the thematic plan of scientific-research works is reflected in following projects:

Fundamental grant of Committee by coordination of science and technologies development at RUz F-22-7 „Synthesis of regioselective organic reagents”

Purpose of research is 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 construction of specific analytical groups in organic reagents immobilized on different types of bearers; synthesis of new organic reagents with given up properties on the base of our theoretical prognoses and introduction of them in practice of analysis of different analytical and ecological laboratories.

To achieve this goal the following tasks of research is solved:

- optimization of immobilization conditions of organic reagents with preservation of their analytical properties; determination of mechanism of coloured reactions of complex-formation of immobilized organic reagents 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 nitronaphtols;
- analytical groups (FAG): (6-methyl-pyridil-2-azo-aminophenol; 1-(5-methyl -2-pyridilfzo) -5-diethylaminophenol ; 1-(4-antipyridilazo) -2-naphthol sulphoacid; 1-(2-pyridilazo)-2-oxynaphtalin-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 ;wing of elaborated methods in analysis of different by nature model binary ,triple and more complex mixtabiological objects ,industrial materials
- comparison of obtained results with results obtained by existing methods of determination of the investigated metals in solution.

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

Subject of research-heavy toxic metals and their compounds which are an ekotoxicants and pollution of environments.

Methods of research. Investigations methods optical (sorption-spectroscopical methods of reflection spectroscopy, atom-absorbntional,

electrochemical and statistical methods of calculation of obtained data were used as methods of 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 following methods of solidphase-spectroskopal 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-spectroskopal 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 precission their optical characteristics

Reliability of obtained results is based mathematical investigation of obtained results on the base of general criterions confirmed by methods of additions; ”introduced-determined” on the real objects of invironment 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 fibrons 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) scientific basing and practical realization of introduction in phenolic coil some reagents with electronegative and electrodonoral substitutors 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 objects of the invironment

with improving metrological and analytical characteristics; using of new IMOR to analysis of different objects of the environment (natural waters, sewages, soils, bioproducts, air).

Realization of results of research. On the base of elaborated methods of solidphase-spectroscopical determination of HTM in objects of the environment introduction of result of this dissertation as object of intellectual property (patent of RUz) was carried out.

The final stage was the subsequent using of elaborated methods of HTM determination in analysis of objects of the environment of Tashkent and some others towns of RUz. Elaborated sorbtion-spectroscopical methods were tested and recommended to introduction in practices of analysis of laboratories by investigation of surface water NIGMI, Central analytical laboratory and laboratories of new technologies AMMC, CAG of state committee by geology and mineral resaurus RUz; Committee by protection of nature of Samarkand region; SES of Tashkent region and c.Bekabad; Department of radiopreparates InYaPh.

Approbation of work. The studies discussed at various international conferences on analytical chemistry: International Ecological Cogress. Russia (1995); Environmental Congress (Voronezh, 1995); Chugaevskoy Conference (Ukraine, 2005); "Analysis of Russia" (Voronezh, 2009), ² Analyst kimening dolzarb muommalari (Termiz, 2002 and 2005.)"The Conference on Molecular Spectroscopy" (Samarkand, 2006), "Integration of Science Education and production in Pharmacy" (Tashkent, 2007), TWAS Regional Conference of Young Scientists on the topic "Recent Trends in Physical □ Biological Sciences", (Bangalore, India), as well as numerous national conferences (2000-2013.).

Publication of results. It is published 52 proceedings, including 8 scientific papers in the international journals on a dissertation theme.

Structure and volume of dissertation. The dissertation consists of Introduction, six Chapters, Conclusion, 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 object 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 reveals, the list of introductions in practice of research results, data on published works and dissertation structure are given.

In the first chaptera literature review by analysis of works published by 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 are carried out 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 insufficiently 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. 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 measuring 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 UV 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 $\Delta_2\text{E}$ and for UV-range of spectrum – halogenic lamp with tension 0,6 V and power 20 W for visible range of spectrum.

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

At obtain IMOR organic reagents of different classes and also compounds synthesized on departments of organical chemistry; inorganic and analytical chemistry of NUUZ containing different FAG (table 1) have been used. It is known that aro-dyes containing in their molecules electron-donor (ED) substituents are the most sensitive. Aro-dyes with electron-acceptor (EA) substituents are more election analytical reagents. Simultaneous introduction of ED and EA substituents in dyes molecules has caused the most influence on colour of reagents and complexes with they formed and by this reason such reagent are perspective by such parameters and selectivity and sensibility.

In third chapter base results of investigation of analytical properties of OR group Arsenazo, threephenylmethanic row and also reagents synthesized on the department of analytical and inorganic chemistry NUUZ immobilized on PAN-and Pp-matrixes\$ 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 compound molecules owing to their reaction with functional groups of polymeric materials then chemical methods of attaching.

Chemico-analytical properties of OR immobilized on bearers on the base PAN and PP obtained from local, accessible and cheap raw-materials. It was determined that OR after immobilization on fibers have presented their chemico-analytical properties. Conditions of formation of metals complexes on matrixes are the same

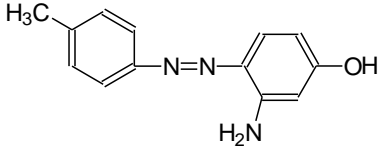
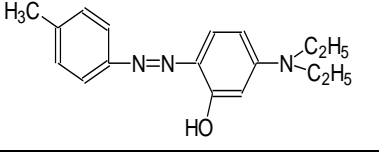
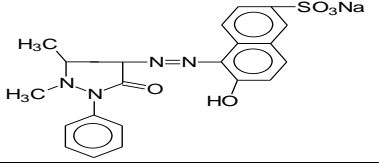
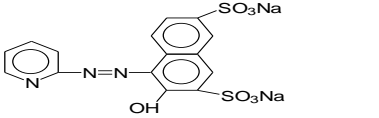
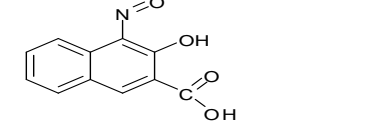
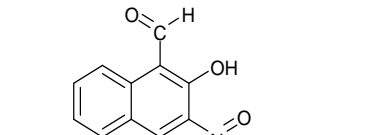
to their formation in solution that can allowed to use existing analytical reagents and regularities of reactions carrying out in solution for elaboration new optical chemical sensors on the base of PAN-matrix . Some characteristics of polymeric bearers are presented in table 2.

Polymeric sorbents turn out by industry (ВЮН-АН; ВЮН –КН) and sorbent obtained on the department of polymers of chemical faculty of NNUz (CMA-1, CMA-2, CMA-3, MX-1, PP-АН-ГМДА) were used as solid bears.

Table 1

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

№	Name of reagent	Technical name Brutto formular	Structural formular
1.	Soddium salt of 2-(1,8-dioxy-3,6-disulpho-2-naphthylazo) benzolarcenic acid	Arsenazo I (uranon, toron, Ars. I) $C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_2AsNa$	
2.	3,6-Bic-[(o-arsenophenyl)azo]-4,4-di-oxynaphthalyn-2,7-disulfoacid	Arsenazo III (Apc III) $C_{22}H_{18}O_{14}N_4S_2As_2$	
3.	3,3-Bic-N,N-di(carboxymethyl)- aminoethyl-o-crezol sulphoacid	Ksilenic orange (KO) $C_{31}H_{32}O_{13}N_2S$	
4.	5-(3,3-Dicarboxy-4,4-dioxibenzohidryliden)-2-oxo-1,3-cyclohexadien-1-carbonic acid, threeammonium salt	Hromazurol, Alberon $C_{23}H_{16}O_9N_4S_2$	
5.	5-(α-(3-Carboxy-5-methy-4-oxocyclohexadien-2,5-iliden-1)-2,6-dichlor-3-sulphobenzyl/-3-methylsalicilicacid, threesodiumsalt-	Aluminon $C_{22}H_{23}O_9N_3$	
6.	2-Nitrozo-5-methoxy phenol (R ₁)	$C_7H_7NO_3$	
7.	Methyltimolic dark blue	MTDB $C_{37}H_{43}O_{13}Na_2S$	
8.	N-methylanabazin-α-azo-1,8-aminonaphthol-4,8-disulpho acid	MAA $C_{21}H_{22}O_7S_2N_4$	

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-naphtol sulpho acid	AAN-S C ₂₃ H ₁₇ O ₅ N ₄ Na	
12.	1-(2-Pyridilazo)-2-oxinaphtaline-6-sulphoacid sodium	PAOS-salt C ₁₅ H ₉ O ₇ N ₃ Na ₂	
13.	3 - Hydroxy - 4 - nitroso- 2 - naphtic acid (R ₂)	C ₁₁ H ₇ NO ₄	
14.	2 - Hydroxy - 3 - nitrozonaphtaldehyde	C ₁₁ H ₇ NO ₃	

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

Table 2

Some characteristics of polymeric bearers

Name of fiber	Immobilized reagent	Modified groups	Colour of fiber	Colour of fiber after immobilization
CMA 1	Arsenazo -I Arsenazo -III Aluminon Methyltimolic dark blue	Hexame -tylenia Mine (HMDA)	Beige	Pink Light -violet Pink Light -violet
CMA 2	Methyltimolic dark blue Hromazurol	Hidroxy-amine sulphoacide	Beige	Light -violet Pink
BHOH-AH-1	Arsenazo -I Arsenazo -III	Amino-and Amidinal groups	Beige	Pink Light -violet
MX-1	Arsenazo -III	Primary and NH ₂ - groups; Amidine and carboxylic groups	Light- yellow	Pink
CMA-3	Ksilenic orange	E Vnglouliamine	Orange	Light-braun

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

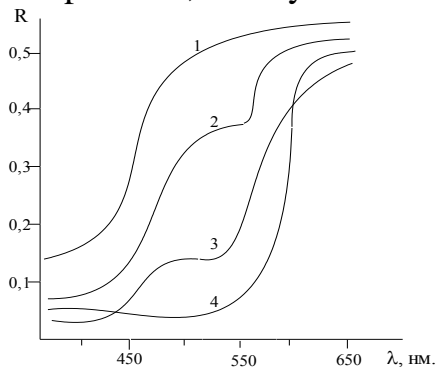


Fig.1. Reflection spectrums and sorbent disk before (1) and after (2) enduration in solution of ko, reflection spectrums of disk IMKO with Cu (3) and Pb (4)

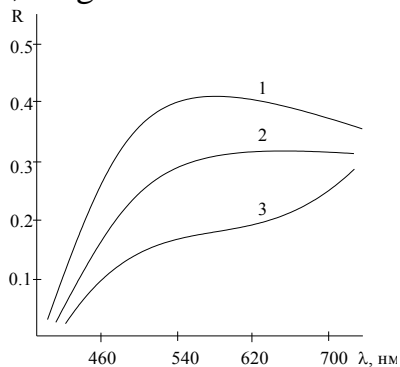


Fig.2. Reflection spectrums of sorbent MX-1-ГМДА before (1) and after (2) enduration in solution of ArsIII; reflection spectrum of complex with Fe (3) at pH = 2,5 ($C_{Fe} = 1,0 \times 10^{-4} M$)

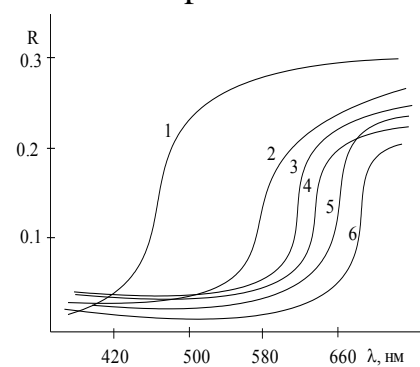
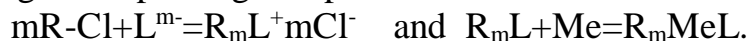


Fig 3 Reflection spectrums of disk ВНОН-АН-1 before (1) and after (2) enduration in solution of ArsIII; reflection spectrums of complex with Cu (3); Ni (4); Co(5) and Fe(6)

It is shown from table 3 that reagents of arsenazo group and threphenylmethanic row and also reagents syutesised on department of chemical faculty of NUUZ have immobilized on bearers during from 5 t 10 minuts; maximal concentration of reagents on sorbents was equaled from $1,0 \times 10^{-5}$ to $1,0 \times 10^{-3}$ moles what correspond to their statical exchanging capacity (SEC) and dynamical exchanging capacity (DEC).

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



Immobilization of ors on the solid bearers has carried out owing to chemical interaction their functional groups with benzer (polymer):

At investigation of immobilization mechanism the supposition was propored that attaching of reagent on bearer has carried out owing to interaction between functional groups of OR and sorbent. For example presence in molecules Arsenazo, KO,HZ, MTDB, SSK sulphogroups has carsed possibility their immobilization on bearers owing to ionic chaging. Attaching of ALM molecules canbe 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-spectroskopy.

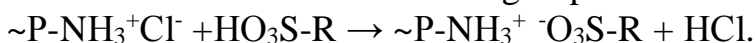
Generalized data about optimization of conditions of immobilization are presented in table 3.

Table 3

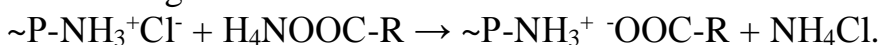
Optimization of immobilization conditions of organical reagents

System Reagent-bearer	Reagent concentration in solution, M	Time of immobilization, min.	pH of medium	Concentration of immobilized, M
ArcI-MX-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,0 \cdot 10^{-5}$
ArcIII-MX-1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6	5-6	$4,2 \cdot 10^{-5}$
ArcIII-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	$1,0 \cdot 10^{-4}$

At immobilization Ars.I and ArsIII on bearers MH-1 and SMA-1; MMA,PAOS-salt and HZ on bearer PP-AK-GMDA 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 of several $-\text{COONH}_4$ groups of the reagent:



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 ($\Delta\nu=60-200\text{cm}^{-1}$) 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 adequate to results of chemical and IR-spectroscopical investigations.

Confrontation of IR-spectrum of complexes and organical reagents has shown that in IR-spectrums complexes bands in diapazone $650-480\text{ cm}^{-1}$ have appenred absenting in IR-spectrums of reagents and with were attributed to vibrations of the valent bond –O- Me.

In fourth chapter results of complex-formation of HTM cations with JMOR in solid phase are presented; the optimal conditions of this process were determined; properties of some OR 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 and threephenylmethanraw rav and also by reagents synthesised on the department of chemical faculty with ions of such metals as Fe, Pb, Cu, Al, Hg, Cd, Cr(III), Co and Ni: has been investigated (table 6).

Table 4

Optimal values of Ph at complex-formation

Nature of complex	λ_{max} MeR,nm	λ_{max} HR,nm	$\Delta\lambda$	Optimal value of pH
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

On the figure 5 dependence on value of analytical signal of repulsion from acidity of analysed solution is presented for complexes of Al with IMOR. Comparison of analytical characteristics and metrological parameters of complex formation in solution and also on the solid beares was carried out (table 5).

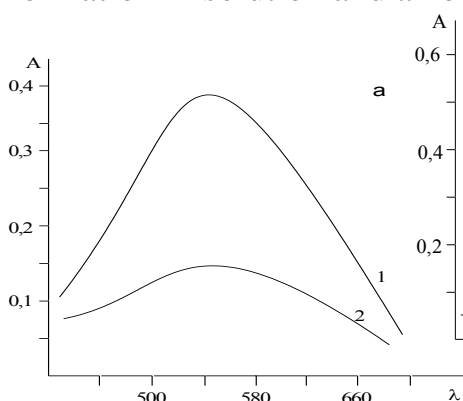


Fig 4. Spectrums of absorbtion of Arsenazo I (a) and Aesenazo III (b) befor (1) and after (2) immobilization (C_{reagent}=1,0·10⁻⁴M, t=10min, pH=3,5-4,0).

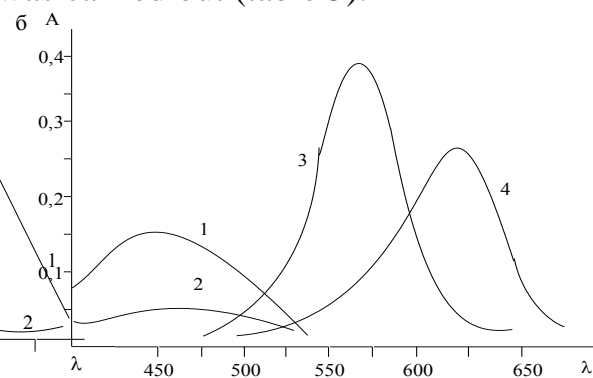


Fig 5. Spectrums of absorbtion Khromozurol-S before (1) and after (2) immobilization and complex of Khromozurol with aluminium at pH=5,8 (3) and pH=2,8 (4)

Table 5

Comparison characteristics some analytical parameters of complexes iron and copper cations with some organical reagents in solition 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	Solition	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 lark 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	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 volumes ($C_{Me} = 10,0$ mkg)

Experiments were carried by determination of possibility of determination

V, sm^3	IMX3 - Fe			IMXO- Hg		
	F(ΔR)	Determined, mkg	Coefficient of concentrating	F(ΔR)	Determined, 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

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 comparison with usual photometrical method at determination of HTM increasing of strenght forming complexes was observed (displacement of pH in more acid range).

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			Kobalt			Nikel		
	F(ΔR)	Determined, mkg	Coefficient	F(ΔR)	Determined, mkg	Coefficient	F(ΔR)	Determined, mkg	Coefficient
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 static and dynamical conditions were proposed. Intervals of proportional dependence between values of function $F(R)$ Gurevich –Kubelki-Munk and concentration calculated by equation: $F(R)=(1-R)^2/2R$.

Table 9

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

Reagent	Metal	Interval of the determined concentrations metals, mkg/ml		Koefficient 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
	Ni	3,18-59,05	1,91-59,80	100	0,026
	Cu	5,04-39,69	5,04-39,69	85	0,023

Treatment of obtained data of quantitative determination of metals has shown that carrying out determinations and proposed methods in dynamical conditions have a high sensibility and reproduction in comparison with results obtained in static conditions. At investigation of possibility of repeated using of bearers for prognosis of application of sorbents process sorption –desorption 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.

It was determined that disks obtained from IM-Ars1 and IM-Ars III can be used repeatedly after regeneration to 12-15 times and from IM-KO, IM-AGM, IM-X3 and IM-CCK and also synthesised-to 10 times.

Table 10

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

Comporition of analysed mixture, mkg	Detemined Cu, mkg ($\bar{x} \pm \Delta X$)	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

For quantitative determination HTM in real objects: waters, soils, plants, ores, food propducts it was necessary to determine some outside components which can render preventing influense on the AS investigatel metals and correspondenly on the precision of their determination. For this model double, triple and more complex mixtures HTM with outside preventing metals in such mixtures are presented in table (table 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	S _r
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 ($V=100 \text{ sm}^3$; $P=0,95$; $n=5$)

Number of water sample	Reagent	Introduced Fe, mkg	Determined of Fe, mkg	Sr · 10 ²	Determined by contred 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
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 know that HTM are attributed to more etoxicants 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 control ofmethad of iron determination by IMPAR and IMX3 in water samples ($n=5$, $P=0,95$)

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	Rivr-kara kamish	2,00	1,9	0,18	2,12

*-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 correspondenly elaboration methods can be used for analysis of real natural objects and industrial materials.

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

Table14

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

Objekt investigation	Determinet of Al, mkg/l		S _r
	Elaborated method	Arom –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	IMArs.III	2,00	4,84±0,16
3	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	ИМКО	-	2,35±0,10
3	IMArs.III	-	2,66±0,17	0,06	2,30

Scine drinking water and sources of water – supply and also ores and minerals are characterized by different compositions wide diapazones of concentrations of metals cations; (mg/dm^3) : $n \times 10^{-2}$ (Ca^{2+} , Na^+); $n \times 10^{-4}$ (Ag^+ ,

Te⁺, Be²⁺, Ag²⁺, Cr⁶⁺, Pb²⁺ and some others); variety forms of them 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 prevented elements because from these factors such parameters as trustworthiness, rightness and reproducibility of elaborated methods and obtained results have been depended. Qualitative and quantitative characteristics of waters have been valued on the base of “state standards” data on the drinking water and water-sources. Some results about content of components in drinking water according to “state standards” are presented in tables 14-18.

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
Sewage	21,0±0,04	22,2	5	0,04	0,011

*-by atom – absorption method.

Table 17

Results of determination of different metal 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	IMArs.III	0,168±0,04	0,067	0,19
GO 7148-95	Fe	IMArs.III	0,97±0,01	0,006	0,98
GO 7148-95	Al	IMMTB	0,48±0,02	0,023	0,50

As shown from tables the results obtained by photometrical method have corresponded to data obtained by method of reflected spectroscopy 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 18

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

Analyzed material	Determined metal	Determined of Me %	n	Sr	Determined of Me 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

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

From tables 17 and 18 it is shown 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 Comitet by heology and protection entrails of Republik 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 microquantitives of following metals: Na, K, Ca, Mg, Cu, Mo, Re, U, Pb, Mn, Se, Zn, Co, Cr, Ni, Cd, Fe and Al.

On the base of carrying out investigations it is possible to conclude that elaborated methods of sorbtion- spectroscopically determination of ions of HTM can be used to analysis of model binary, triple and more complex mixtures 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 shown 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 compared with some metrological and analytical parameters of others independent and wide used analytical methods. It was determined that elaborated sorbtion-spectroscopical methods by many analytical exploitational and others parameters don't yield to known and wide used methods but by some parameters even have exceeded them.

CONCLUSION

1. Literature data about using fiber sorbents and ion-exchanging 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 granuls and powder have been shown. Necessarity of search of new immobilized reagents for determination metals in different objects was ground.
2. New scientific trend in analytical chemistry based on the sorbtion-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, exploitational and analytical parameters was developed.
3. Pysico-chemical and analytical properties of immobilized reagents on the base of reagents Arsenaza and threephenylmethan row and also synthesized on the department of organical chemistry NUUz sorbited 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 of 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 and theophenylmethanic raw 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 EMN, MNDO, RMZ and AM-1 has allowed in apriori to predict the structures of different reagents having some necessary analytical parameters (sensitivity, contrastion of reactions and conditions of their carrying out).
7. On the base on comparison optimal conditions of immobilization, sorbtion, degree of extraction of metals ions, coefficients of distribution, sorbtion 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 an perspective of practical using of synthesized reagents and fiber sorbents. Immobilized reagents quantitatively have extracted ions of metals during 20-30 min at temperature 20-25⁰C in pH diapazone 3-7 (R=90-99%).

8. Complex of methods of solidphase – spectroshopical and visually-testing determination of HTM in natural objects and samples of sewage and also new effective method of sorbtion – spectroskopical determination of Co, Cu, Ni, Fe and Hg in drinking and natural waters with using of immobilized organical reagent has been elaborated . This sorbtion – spectroskopical method has allowed to determine abovementioned metals in drinking and natural waters on the level $n \times 10^{-6} - n \times 10^{-3} \%$ 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 – absorbtion method.
9. Elaborated methods were aprobated at analysis of real objects and were introduced in practics of laboratories by investigation of surface waters NYSMY; SES (sanepidemic station) of Tashkent region and Bekabad; department of radiopreparates of INP (Institute of nucleur physies) and others. Some obtained experimental data have been introduced in educational process at reading of lectures , carrying out seminars and labaratory works with bachelors and masters by courses : “Analysis of environment objects”; “Optical methods of analysis “ ; “Physical methods of analysis “ ; “ Metrology statistics and computer in analytical chemistry” on the departments of NUUZ ; SamSU; Term.SV Tash.Pharm.I.

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 // Узбек. химич. журн. – Ташкент, 2007. №5. – С.46-48.
2. Сманова З.А., Мансурходжаев У.М. Экстракционно-фотометрическое определение никеля с азореагентом 2-(5-метилпиридилазо)-2-гидрокси-5-метоксибензолом // Вестник НУУз. – Ташкент, 2005. – №4. – С.124-126.
3. 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 // Узбек. химич. журн. – Ташкент, № 2. – 2008. – С.52-55.
4. Сманова З.А. Иммобилизация, как способ улучшения аналитических характеристик органических реагентов // Узбек. химич. журн. Ташкент, 2009. – №4. – С.72-76.
5. Сманова З.А. Определение железа с помощью иммобилизованного конго красного // Вестник НУУз. – Ташкент, 2009. – № 3. – С.39-41.
6. Сманова З.А., Хайруллаева М., Ишманова З.М. Сорбционно-фотометрическое определение свинца иммобилизованным арсеназо. // Вестник ТашГТУ. – Ташкент, 2009. – № 3-4. – С.245-248.
7. Жалолитдинов А.Б., Сманова З.А., Кучканбаев В.С. 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол, как новый реагент для определения ртути(II). // Узбек. химич. журн. – Ташкент, 2009. – №1. – С.58-60.
8. Сманова З.А. Тест-методы определения металлов иммобилизованными азореагентами. // Докл. АН РУз. – Ташкент, 2009. – №5. – С.58-60.
9. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение ртути с помощью 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенола // Химич. промышлен. – Санкт-Петербург, 2009. – Т.86. – № 4. – С.207-210.
10. Сманова З.А., Мулдахметов З.М. Иммобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААНС-2,6 для экспрессного определения ртути. // Известия НАН РК. Серия химическая. – Астана, 2009. – №5. – С.51-54.
11. Сманова З.А., Геворгян А.М., Искандарова С.Г. Новый реагент 1-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол для определения висмута // Фармацевт. журн. Ташкент, 2009. – №1. – С.17-21.
12. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя // Вестник НУУз, Ташкент, 2010. – № 4. – С.124-127.
13. Сманова З.А. Разработка сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием иммобилизованных органических реагентов (обзор) // Вестник НУУз. – Ташкент, 2010. – № 4. – С.67-71.

14. Сманова З.А. Экспрессное определение ртути иммобилизованным на полимерные материалы аналитическим реагентом // Энциклопедия инженера-химика. Санкт-Петербург. 2010.-№9.-С.40-45.
15. Сманова З.А., Гафурова Д.А., Савчков А.В. 1-(2-Пиридил-азо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислый натрий иммобилизованный реагент для определения железа// Журн.общей химии- Санкт-Петербург, 2011.- № 4.-С.648-651.
16. Сманова З.А. Иммобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААНС-2,6 для экспрессного определения ртути// Энциклоп.инжен.-химика.-Санкт-Петербург, 2010. №5. С.27-31.
17. Сманова З.А. Иммобилизованные реагенты группы Арсеназо для определения хрома// Химич. промышлен.-Санкт-Петербург, 2010.- Т.87.-№ 4.-С.204-208.
18. Сманова З.А., Геворгян А.М., Мамажанова Г.А. Сорбционно-фотометрическое определение алюминия на поверхности полимерного носителя // Узбек. химич. журн.-Ташкент, 2010.- № 2.-С.38-41.
19. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение железа иммобилизованным хромазуолом.//Химия и химич.технол.- Ташкент, 2011,- №5. С.27-31.
20. Сманова З.А. Мониторинг природных вод с использованием иммобилизованных реагентов для определения тяжелых и токсичных металлов//Докл. АН РУз.- Ташкент, 2011. №, С.16-18.
21. Сманова З.А. Определение ионов кадмия сорбционно-фотометрическим методом с помощью нового иммобилизованного реагента. //Узб. химич. журн. Спец. выпуск. 2011, с.188-191.
22. Сманова З.А., Савичева С.В., Мансурходжаев У.М., Орахбаев Д.Т. 4-(2-Метиланабазиназо)-м-фенилдиамин -новый азореагент на ионы палладия. //Узб. химич. журн. 2011, №5. с.48-51.
23. 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-сульфокислого натрия. //Узб. химич. журн. 2011, №6. с.30-34.
24. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение хрома иммобилизованным метилтимоловым синим.//Химия и химич. технол.- Ташкент, 2011. №1. С.27-31.
25. 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.
26. Сманова З.А., Савичева С.В., Орахбаев Д.Т. 4-(2-Метиланабазиназо)-м-фенилдиамин -новый азореагент на ионы палладия. //Отраслевые аспекты технических наук. 2011, №12. с.18-21.

27. Сманова З.А., Бобомуродова М.С., Шаимардонов Ш.З., Инатова М.С. Симобни азореагентлар ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш // Вестник НУУз, 2012, с.162-167.
28. Сманова З.А. Имобилизованные реагенты для определения тяжелых и токсичных металлов // Доклады АН РУз. 2011. №5, С.58-60.
29. Собиров С.К., Сманова З.А., Тожимухамедов Х.С., Мета-метокси фенолни нитрозолаш. // Узб. химич. журн. 2012, №1. с.55-58.
30. Сманова З.А., Х.С.Таджимухамедов, Ж. Шермухаммад угли. Аналитические возможности новых органических реагентов группы фенола нафталинового ряда // Докл. АН РУз.-Ташкент, 2013. № 5. С.34-36.
31. Nurmukhammadov J., Smanova Z., Tojimukhamedov H., Inatova M. Synthesis new nitrosonaphthols and their application in analytical chemistry // the advanced science open access journal. 2003. № 312 chemical engineering. V.1.P.16-22.
32. 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. // Узб. химич. журн. 2013, №6. с.58-62.
33. IAP 20120309. Собиров С.К., Сманова З.А., Тожимухамедов Х.С. Способ определения иона железа (II) аналитическим методом.
34. Сманова З.А., Таджимухамедов Х.С., Нурмухаммадов Ж. Ш. Способ определения иона кобальта (II) аналитическим методом.

II бўлим (II часть; II part)

35. Smanova Z.A., Shesterova I.P, Karibjan E.A. Sorbtion and photometric determination of heavy metals in water // International Ecological Cogress. Russia. 1998. С.58-59.
36. Сманова З.А. Методы определения кадмия в объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных реагентов. XXII-Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинёв, 2005. С.498-499.
37. Сманова З.А. Иммобилизованные органические реагенты для определения тяжёлых и токсичных металлов в объектах окружающей среды. XXII-Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинёв, 2005. С.499-500.
38. Сманова З.А. Определение тяжёлых и токсичных металлов как загрязнителей окружающей среды. «Аналитик кимё ва экологиянинг долзарб муаммолари» илмий амалий конференция материаллари. Самарканд. 2006. 286-287 б.
39. Сманова З.А. ИК-спектроскопическое изучение иммобилизованных органических реагентов и их комплексов. III-Международная конференция по молекулярной спектроскопии. Самарканд 2006. С.96.
40. Сманова З.А. Применение ИК-спектроскопии для определения механизма иммобилизации реагентов трифенилметанового ряда. III-

- Международная конференция по молекулярной спектроскопии. Самарканд 2006. С.96-97.
41. Сманова З.А. Полимерные волокна как чувствительные основы оптических сенсоров. Междунар. конф. «Актуальные проблемы химии и физики полимеров» Ташкент. 2006. С.87.
 42. Сманова З.А., Хаитбаев А.Х. Азотметинные производные как реагенты на ионы металлов. Илмий конф. материаллари «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажакга» Тошкент 2007. С.8-9.
 43. Сманова З.А., Джамолов Х., Дехканова Р. Симобни янги N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислота реагенти ёрдамида аниқлаш. Илмий конф. Мат.«Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажакга». Тошкент 2007. С.101-102.
 44. Сманова З.А., Геворгян А.М. Имобилизованные органические реагенты для определения свинца. Республика илмий-амалий конф. материаллари. Тошкент. 2007. 27-30 б.
 45. Сманова З.А., Кутлимурадова Н.Х. Симоб(II)ни 6-метилпиридил-2-азо-p-аминофенол билан фотометрик аниқлаш. Республика илмий-амалий конф. материаллари. Тошкент. 2007. 19-20 б.
 46. Сманова З.А. Фотометрическое определение ртути и железа. Республиканская научно-практическая конференция «Роль женщин в развитии научно-технического прогресса» Ташкент 2008. С.177-179.
 47. Сманова З.А. Возможности применения иммобилизованных органических реагентов для определения тяжелых и токсичных металлов. Материалы международной научной конф. 2008. С.53.
 48. Сманова З.А., Геворгян А.М., Гафурова Д.А., Джамалов Х.Т., Бойкелдиева М.Б. Имобилизованные реагенты для определения ртути. Материалы юбилейной международной научной конференции, посвященной 90-летию НУУз, Ташкент 2008. С.152-153.
 49. Сманова З.А., Геворгян А.М., Мамажанова Г.А. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта иммобилизованным N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислотой. Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России 2009» Краснодар. 2009. С.226.
 50. Сманова З.А. Имобилизованные трифенилметановые красители-аналитические реагенты на тяжелые металлы. «Республика илмий амалий конференцияси материаллари. Самарканд 2009. С.63-64.
 51. Сманова З.А., Таджимухамедов Х.С. Анализ воды. Методическое пособие. Ташкент 2008. 53с.
 52. Qutlimurotova N.Kh., Smanova Z.A. 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, 2014 at JNCASR, Bangalore.