

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

БОБОЖОНОВ ХИКМАТ ШАВКАТОВИЧ

**ИММОБИЛЛАНГАН ОКСИАЗОРЕАГЕНТЛАР БИЛАН
ҚЎРҒОШИН ВА РУХ ИОНЛАРИНИ СОРБЦИОН-СПЕКТРОСКОПИК
АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент – 2021

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Бобожонов Хикмат Шавкатович Иммобилланган оксиазореагентлар билан қўрғошин ва рux ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усулларини ишлаб чиқиш.....	3
Бобожонов Хикмат Шавкатович Разработка сорбционно-спектроскопического определения ионов свинца и цинка иммобилизованными оксиазореагентами.....	21
Bobojonov Khikmat Shavkatovich Development of sorption-spectroscopic determination of lead and zinc ions by immobilized oxyazoreagents.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	41

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

БОБОЖОНОВ ХИКМАТ ШАВКАТОВИЧ

**ИММОБИЛЛАНГАН ОКСИАЗОРЕАГЕНТЛАР БИЛАН ҚЎРҒОШИН
ВА РУХ ИОНЛАРИНИ СОРБЦИОН-СПЕКТРОСКОПИК АНИҚЛАШ
УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси **Ўзбекистон Республикаси**
Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2020.4PhD/K324
ракам билан руйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (узбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyo.nuuz.uz) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Усманова Хилола Уматалиевна**
кимё фанлари номзоди, доцент

Расмий оппонентлар: **Абдурахманов Эргашбой**
кимё фанлари доктори, профессор

Яхшиева Зухра Зиятовна
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот: **Тошкент фармацевтика институти**

Диссертация ҳимояси **Ўзбекистон Миллий университети** ҳузуридаги
DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 ракамли Илмий кенгашнинг «10» сентябр 2021 йил соат 16⁰⁰
даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кучаси, 4-уй. Тел:
(99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

Диссертация билан **Ўзбекистон Миллий университетининг** Ахборот-ресурс марказида
танишиш мумкин (13-раками билан руйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет
кучаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail:
chem0102@mail.ru).

Диссертация автореферати 2021 йил «5» 04 кунни таркатилди.

(2021 йил «5» 04 даги 5 ракамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
раиси, к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, к.ф.д.

Н.Х.Кутлимуратова
Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
кошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., доцент

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарбиги ва зарурати. Дунёда сўнгги йилларда ишлаб чиқариш даражаси жадал суръатлар билан ўсиб бормоқда, бу эса оғир захарли моддалар концентрациясининг атроф-муҳит объектларида ошишига олиб келади. Антропоген таъсирлар орасида рух ва кўрғошин ҳам аҳоли саломатлиги учун хавф туғдиради. Бугунги кунга келиб, оғир захарли металлларни аниқлаш учун ишлаб чиқилган усулларнинг метрологик ва аналитик хусусиятларига қўйиладиган талаблар тобора ортиб бормоқда, бу эса кўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг мавжуд бўлган усулларини такомиллаштириш ҳамда янги усулларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Дунёнинг етакчи олимлари томонидан оғир захарли металл ионларини аниқлашнинг селективлиги, сезгирлиги ҳамда экспресслиги юқори бўлган усулларини, шу жумладан, сорбцион-люминесцент усулини ишлаб чиқиш ва ривожлантириш бўйича илмий изланишлар ўтказилиб келинмоқда. Аниқланаётган ионларнинг биологик фаоллиги ва захарлилиги каби хоссаларини инобатга олсак, ишлаб чиқариш ҳамда атроф-муҳит объектларидан ушбу металлларни аниқлаш, уларнинг таркиби ҳақида тезкор ва аниқ маълумотлар олишнинг зарурлиги сорбцион-люминесцент усулларни ривожлантириш муҳим аҳамият касб этади.

Республикамизда кимё саноатини ривожлантиришда атроф-муҳит объектлари таркибидаги рух ва кўрғошин ионларини аниқлашнинг люминесцент усулларини яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Олиб борилаётган дастурий чора-тадбирлар асосида мазкур йўналишда маълум ютуқларга эришилган, айниқса, оқава сувлар, чиқинди ва озиқ-овқат маҳсулотлари таркибини сифат ва миқдорий назорат қилиш бўйича кенг қамровли ишлар олиб борилмоқда. Жумладан, органик реагентларни иммобиллаш ёрдамида атроф-муҳит нинг турли объектларида металл ионларини аниқлаш учун янги сорбцион-люминесцент услублар ишлаб чиқилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Маҳаллий хомашёни қайта ишлаш, тубдан янги турдаги маҳсулот ва технологиялар ишлаб чиқаришни ўзлаштириш асосида тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатидан янги босқичга кўтаришни такомиллаштириш» вазифалари белгилаб берилган. Республикамизда кимё саноати, халқ хўжалигида рух ва кўрғошин каби металлларнинг кенг ишлатилиши сабабли, уларни аниқлаш учун замонавий, янада ишончли, тезкор ва арзон сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сонли «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йилида амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги ПФ-4947-сонли фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини

ривожлантиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983 сонли ва 2019 йил 3 апрелдаги «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-4256 сонли Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Турли табиатли ташувчиларга иммобилланган органик реагентлар ёрдамида тезкор ва юқори талаб таъсир этувчан сорбцион-люминесцент анализ усулларини ишлаб чиқиш бўйича тадқиқотлар жаҳон илмий марказларида жадал олиб борилмоқда.

Дунёнинг етакчи илмий марказларида оғир ва заҳарли металлларни аниқлаш ишлари электрокимёвий, оптик ва физик усулларга бағишланган. Хорижлик олимлардан Ю.А. Золотов, А.Н. Туранов, М.И. Беклемишев, И.В. Смирнов, Ю. Сасаки, Ю. Суго, С. Сузуки, А.Р. Циганкова, О.В. Лундовская, В.П. Дедкова, О.П. Швова, С.Б. Саввин, Хиеронг Жун ва Ҳиросаки Натолар айнан мазкур йўналишда ишлар олиб борганлар. Ўзбекистонда кимёвий сенсорлар ва аниқлашнинг тест-методларини ишлаб чиқиш билан Э. Абдурахманов, (электрокимёвий методлар), Б.Д. Кабулов, М.А. Насимов, И.П. Шестеровалар (оптик методлар) шуғулланганлар. Ўзбекистон миллий университети аналитик кимё кафедрасида люминесцент оптик датчикларни яратиш бўйича ишлар 1990-йилларда профессор Л.Е. Зельцер бошчилигида бошланган. Экстракция усулларида фарқли равишда қаттиқ фазали спектроскопия усулида заҳарли эритувчилардан фойдаланишни талаб қилмайди ва таҳлилнинг экологик хавфсизлигини таъминлайди. Шу сабабли, рух ва кўрғошинни аниқлашнинг мавжуд аналитик жараёнларини такомиллаштириш ҳамда замонавий талабларга жавоб берадиган янги, янада илғор ва замонавий люминесцент усулларини ишлаб чиқиш зарур.

Металл ионларини аниқлашда фойдаланиш учун ҳар хил таъсирларга чидамли, танлаб таъсир қилувчан, қўллашга қулай бўлган, юқори сирт майдони ва сорбция сифимига эга бўлган сорбентлар ёрдамида кимёвий сенсор ишлаб чиқиш долзарб ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги.

Диссертация иши Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф-7-48 (2017-2020 й.) «Полимер материаллари юзасида иммобилизация қилинган металл нанозаррачаларининг фазавий ўзгариши механизмини ўрганиш», А-12-53 «Экотоксикантларни атроф-муҳит объектларида фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усулларини ишлаб чиқишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар» (2015-

2017 й.) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади атроф-муҳит объектларида кўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг сезгирлиги, селективлиги ва аниқлиги юқори бўлган сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

кўрғошин ва рухни аниқлаш учун янги люминесцент реагентларни танлаш;

оксиазобирикмаларни ҳар хил турдаги сорбентларга иммобиллаш имкониятларини ва оптимал шароитларини аниқлаш;

оксиазобирикмаларнинг ташувчига иммобилланиш механизмини ҳамда уларнинг кўрғошин ва рух ионлари билан комплекс ҳосил қилишини оптимал шароитларини топиш;

органик реагентларни иммобиллаш орқали уларни аниқланаётган металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиш реакцияларининг спектрал-люминесцент хусусиятларини ва метрологик хоссаларини яхшилаш;

оксиазобирикмаларни эритмада ва қаттиқ юзада электрон кўзгалувчан ҳолатида протолитик мувозанатини аниқлаш;

атроф-муҳит объектларидан кўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг сезгирлиги ва селективлиги юқори бўлган сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти – атроф-муҳитнинг турли хил объектлари, оқава ва табиий сувларнинг стандарт намуналари, озик-овқат маҳсулотлари ва бошқалардан иборат.

Тадқиқотнинг предмети – атроф-муҳитни ифлослантирувчи ва экологик заҳарли бўлган кўрғошин ва рух ҳамда уларнинг бирикмалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Ушбу мақсадда оптик сорбцион-спектроскопик (спектрофотометрик, люминесцент, нур қайтариш спектроскопияси, атом-абсорбцион) ва олинган маълумотларни ҳисоблаш учун статистик усуллар танланди. Шунингдек, элемент анализ, ИК-спектроскопик ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги куйидагилардан иборат:

кўрғошинни аниқлаш учун янги люминесцент реагент сифатида эриохром кўк-қора R ва рухни аниқлаш учун эриохром қизил B аниқланган;

эриохром кўк-қора R ва эриохром қизил B ни турли хил ташувчиларга иммобиллашнинг имкониятлари ўрганилди ва эриохром қизил B ни декстраннинг полимер гели Molselect G-15 га ва эриохром кўк-қора R ни Sephadex G-25 га иммобиллашнинг оптимал шароитлари ва механизми топилган;

иммобилланган эриохром кўк-қора R ва эриохром қизил B ни фотопротолитик хоссалари топилган;

иммобилланган эриохром кўк-қора R ва эриохром қизил B ёрдамида кўрғошин ва рухни аниқлашда самарали натижа кўрсатди. Кўрғошин ва

рухни қаттиқ фазали-люминесцент аниқлаш учун янги реагент-ташувчи системалари аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

кўрғошин ва рухни аниқлаш учун органик реагентларни иммобиллашдан фойдаланишни асослаш атроф-муҳит объектлари ва озиқ-овқат маҳсулотларида кўрғошин ва рухни сорбцион-люминесцент аниқлашнинг истиқболли усуллари ишлаб чиқишга имкон берган;

уларнинг метрологик ва аналитик хусусиятлари баҳоланган, таклиф этилган реагентнинг иммобилланган ҳолатда аниқлаш чегараси эритмадагига нисбатан рух учун 16 марта, кўрғошин учун 10 марта ортишига эришилди. Усуллар атроф-муҳит объектларида (табiiй, оқава ва ичимлик сувлари, озиқ-овқат маҳсулотлари ва бошқаларда) текширилган;

кўрғошин ва рухни аниқлаш учун тавсия этилган сорбцион-люминесцент усулларнинг афзаллиги шундаки, заҳарли металлларни сорбцион концентрлашдан кейин тўғридан-тўғри иммобилланган реагентлар юзасидан аниқлаш имконияти мавжуд.

Ишлаб чиқилган усул «Олмалиқ тоғ-кон металлургия комбинати» ОАЖ «Марказий рух заводи» лабораториясида ва «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда аналитик кимё лабораторияларида атроф-муҳит объектлари ва технологик материаллардан кўрғошин ва рух ионларини аниқлашда қўлланилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги олинган натижаларни «киритилди-топилди», «стандарт намуналар», «қўшимчалар қўшиш», квант кимёвий ҳисоблашлар ва бошқа усуллар билан тасдиқланганлиги, атроф-муҳит объектларининг реал намуналари ДавСТ усуллари билан солиштирилганлиги ва математик статистик усулларида қайта ишланганлиги билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ўрганилаётган кўрғошин ва рух ионларининг иммобилланган эриохром қизил В ва эриохром кўк-қора R билан люминесцент ва сорбцион-люминесцент аниқлашнинг оптимал шароитлари ва механизмини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти атроф-муҳитнинг турли объектлари (табiiй, оқава ва ичимлик сувлари, биомаҳсулотлар ва бошқалар)дан янги иммобилланган реагентларни қўллаш орқали метрологик ва аналитик кўрсаткичлари яхшиланган, рух ва кўрғошиннинг микроикдорларини аниқлаш усуллари ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ишлаб чиқилган иммобилланган оксиязореагентлар билан кўрғошин ва рух ионларини люминесцент аниқлаш усули натижалари асосида:

иммобилланган органик реагентлар ёрдамида рух ионларини аниқлашнинг сорбцион-флуориметрик усули «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг Марказий аналитика лабораториясида амалиётга жорий қилинган («Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2020 йил

27 октябрдаги маълумотномаси). Натижада, оқова сувларда рух ионини аниқлаш имконини берган;

рух ва кўрғошин ионларини аниқлаш ва ажратиш усули «Муборак газни қайта ишлаш заводи» УШКнинг Марказий лабораториясида амалиётга жорий қилинган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» УШКнинг 2021 йил 20 январдаги 36/ГК-01-21-сон маълумотномаси). Натижада, оқова сувлар таркибидаги кўрғошин ва рух ионларини аниқлаш ҳамда самарали тозалаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқотнинг натижалари 10 та, жумладан, 4 та халқаро ва 6 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 6 та, жумладан, 4 та республика ва 2 та халқаро журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари асослаб берилган, тадқиқотнинг объектлари ва предметлари келтирилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти ёритилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган. Ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Оғир ва захарли металлар, уларни аниқлашнинг аналитик методикалари**» деб номланган биринчи бобида кўрғошин ва рух металларининг ишлатилиш соҳалари, аҳамияти ва уларни аниқлаш бўйича танқидий адабиётлар шарҳи келтирилган. Адабиётлар шарҳида кўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг экстракцион-фотометрик, спектрофотометрик, масс-спектроскопик, люминесцент, сорбцион, хроматографик анализ усуллари ҳамда бир қанча ДавСТ усулларининг аналитик параметрлари ва метрологик хусусиятлари ёритилган. Кўрғошин ва рух ионларини анализ қилишда намуна таркибидаги бегона ионларни концентрлаш, ажратиш, халақит берадиган ионларни ниқоблашсиз, селектив аниқлаш усуллари камлиги каби муаммолар кўрсатиб берилган. Имобилланган органик реагентлардан фойдаланган ҳолда оғир ва захарли металларни аниқлаш бўйича қилинган ишлар, турли гуруҳ реагентлари ёрдамида аниқлаш бўйича

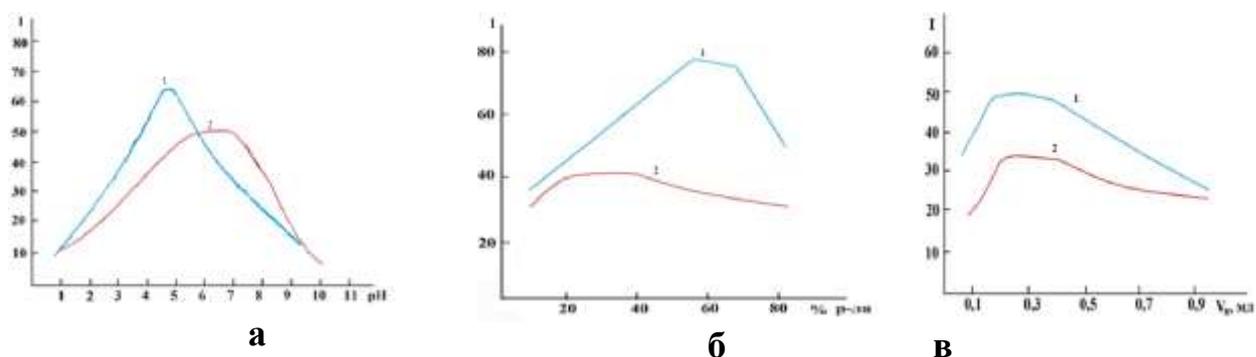
амалга оширилган ишлар келтирилган. Адабиётларда келтирилган ишларнинг таҳлили ушбу ишнинг мақсади, вазифаси ва тадқиқот объектини танлашга имкон яратди.

Диссертациянинг «Тадқиқотларни ўтказишда ишлатилган асбоб-ускуналар, материаллар ва ишнинг умумий методикаси» номли иккинчи бўлимида оксиазобирикмаларни ҳамда металл комплексларни қўзғалиш ва люминесцент спектрларини аниқлашда ишлатиладиган аппаратуралар ва ёрдамчи қурилмалар, ишлатиладиган реагентларни тайёрлаш тартиблари келтирилган.

Ишлатиладиган реагентларни тозалаш усуллари, уларнинг синфланиши, стандарт ва ишчи эритмаларни тайёрлаш усуллари, уларни сақлаш тартиблари, идишларни тозалаш, намуналарни олиш усуллари, намуналарни тайёрлаш усуллари келтирилган.

Иммобилланган ва эритма ҳолатидаги оксиазобирикмаларнинг квант чиқишини, кислота-асослик (протолитик) константаларини топиш, тажрибада олинган маълумотларни математик қайта ишлашнинг асосий усуллари, ўрганилаётган қўрғошин ва рух ионлари миқдорини аниқлашнинг қуйи чегараларини топиш усуллари ва уларни аниқлаш чегаралари – ишлаб чиқиладиган усулларнинг сифатини характерловчи сезгирлиги келтирилган.

Диссертациянинг «Оксиазобирикмаларни иммобилланиш шароитлари ва рух ҳамда қўрғошин ионлари билан комплекс ҳосил қилишини ўрганиш» номли учинчи бўлимида қўрғошин ионини аниқлаш учун эриохром кўк-қора R (R_2) ва рух ионини аниқлаш учун эриохром қизил В (R_1) реагентларини танлаш бўйича маълумотлар келтирилган. Ушбу ўрганилаётган металл ионларининг реагентлар билан комплекс ҳосил қилиши учун оптимал шароитларни танлаш ишларининг натижалари кўрсатилган. Ўрганилаётган комплексларнинг флуоресценция интенсивлигининг турли омилларга боғлиқлиги 1-расмда ва 1-жадвалда келтирилган.



1-расм. Комплексларнинг флуоресценция интенсивлигини а) рН муҳитга; б) эритувчи миқдорига; в) органик реагент концентрациясига боғлиқлиги: 1 – Pb- R_2 ; 2 – Zn- R_1

Шунингдек, ушбу металл ионларининг комплекс ҳосил қилишининг вақтга боғлиқлиги ўрганилди ҳамда эриохром кўк-қора R билан Pb комплекси ва эриохром қизил B билан Zn комплекси учун 20 дақиқада максимал флуоресценция интенсивлиги кузатилиши ўрнатилди.

1-жадвал

Қўрғошин ва рух ионларининг ўрганилаётган реагентлар билан ҳосил қилган комплекслари флуоресценция интенсивлигининг компонентларни қуйиш тартибига боғлиқлиги

№ т/р	Қуйиш тартиби	Комплексларнинг флуоресценция интенсивлиги	
		Zn-R ₁	Pb-R ₂
1.	Me+pH+Реагент+эритувчи	107	80
2.	Реагент+pH+Me+ эритувчи	90	91
3.	Реагент+ эритувчи +Me+pH	106	84
4.	Me+pH+ эритувчи +реагент	119	70
5.	Me+ эритувчи +реагент+pH	105	75
6.	Me+ эритувчи +pH+реагент	109	78
7.	Реагент+ эритувчи +pH+Me	118	82
8.	Реагент+Me+pH+ эритувчи	113	76
9.	Реагент+pH+ эритувчи +Me	126	105

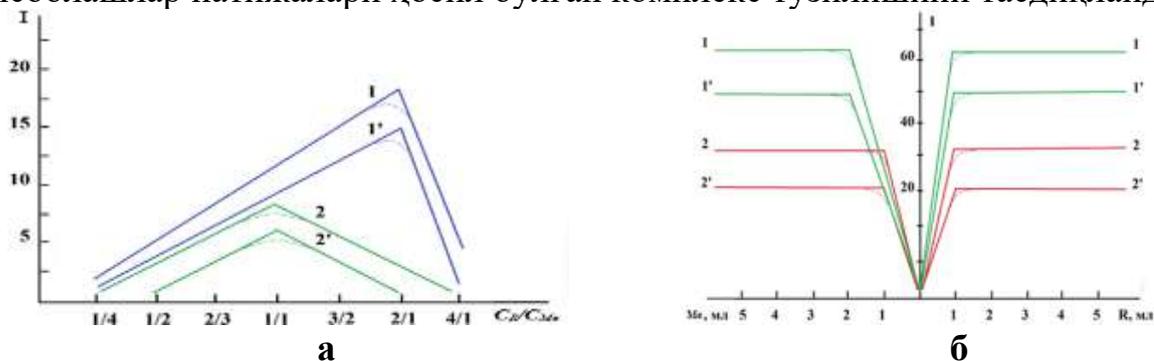
Қўрғошиннинг эриохром кўк-қора R билан ҳосил қилган комплекси учун 57,1 % ум. ДМФАда, pH 4,0-4,5, икки баробар кўп миқдорда реагент қўшилганда, 20 дақиқа ўтгач, $\lambda=520$ нм да комплекс максимал даражада флуоресценция кузатилади.

Рухнинг эриохром қизил B билан ҳосил қилган комплекси учун 20 % ум. ДМФАда, pH 5,5-7,5 ва 15 дақиқа ўтгач, $\lambda=530$ нм да комплекс максимал даражада флуоресценция кузатилади.

Қўрғошин ионининг эриохром кўк-қора R ва рух ионини эриохром қизил B билан аналитик реакцияси химизми ўрганилди. Қўрғошин ионининг эриохром кўк-қора R ва рух ионини эриохром қизил B билан ҳосил қиладиган люминесцент комплекс бирикмасининг заряди, ажраладиган протонлар сони ва ҳолати, қўрғошин ва рухнинг хелатловчи моддаларга нисбати аниқланилди.

Изомоляр сериялар методида комплексларда Pb – реагент ва Zn – реагент нисбатларини аниқлаш учун реагентлар ҳамда қўрғошин ва рухнинг эквимоляр эритмалари тайёрланади, антибар нисбатларда аралаштирилиб (1:4 дан 4:1 гача), умумий ҳажми ўзгартирмасдан туриб оптимал шароитда люминесценция интенсивлиги ўлчанади. Максимал люминесценция интенсивлиги Pb – реагент ва Zn – реагентнинг эритмадаги нисбати комплексдаги билан бир хил нисбатда бўлган жойда кузатилади.

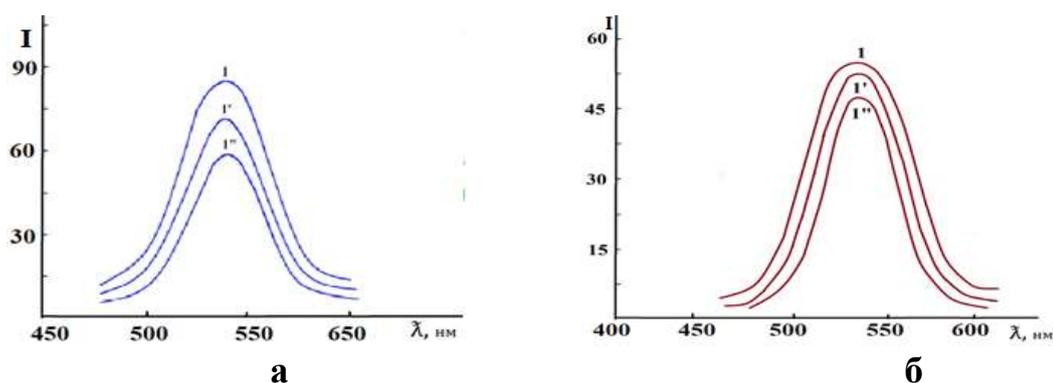
Тўйинганлик усулида компонентлар нисбатини аниқлаш учун кўрғошин ва рухга бир хил концентрацияли реагентлар қуйилади ва флуориметрланади (2-расмга қаранг). Компонентларнинг ўзаро нисбати Pb-R₂ комплексида 1:2 ва Zn-R₁ комплексида 1:1 нисбатга тенг бўлишини кўриш мумкин. Нупег Chem, Chem Sketch ва Gaussian дастурлари орқали квант-кимёвий ҳисоблашлар натижалари ҳосил бўлган комплекс тузилишини тасдиқлайди.



2-расм. Кўрғошиннинг эриохром кўк-қора R билан (1,1'), рухнинг эриохром қизил В билан (2,2') C_R/C_{Me} комплекс ҳосил қилишида компонентлар нисбатини: а- изомольяр сериялар; б – тўйинтириш методида ўрнатиш. 1 - C_R=C_{Me}=1×10⁻³М; 1' - C_R=C_{Me}=1×10⁻⁵ М

Кўрғошин ва рух ионларининг оксиазобирикмалар билан ҳосил қилган комплексларининг спектрал-люминесцент хусусиятлари ўрганилди. Ўрганилаётган реагентларнинг Zn ва Pb билан оптимал шароитда ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг ютилиш ва флуоресценция спектрлари олинди.

Эриохром кўк-қора R билан кўрғошин комплексининг электрон люминесцент спектрлари 500-560 нм соҳасида жойлашган кенг тузилишсиз йўлаклардир. Рухнинг иммобилланган эриохром қизил В билан комплексининг люминесцент спектрлари 490-560 нм соҳасида мос равишда жойлашган кенг тузилишсиз йўлаклардир (3-расмга қаранг).



3-расм. Флуоресценция спектрининг тузилиши: а – кўрғошиннинг эритмада эриохром кўк-қора R билан комплекси; б – рухнинг эритмада эриохром қизил В билан комплекси. 1 – реагент мўл миқдорда; 1' – C_{Me}=C_R; 1'' – C_{Me}=10 мкг

2-жадвалда рух ва кўрғошиннинг ўрганилаётган реагентлар билан комплексининг спектрал-люминесцент хоссалари келтирилган.

2-жадвал

Кўрғошин ва рух ионларининг ўрганилаётган реагентлар билан ҳосил қилган комплексининг спектрал-люминесцент хусусиятлари

Металл	Реагент	$\lambda_{\text{ют}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{см}^{-1}$	Стокс силжиш, см^{-1}	Квант чиқиш
Pb	Эриохром кўк-қора R	20833	19230	1603	0,57
Zn	Эриохром қизил B	22727	18867	3860	0,55

Эриохром қизил B ва эриохром кўк-қора R реагентларининг кимёвий-аналитик хусусиятларини яхшилаш мақсадида уларни турли табиатли сорбентларга иммобилланиши ўрганилди. Ўрганишлар шуни кўрсатдики, эриохром қизил B учун – декстраннинг бисерполимер гели Molselect 72 G-15; эриохром кўк-қора R учун – Sephadex G-25 иммобиллаш матрицаси сифатида қулай ва самарали ҳисобланади.

3-жадвал

Ўрганилаётган реагентларни иммобиллашнинг оптимал шароитлари
 $m_H=0,4 \text{ гр}$

Реагент	Ташувчи	pH муҳит	Буфер арлашма ҳажми, мл	Ташувчи «юки», мкг/гр	Алоқа вақти, дақиқа
Эриохром қизил B	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5
Эриохром кўк-қора R	Molselect 72 G-25	3,0-4,0	3,0	226,38	5

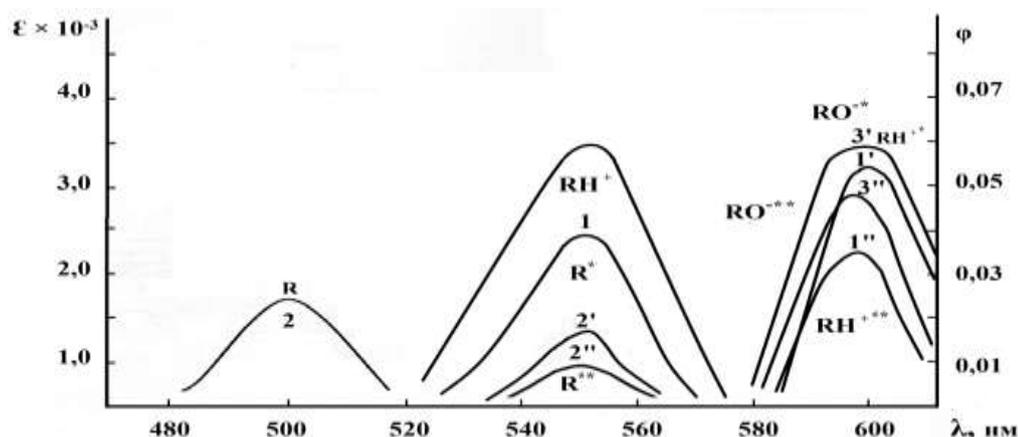
Эриохром қизил B ва эриохром кўк-қора R реагентларини иммобиллашнинг оптимал шароитларини топиш учун комплекс флуоресценция интенсивлигининг турли омилларга боғлиқлик эгрларини чизиш орқали ўрганилди (3-жадвалга қаранг).

Иммобиллаш вақтида реагентларнинг оптимал концентрациясини танлаш учун ташувчининг “юки” аниқланди. Ташувчининг реагент билан “юки” ташувчининг маълум бир қисмида иммобиллаш қилиниши мумкин бўлган реагент миқдори билан аниқланади. Ташувчининг “юки” спектрофотометрик усулда чўкма устидаги реагентнинг қолдик концентрацияси билан аниқланади. Тадқиқот натижалар 4-жадвалда келтирилган.

**Ташувчининг оптимал “юки”ни аниқлаш бўйича олинган
маълумотлар**

Система реагент- ташувчи	C_R , МКГ	Эритмадан топилди R, МКГ	Реагентнинг ташувчидаги массаси (0,4 гр), МКГ	Ташувчи- нинг “юки”, МКГ/гр	I фл
Эриохром кизил В – Molselect 72 G-15	84,80	2,12	82,68	206,70	95,00
	169,40	2,12	167,28	418,20	114,00
	254,40	42,40	212,00	530,00	128,00
	339,20	84,80	254,40	636,00	137,00
	551,20	296,80	254,40	636,00	139,00
Эриохром кўк- қора R – Sephadex G-25	41,6	16,1	25,5	84,15	46
	83,2	32,3	50,9	167,97	78
	124,8	56,2	68,6	226,38	86
	166,4	91,8	68,6	226,38	87
	208,0	139,8	68,2	225,06	84
	249,6	182,4	67,2	224,07	80

Иммобилланган ҳолатдаги реагентларнинг протолитик хусусиятларини ўзгаришини баҳолаш учун ютилиш ва люминесценция спектрлари турли рН да ўрганилди (4 расмга қаранг).



4-расм. Эриохром кўк-қора R турли кислотали муҳитда ютилиш спектрлари (1-3) ва эритмада люминесценция (1'-3') ва иммобилланган ҳолатда (1''-3'')

1 – рН = 0	2 – рН = 2,0	3 – рН = 8,5
1' – рН = 2,0	2' – рН = 5,0	3' – рН = 5,5
1'' – рН = 2,0	2'' – рН = 5,0	3'' – рН = 4,3

Ўрганишлар шуни кўрсатдики, органик реагент молекуласида иммобиллаш жараёни ва фотоқўзғалиш туфайли, электрон зичликнинг қайта тақсимланиши натижасида протолитик хоссаси нисбатан ўзгарган.

Ўрганилаётган реагентларнинг ионланиш константаларини аниқлаш Ферстед усулида ва график усулида амалга оширилди. Натижалар 5- ва 6-жадвалларда келтирилган.

5-жадвал

Хар хил ҳолатдаги реагентнинг бирламчи-ионланган ҳолатидаги донор-акцептор ҳусусиятлари

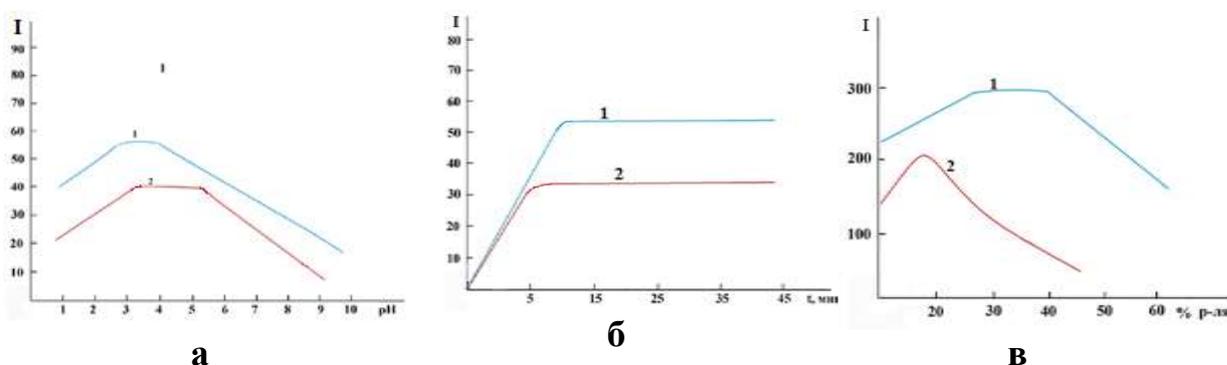
Реагент	Асосий ҳолат	Қўзғалган ҳолат	Қўзғалган иммобилланган ҳолат	Хоссаларининг ўзгариши	
				Қўзғалган - қўзғалган-иммобилланган	Асосий - қўзғалган-иммобилланган
	$pK_1 + 0,2$	$pK_1 + 0,2$	$pK_1 + 0,2$	$\Delta pK + 0,2$	$\Delta pK + 0,2$
Эриохром кўк-қора R	8,7	5,7	4,6	1,1	4,1

6-жадвал

Ўрнатилган турли методларда аниқланган натижаларни асосий, қўзғалган, қўзғалган-иммобилланган ҳолатлардаги pK қийматини таққослаш

Реагент	Ферстед усулида аниқланган			График усулида аниқланган		
	pK	pK^*	$pK^*_{имм}$	pK	pK^*	$pK^*_{имм}$
Эриохром кўк-қора R	-0,90	2,50	2,50	-1,20	2,40	2,30
	8,70	5,70	4,60	8,50	6,00	4,20

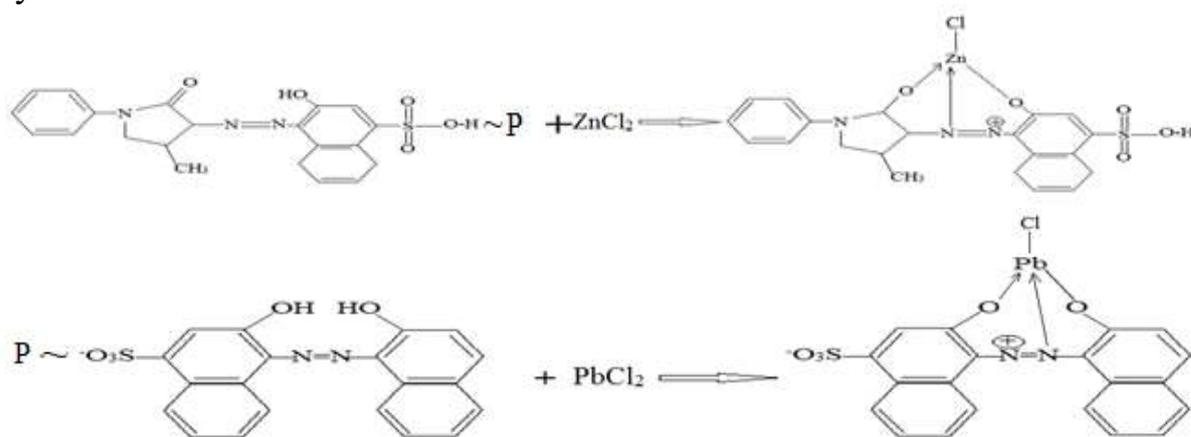
Иммобилланган реагентларнинг қўрғоши ва рух ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг спектрал-люминесцент ўрганиш натижалари 5-расмда келтирилган.



5-расм. 1–Pb-R_{2(имм)}; 2–Zn-R_{1(имм)} комплекслар флуоресценция интенсивлигининг а) pH муҳитга; б) вақтга; в) эритувчи концентрациясига боғлиқлиги

Иммобилланган реагентларнинг ўрганилаётган металллар билан

комплекс ҳосил қилиш реакция тенгламаларини куйидагича ифодалаш мумкин:



7-жадвал

Қўрғошиннинг эриохром кўк-қора R билан ҳамда рухнинг эриохром қизил B билан комплекс ҳосил қилишининг оптимал шароитини эритмада ва иммобилланган ҳолатдагиларини таққослаш

Металл/ реагент	$\lambda_{\text{кўзг.}}$, нм		$\lambda_{\text{фл.}}$, нм		рН		Органик фаза хажми %.		Аниқлаш чегараси, нг		Флуоресценциянинг шаклланиш вақти, дақ.		Квант чиқиш	
	Me-R	Me - R _{им}	Me-R	M-R _{им}	Me-R	Me-R _{им}	Me-R	Me-R _{им}	Me-R	Me-R _{им}	Me-R	Me-R _{им}	Me-R	Me-R _{им}
Қўрғошин/ эриохром кўк-қора R	СЗС-24-2	СЗС-24-2	540	520	4,0-4,5	3,0-4,0	57,1	28,5	28	2,8	20	10	0,57	0,65
Рух/ эриохром қизил B	СЗС-24-2	СЗС-24-2	530	525	5,5-7,5	3,0-5,5	20	15	12	1,6	20	5	0,55	0,85

Қўрғошин ва рух ионларининг иммобилланган ва эритмадаги реагентлар билан ҳосил қилган комплексларининг аналитик тавсифлари таққосланган. Таққослаш натижалари 7-жадвалда келтирилган.

Қўрғошин ва рух ионларининг ўрганилаётган органик реагент билан эритмада ва иммобилланган ҳолатда комплекс ҳосил қилишида муҳит кислоталиги таққосланди, бунда оптимал рН эриохром қизил Bнинг рух билан комплексланишида 2 бирликка; қўрғошиннинг эриохром кўк-қора R билан комплексланишида 1 бирликка кислоталик томонга силжиди.

Айтиш жоизки, реагентларни иммобилланиши натижасида органик фазанинг улуши қўрғошиннинг эриохром кўк-қора R билан комплекси учун 2 марта ва рухнинг эриохром қизил B билан комплекси учун 1,5 марта камайди.

Юқоридаги маълумотларни ҳисобга олган ҳолда, шуни хулоса қилиш мумкинки, кўрғошин ва рух ионлари билан эриохром кўк-қора R ва эриохром қизил B ни иммобиллашда олинган комплекс бирикмаларининг метрологик тавсифлари эритмадагига нисбатан анча яхшиланган.

Диссертациянинг «Кўрғошин ва рухни сорбцион-люминесцент аниқлаш методларни ишлаб чиқиш ва аналитик қўлланилиши» номли тўртинчи бўлимида кўрғошин ва рух ионларининг иммобилланган эриохром қизил B ва эриохром кўк-қора R билан комплекс ҳосил қилиш реакциясидан уларни люминесцент аниқлаш усуллари ишлаб чиқишда қўлланилди.

8-жадвал

Кўрғошин ва рухни иммобилланган оксиазобирикмалар билан аниқлашнинг метрологик хоссалари

Реагент-Ташувчи тизими	Аниқлаш оралиғи концентрация, мкг/мг	Нисбий стандарт четланиш	
		Юқори чегараси учун	Пастки чегараси учун
Кўрғошин – эриохром кўк-қора R	0,0028-0,028	0,016	0,28
Рух – эриохром қизил B	0,001-0,01	0,017	0,22

Металл ионлари концентрацияси ва флуоресценция интенсивликлари орасидаги боғлиқлик пропорционалик интервали топилди. Математик статистика методида аниқлаш усулининг тўғрилиги баҳоланди. Кўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг қуйи чегараси эритмадагига нисбатан кўрғошин - эриохром кўк-қора R учун 10 марта; рух – эриохром қизил B учун 16 марта ошди. Кўрғошин ва рух ионларини эитмада ва иммобилланган ҳолатда аниқлашнинг метрологик кўрсаткичлари таққосланди (8- жадвал).

9- жадвал

Кўрғошинни эриохром кўк-қора R билан ва рухни эриохром қизил B билан комплексланиш реакциясининг селективлигини эритмада ва иммобилланган ҳолатлари бўйича маълумотлар

Комплекс бирикма	Селективлик омиллари (n-ортиқча)	
	Эритмада	Иммобилланган ҳолатда
Кўрғошин – Эриохром кўк-қора R	Be(50), Mg*(100), Al*(50), Ga(600), Fe(10), Co*(50), Ni(150), Cr(500), Mn(50), Cu*(100), Mo*(100), Zn(30)	Be(100), Mg(50), Al(50), Ga(1000), Fe(50), Co(50), Ni(2000), Cr(1000), Mn(100), Cu(50), Mo(30), Zn(100)
Рух – Эриохром қизил B	Be(100), Mg(250), Al(25), Ga(100), Fe(80), Co(1000), Ni(400), Cr(80), Mn(100), Cu(1000), Mo(400)	Be(150), Mg(600), Al(75), Ga(150), Fe(100), Co(2500), Ni(750), Cr(200), Mn(250), Cu(1250), Mo(450)

* - Қўрғошин ва рухнинг реагентлар билан комплексланишига ҳалақит қилувчилар эритмада ЭДТА+NaF (1:1) (1 мг/мл) эритмалари ёрдамида ниқобланди.

Реакциянинг селективлигини характерлаш учун қўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг тўғрилигига турли ёндош реакцияларнинг таъсири ўрганилади. Ўрганилаётган ионга бегона ионларнинг ҳалақит қилиш нисбати (селективлик омили) топилиди. Олинган натижалар 9- жадвалда кўрсатилган.

Атроф-муҳит объектларидан қўрғошин ва рух ионларини сорбцион-флуориметрик миқдорий аниқлаш комплексланиш реакцияси механизмига асосланди. Натижалар 10- жадвалда келтирилган.

10- жадвал

Қўшимчалар усули бўйича табиий сувлардан рух ионини R₁ билан аниқлаш услубининг метрологик тавсифлари

n=5 p=0,95 V=500 мл

Анализ қилинадиган намуна	Система	Кирилди мкг Zn	Топилди мкг Zn	Намунадаги ҳақиқий миқдори Zn (x+Δx), мкг/л	Sr
Сув намунаси (Чорвок)	R ₁	2	4,92	5,84	0,17
		4	6,9	5,80	0,18
		5	7,91	5,82	0,16
	R _{1(ИММ)}	2	4,90	5,80	0,09
		4	6,90	5,80	0,11
		5	7,92	5,84	0,16

Инсониятнинг атроф-муҳит га антропоген таъсирини ортиши ва қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари етиштиришнинг кўпайтирилиши оқибатида заҳарли элементларнинг биогеокимёвий айланиши кескин ошди. Бу эса ўз навбатида озиқ-овқат маҳсулотлари орқали инсон организмига киради ва инсон соғлиғига салбий таъсир кўрсатади. Шу сабабли озиқ-овқат маҳсулотларидаги элементлар миқдорини анализ қилиш заруратини туғдиради.

Бу жиҳатдан озиқ-овқат маҳсулотларидан металлларни аниқлашнинг экспресс ва сезгир методларини ишлаб чиқиш самарали ҳисобланади. Озиқ-овқат маҳсулотларидан қўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг сорбцион-люминесцент усули ишлаб чиқилди. Натижалар 11-жадвалда кўрсатилган.

Олинган натижалар шуни кўрсатдики, атроф-муҳит объектлари ва озиқ-овқат маҳсулотларидан металлларни аниқлашда нисбий стандарт четланиш 0,33 дан ошмайди, бу эса ишлаб чиқилган сорбцион-люминесцент

усулларнинг аниқлиги ва қайта такрорланувчанлиги юқорилигини кўрсатади.

11 - жадвал

Озиқ-овқат махсулотларидан қўрғошин ионини эриохром кўк-қора R билан аниқлашдан олинган натижалар

Текширилаётган объект	Система	Киритилди Pb г/кг 10^{-5}	Топилди Pb г/кг 10^{-5}	Мавжуд миқдори Pb г/кг 10^{-5}	Sr
Картошка	R _{2(ИММ)}	1,0	3,5	2,5	0,10
		2,0	4,1	2,1	
		3,0	5,6	2,6	
		–	2,4	2,4	
				2,4±0,5	
Нон	R _{2(ИММ)}	1,0	2,9	1,9	0,10
		2,0	4,1	2,1	
		3,0	4,7	1,7	
		–	1,7	1,7	
				1,8±0,4	
Назорат методида топилди: картошкада – $(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ г/кг нонда – $(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ г/кг					

ХУЛОСАЛАР

1. Қўрғошин ва рух ионларини аниқлаш учун янги флуоресцент реагентлар оксиазобирикмалар – эриохром қизил В ва эриохром кўк-қора R лар таклиф қилинди;

2. Оксиазобирикмаларни турли табиатли сорбентларга иммобиллаш имкониятлари ўрганилди. Эриохром қизил В ни Molselect 72 G-15 га ва эриохром кўк-қора R ни Sephadex G-25 га иммобилланишининг оптимал шароитлари, оксиазобирикмаларни ташувчиларга иммобилланиш механизми ҳамда ўрганилаётган реагентларни рух ва қўрғошин ионлари билан эритмада ва иммобилланган ҳолатда комплекс ҳосил қилишнинг оптимал шароитлари таклиф қилинди;

3. Ўрганилаётган металларни иммобилланган органик реагентлар билан комплексланиш реакцияларининг спектрал-люминесцент хоссалари иммобиллаш усули билан яхшиланиши аниқланди. Қўрғошинни иммобилланган эриохром кўк-қора R билан аниқлашнинг сезгирлигининг қуйи чегараси эритмадагига нисбатан 10 марта; эриохром қизил В билан рух ионини сезгирлиги аниқлашнинг қуйи чегараси 16 марта ортиши исботланди.

4. Оксиазобирикмаларнинг эритмада ва қаттиқ юзада электрон-қўзғалган ҳолатда протолитик мувозанати ўрганилди. Люминофор молекуласини иммобиллашда унинг молекуласида электрон зичликнинг қайта тақсимланиши туфайли протолитик хоссаси ўзгаради. Люминофорнинг

электронодонор хоссаси қўзғалган ҳолатда асосий ҳолатга нисбатан 4,1 бирликка, қўзғалган-иммобилланган ҳолатда қўзғалган ҳолатга нисбатан 1,1 бирликка ортиши ўрнатилди.

5. Атроф-муҳит объектларидан қўрғошин ва рух ионларини аниқлашнинг сезгирлиги ва селективлиги юқори бўлган сорбцион-люминесцент усуллари ишлаб чиқилди. Ишлаб чиқилган сорбцион-люминесцент усул табиий ва оқава сувлардан қўрғошин ва рух ионларини 10^{-7} ва 10^{-4} г/л даражада аниқлайди. Олинган натижалар рух ва қўрғошин ионларини реал объектлар анализига қўлланилиши тавсия этилди;

6. Ишлаб чиқилган сорбцион-люминесцент анализ усули атроф-муҳит объектлари анализига қўлланилди ва ОКМК ҳамда «Муборак газни қайта ишлаш» лабораторияларида синовдан ўтди ва амалиётда қўллашга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc. 03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

БОБОЖОНОВ ХИКМАТ ШАВКАТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И ЦИНКА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
РЕАГЕНТАМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2020.4PhD/К324

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель

Усманова Хилола Уматалиевна
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Яхшиева Зухра Зиятовна
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация

Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «20» апрель 2021 г. в 16⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc. 03/30.12.2019.К.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № 13 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «06» 04 2021 г.
(протокол рассылки № 5 от 5.04 2021 г.)



З.А.Сманова
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

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

Н.Х.Кутлимуратова
Председателя научного семинара при
научном совете по присуждению учёных степеней д.х.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в последние годы возрастает уровень интенсификации производства, что приводит к увеличению концентрации тяжелых токсичных металлов в объектах окружающей среды. Среди антропогенных воздействий свинец и цинк представляют особую угрозу для здоровья населения. На сегодняшний день требования к метрологическим и аналитическим свойствам разрабатываемых методов определения тяжелых и токсичных металлов повышаются, что свидетельствует об актуальности совершенствования существующих и разработки новых методов определения ионов свинца и цинка.

Ведущими учеными мира проводятся научные исследования по развитию и созданию селективных, чувствительных, экспрессных методов, в том числе, сорбционно-спектроскопических методов для определения тяжелых токсичных металлов. Востребованность разработки сорбционно-спектроскопических методов стимулирована необходимостью располагать быстрой и точной информацией о составе металлов, используемых в производственной деятельности и представляющих наиболее серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств в результате накопления их во внешней среде.

В нашей Республике в развитии химической промышленности особое внимание уделяется созданию люминесцентных методов обнаружения ионов свинца и цинка в окружающей среде. На основе реализуемых программных мероприятий в этом направлении достигнут значительный прогресс, в частности, ведется большая работа по контролю качества и количества сточных вод, руд, отходов и пищевых продуктов. В частности, разрабатываются новые сорбционно-люминесцентные методы обнаружения ионов металлов в различных объектах окружающей среды с использованием иммобилизации органических реагентов.

Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определяет задачи «дальнейшего ускорения производства готовой продукции на основе переработки местного сырья, разработки принципиально новых видов продукции и технологий, выхода на качественно новый уровень». В связи с широким использованием таких металлов, как цинк и свинец в химической промышленности, народном хозяйстве важна разработка современных, более надежных, быстрых и дешевых сорбционно-люминесцентных методов их обнаружения.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указами Президента Республики Узбекистан №5953 от 2 марта 2020 года «О государственной программе по реализации стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах в «год развития науки, просвещения и цифровой экономики», № 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»,

Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан» и ПП - 4256 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике: VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

Степень изученности проблемы. Научные исследования по разработке экспрессных, высокоизбирательных сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием иммобилизованных органических реагентов (ИМОР) на различных по природе матрицах интенсивно ведутся в мировых научных центрах.

В мире в ведущих научных центрах работы по определению тяжелых токсичных металлов, посвящены электрохимическим, оптическим и физическим методам. В частности, в исследованиях зарубежных учёных А.Ю.Золотова, А.Н.Туранова, М.И.Беклемишева, И.В.Смирнова, Y.Sasaki, Y.Sugo, S.Suzuki, А.Р.Цыганковой, О.В.Лундовской, В.П.Дедковой, О.П.Швоевой, С.Б.Саввина, Xie Rong Jun, Hiroasaki Nato посвященных этому направлению уделено особое внимание. В Узбекистане работы над получением химических сенсоров и тест-методов определения элементов занимаются Э.Абдурахманов, (электрохимические методы), Б.Д.Кабулов, М.А.Насимов, И.П.Шестерова (оптические методы). На кафедре аналитической химии НУУ работы по разработке люминесцентных оптических сенсоров начали проводиться с 1990-х годов под руководством профессора Л.Е.Зельцер. В отличие от экстракционных методов определения твердофазная спектроскопия не требует использования токсичных растворителей и обеспечивает экологическую безопасность анализа. Поэтому необходимость в разработке новых, более совершенных и современных методов определения свинца и цинка, усовершенствование существующих аналитических приемов и процедур, отвечающих современным требованиям, весьма важна.

Приоритетным направлением является создание химических сенсорных систем с использованием сорбционных материалов с улучшенными характеристиками высокой удельной поверхностью и сорбционной ёмкостью, отличающихся удобством в работе, большей избирательностью при определении ионов металлов, устойчивостью к различным средам.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Национального университета Узбекистана: Ф-7-48 «Исследование механизма фазового изменения

наночастиц металлов, иммобилизованных на поверхности полимерных материалов» (2017-2020 гг.) и А.12-53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях в разработке фотометрических и сорбционно-фотометрических методов определения экотоксикантов в объектах окружающей среды» (2015-2017 гг.).

Цель исследования. Разработка новых сорбционно-люминесцентных методик определения свинца и цинка в объектах окружающей среды с высокой чувствительностью, избирательностью и точностью.

Задачи исследования:

изыскание новых люминесцентных реагентов для определения свинца и цинка;

определение возможности и оптимизация условий иммобилизации оксиазосоединений на сорбентах различного типа;

установление механизма иммобилизации оксиазореагентов на носители и оптимальных условий их комплексообразования с ионами свинца и цинка;

улучшение спектрально-люминесцентных свойств и метрологических параметров реакций комплексообразования органических реагентов с исследуемыми металлами методом иммобилизации органических реагентов;

установление протолитического равновесия оксиазосоединений, в электронно-возбужденном состоянии в растворе и на твердой поверхности;

разработка высокочувствительных и селективных методов сорбционно-люминесцентного определения свинца, цинка в объектах окружающей среды.

Объектом исследования являются различные объекты окружающей среды а также стандартные образцы природных вод, пищевые продукты и др.

Предмет исследований – свинец и цинк и их соединения, являющиеся экотоксикантами и загрязнителями окружающей среды.

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

Научная новизна исследования заключается в следующем:

в качестве новых люминесцентных реагентов установлены для определения свинца: эриохром сине-черный R; для определения цинка: эриохром красный В;

изучено возможность и оптимизированы условия иммобилизации эриохром красного В на декстран полимерного геля Molselect G-15, эриохром сине-черного R на Sephadex G-25, найден возможный механизм иммобилизации;

найжены параметры фотопротолитических реакций иммобилизованных эриохром красного В, эриохром сине-черного R;

показан положительный эффект иммобилизации эриохром красного В, эриохром сине-черного R для определения свинца и цинка. Найжены новые системы реагент-носитель для твердофазно-люминесцентного определения

свинца, цинка.

Практические результаты исследования состоят в следующем:

проведенное обоснование применения иммобилизации органических реагентов для определения свинца, цинка позволило разработать перспективные методики сорбционно-люминесцентного определения свинца, цинка в объектах окружающей среды и пищевых продуктах;

оценены их метрологические и аналитические характеристики. Достигнутый предел обнаружения цинка ниже в 16 раз, свинца в 10 раз по сравнению с определением свинца, цинка предлагаемыми реагентами в растворе. Проведены их апробация и испытание при анализе различных объектов окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы, пищевые продукты и др.);

преимуществом предлагаемых сорбционно-люминесцентных методов определения свинца и цинка является возможность определения токсикантов непосредственно с поверхности иммобилизованных реагентов после сорбционного концентрирования.

Разработанные методы применены для определения свинца и цинка из объектов окружающей среды и технологических материалов с целью повышения производительности проведения анализов в лабораториях АО «Алмалыкского ГМК» Цинковый завод и ООО «Муборекского газоперерабатывающего завода».

Достоверность полученных результатов исследования обоснована методами «введено-найдено», «стандартными образцами», «методами добавок», квантово-химическими расчетами и др., образцы объектов окружающей среды сравнены со стандартными ГОСТовскими методами и обработаны методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость полученных результатов исследования заключается в том, что найдены оптимальные условия и механизм люминесцентного и сорбционно-люминесцентного определения ионов свинца и цинка с реагентами эриохром красным В, эриохром сине-черным R.

Практическая ценность результатов исследования заключается в разработке методик с применением новых иммобилизованных реагентов для определения различных микроколичеств токсичных металлов в объектах окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, биопродукты и др.) с улучшенными метрологическими и аналитическими характеристиками.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов разработанных методов определения свинца и цинка иммобилизованными оксиазореагентами:

сорбционно-флуориметрические методики определения цинка иммобилизованными реагентами внедрены в практику Центральной аналитической лаборатории АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината» (Справка «Алмалыкского горно-металлургического комбината»

от 27 октября 2020 г.), что позволило проведение анализов по определению цинка в сточных водах;

методики разделения и обнаружения свинца и цинка использованы в практике Центральной лаборатории аналитической химии ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (Справка «Мубарекского газоперерабатывающего завода» №36/GK-01-21 от 27 января 2021 г.), что позволило определение и эффективное очищение свинца и цинка в составе сточных вод.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 10 научно-практических конференциях, в том числе 4 международных и 6 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 6 статей, из них 4 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 120 страницах компьютерного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертационной работы «**Тяжелые и токсичные металлы, аналитические методики их определения**» приведен литературный обзор по областям применения свинца и цинка, а также приведена критическая оценка современных методов определения токсичных металлов. Обзор литературы включает методы экстракционно-фотометрического, спектрофотометрического, масс-спектроскопического, флуоресцентного, сорбционного, хроматографического анализа, а также аналитические параметры и метрологические особенности некоторые методы ГОСТ по обнаружению свинца и цинка. Показаны проблемы при анализе свинца и цинка с концентрированием, разделением посторонних ионов в образце, недостаточности методов селективного определения без маскировки мешающих ионов. Рассмотрены работы по применению иммобилизованных органических реагентов для определения токсичных и тяжелых металлов,

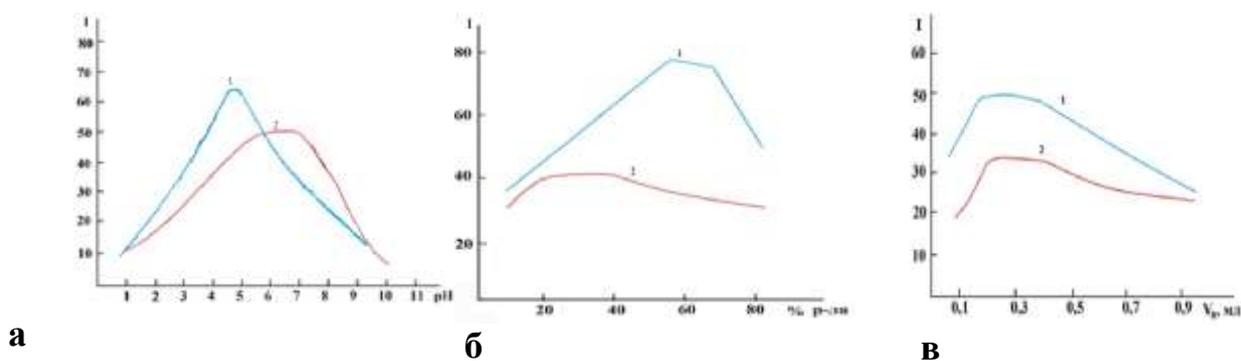
приведены работы по применению различных классов реагентов. Анализ приведенных исследований в литературе позволил выбрать цель, задачи и объект исследования.

Во втором разделе диссертации, озаглавленном как «**Приборы и материалы, используемые при проведении исследования. Общая методика работы**» перечислены аппаратура и вспомогательные устройства, используемые для изучения спектров люминесценции и поглощения оксиазореагентов и металлокомплексов, приведен порядок приготовления используемых реагентов.

Описаны методы очистки используемых реагентов, их классификация, способы приготовления стандартных и рабочих растворов, способ хранения, чистка посуды, методы отбора проб и методы подготовки образцов.

Приведены основные методы определения квантового выхода реагентов в растворе и иммобилизованном состоянии, кислотно-основных (протолитических) констант, математической обработки данных, полученных в эксперименте, методы нахождения нижних пределов изучаемых ионов металлов и пределов их обнаружения – чувствительность, характеризующая качество разработанных методов.

Третий раздел диссертации под названием «**Иммобилизации оксиазосоединений и изучение их комплексообразования с ионами свинца и цинка**» содержатся сведения по подбору в качестве реагентов для определения свинца эриохром сине-черного R (R_2) и для цинка Эриохром красного В (R_1). Приведены результаты по изучению оптимальных условий комплексообразования данных реагентов с ионами исследуемых металлов. Зависимость интенсивности флуоресценции изучаемых комплексов от различных факторов показана на рисунке 1 и таблице 1.



1-рasm. Зависимость интенсивности флуоресценции от а) рН среды; б) количества растворителя; в) концентрации органического реагента: 1 – Pb-R₂; 2 – Zn-R₁

Также изучена зависимость комплексообразования от времени. Установлено, что максимальная интенсивность флуоресценции наблюдается через 20 минут для комплексов свинца с эриохром сине-черным цинка с эриохром красным В и остается постоянной в течении длительного времени.

Таблица 1

Зависимость интенсивности флуоресценции комплексных соединений комплексных соединений свинца и цинка с исследуемыми реагентами от порядка сливания компонентов

№ п/н	Порядок сливания	Интенсивность флуоресценции комплексов	
		Zn-R ₁	Pb-R ₂
1.	Me+pH+Реагент+растворитель	107	80
2.	Реагент+pH+Me+растворитель	90	91
3.	Реагент+растворитель+Me+pH	106	84
4.	Me+pH+растворитель+реагент	119	70
5.	Me+растворитель+реагент+pH	105	75
6.	Me+растворитель+pH+реагент	109	78
7.	Реагент+растворитель+pH+Me	118	82
8.	Реагент+Me+pH+растворитель	113	76
9.	Реагент+pH+растворитель+Me	126	105

Максимальная флуоресценция для комплекса свинца с эриохром синечерным R наблюдается в присутствии 57,1% об. ДМФА при pH 4,0-4,5 при восьмикратном избытке реагента, через 20 мин после сливания, комплекс люминесцирует при $\lambda=520$ нм.

Для комплекса цинка с эриохром красным B максимальная флуоресценция наблюдается в присутствии 20% об. ДМФА при pH 5,5-7,5 при двукратном избытке реагента, через 15 минут после сливания; комплекс люминесцирует при $\lambda=530$ нм.

Исследован химизм аналитических реакций свинца с эриохром синечерным R, цинка с эриохром красным B. При исследовании люминесцентных реакций комплексообразования свинца с эриохром синечерным R, цинка с эриохром красным B были установлены молярные отношения бериллия и алюминия в хелате к хелатообразующему агенту, заряд комплексов, число вытесненных протонов, состояние координирующей частицы.

Для определения соотношения Pb:реагент и Zn:реагент в комплексах методом изомолярных серий, готовят эквимолекулярные растворы реагентов и свинца, цинка, смешивают их в антибарных соотношениях (от 1:4 до 4:1), сохраняя общий объем раствора неизменным и измеряют интенсивность флуоресценции при оптимальных условиях. Максимальная интенсивность флуоресценции наблюдается в точке, где соотношения Pb:реагент и Zn:реагент в растворе равно тому же соотношению в комплексе. Для определения соотношения вступающих компонентов по методу насыщения, флуориметрируют растворы с одинаковой концентрацией свинца или цинка

(реагентов) и варьированием концентрации реагентов (свинца или цинка) (см. рисунок 2). Видно, что соотношение вступающих компонентов в комплексе свинца с эриохром сине-черным R равно 1:2; цинка с эриохром красным В равно 1:1. Образование комплексов подтверждено кванто-химическими расчетами по программам Hyper Chem, Chem Sketch и Gaussian.

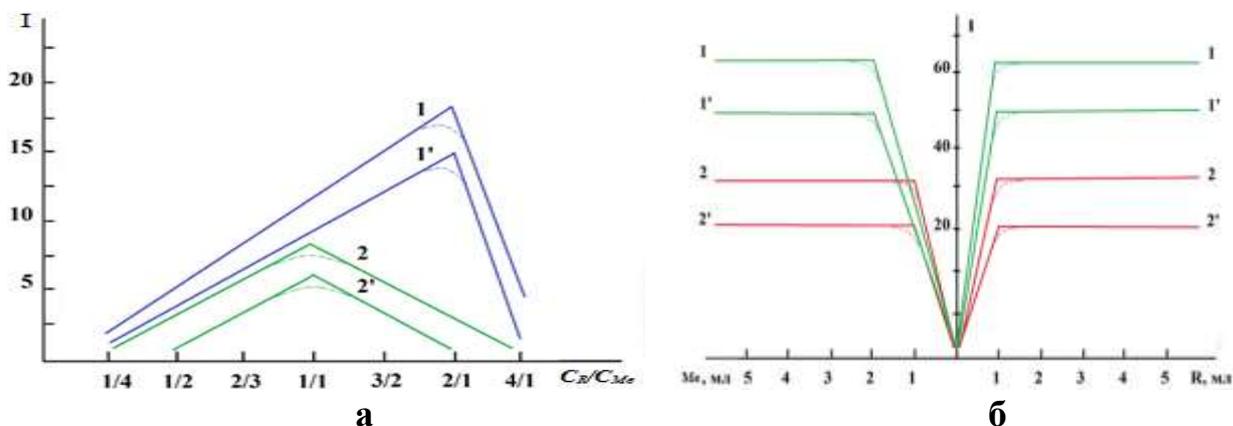


Рис. 2. Установление соотношения компонентов в комплексах свинца с эриохром сине-черным R (1,1'), цинка с эриохром красным В (2,2'):
а – методом изомолярных серий; б – методом насыщения.

$$1-C_R=C_{Me}=1 \times 10^{-3} M; 1' -C_R=C_{Me}=1 \times 10^{-5} M$$

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений оксиазосоединений ионами свинца и цинка. Сняты спектры поглощения и флуоресценции комплексных соединений ионов Zn, Pb с исследуемыми реагентами при оптимальных условиях.

Электронные спектры люминесценции комплекса свинца с эриохром сине-черным R представляют собой широкие бесструктурные полосы, находящиеся в области 500-560 нм. Электронные спектры люминесценции комплексов цинка с иммобилизованными эриохром красным В представляют собой широкие бесструктурные полосы, находящиеся в области 490-560 нм (см. рисунок 3).

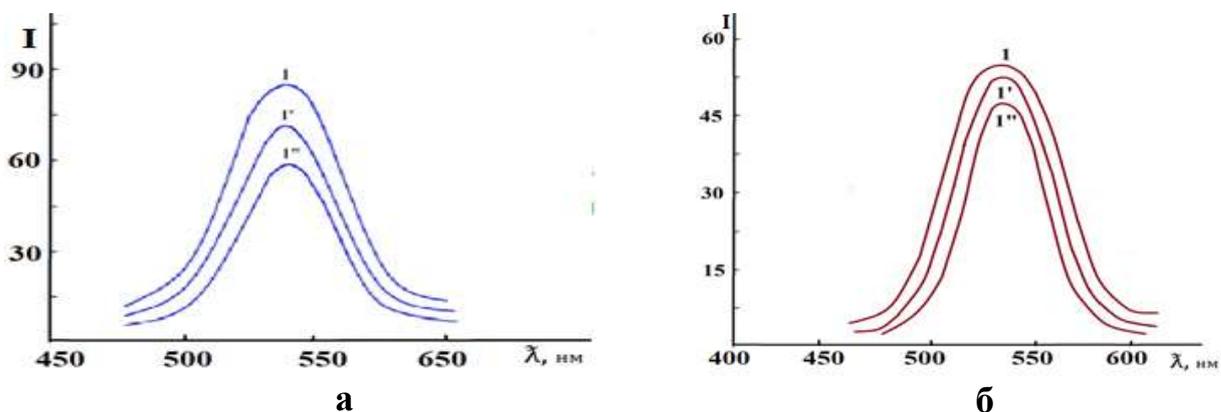


Рис. 3. Спектр флуоресценции комплексов: а - свинца с эриохром сине-черным R в растворе, б - цинка с эриохром красным В в растворе.
1 - избыток реагента; 1' - $C_{Me}=C_R$; 1'' - $C_{Me}=10 \text{ мкг}$

В таблице 2 представлены спектрально-люминесцентные характеристики комплексов цинка и свинца с исследуемыми реагентами.

Таблица № 2

Спектрально-люминесцентные характеристики комплексных соединений исследуемых реагентов с ионами свинца и цинка

Металл	Реагент	$\lambda_{\text{погл}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл}}, \text{см}^{-1}$	Стоксов сдвиг, см^{-1}	Квантовый выход
Pb	Эриохром сине-черный R	20833	19230	1603	0,57
Zn	Эриохром красный B	22727	18867	3860	0,55

С целью улучшения химико-аналитических свойств с использованием предварительного сорбционного концентрирования изучена возможность иммобилизации эриохром красного B и эриохром сине-черного R на сорбентах различного типа. Исследования показали, что наибольший эффект достигается при иммобилизации эриохром красного B на Molselect 72 G-15 – полимерный гель декстрана, эриохром сине-черного R на Sephadex G-25.

Таблица 3

**Оптимальные условия иммобилизации исследуемых реагентов
 $m_{\text{H}}=0,4$ гр**

Реагент	Носитель	pH среды	Объем буферной смеси, мл	«Нагрузка» носителя, мкг/гр	Время контакта, мин.
Эриохром красный B	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5
Эриохром сине-черный R	Molselect 72 G-25	3,0-4,0	3,0	226,38	5

Для установления оптимальных условий иммобилизацию эриохром красного B и эриохром сине-черного R изучали методом построения кривых зависимости интенсивности флуоресценции от различных факторов (см. таблицу 3).

Для выбора оптимальной концентрации реагентов при иммобилизации определяли «нагрузку» носителя. Под «нагрузкой» носителя реагентом следует понимать количество реагента, которое может быть иммобилизовано на определенном количестве носителя. «Нагрузку» носителя реагентом определяли по остаточной концентрации реагента в растворе после иммобилизации спектрофотометрическим методом. Результаты

исследования приведены в таблице 4.

Таблица № 4

Данные для определения оптимальной «нагрузки» носителя

Система реагент-носитель	C_R , мкг	Найдено R над сорбентом мкг	Масса реагента на носителе (0,4 гр), мкг	«Нагрузка» носителя, мкг/гр	I фл
Эриохром красный В – Molselect 72 G-15	84,80	2,12	82,68	206,70	95,00
	169,40	2,12	167,28	418,20	114,0
	254,40	42,40	212,00	530,00	128,0
	339,20	84,80	254,40	636,00	137,0
	551,20	296,80	254,40	636,00	139,0
Эриохром сине-черный R – Sephadex G-25	41,6	16,1	25,5	84,15	46,0
	83,2	32,3	50,9	167,97	78,0
	124,8	56,2	68,6	226,38	86,0
	166,4	91,8	68,6	226,38	87,0
	208,0	139,8	68,2	225,06	84,0
	249,6	182,4	67,2	224,07	80,0

Для оценки изменения донорно-протолических характеристик реагентов в иммобилизованном состоянии изучены спектры поглощения и люминесценции при различных рН (см. рисунок 4).

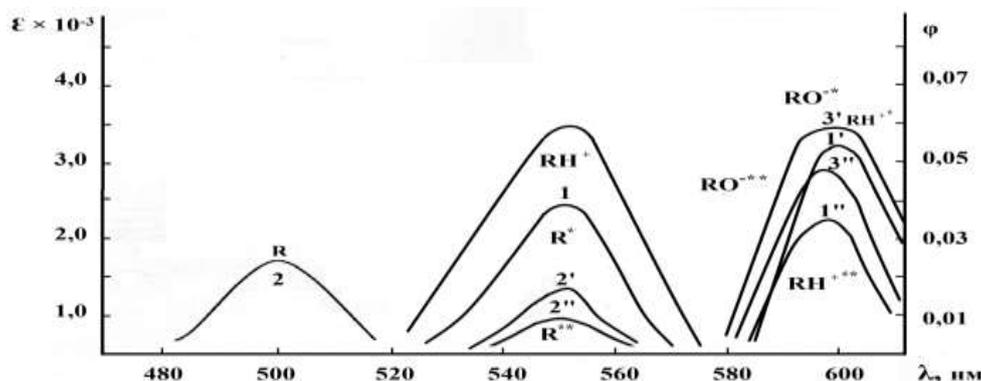


Рис. 4. Спектры поглощения (1-3) и люминесценции в растворе (1-3) и в иммобилизованном состоянии (1-3) эриохром сине-черного R при различных значениях кислотности:

- 1 – рН = 0 2 – рН = 2,0 3 – рН = 8,5
 1' – рН = 2,0 2' – рН = 5,0 3' – рН = 5,5
 1'' – рН = 2,0 2'' – рН = 5,0 3'' – рН = 4,3

Показано, что в молекулах органических реагентов происходит значительное изменение протолитических свойств, вызванное фотовозбуждением и процессом иммобилизации, приводящей к перераспределению электронной плотности.

Определение констант ионизации исследуемых реагентов проводили расчетным методом методом Ферстеда, а также графическим методом.

Результаты приведены в таблицах 5, 6.

Таблица № 5

Донорно-акцепторные свойства однократно-ионизованных форм реагентов в различных состояниях

Реагент	Основное состояние	Возбужденное состояние	Возбужденное иммобилизованное состояние	Изменение свойств	
				Возбужденное-возбужденно-иммобилизованное	Основное-возбужденно-иммобилизованное
	$pK_1 + 0,2$	$pK_1 + 0,2$	$pK_1 + 0,2$	$\Delta pK + 0,2$	$\Delta pK + 0,2$
Эриохром сине-черный R	8,7	5,7	4,6	1,1	4,1

Таблица № 6

Сопоставление результатов определения значений pK в основном, возбужденном и возбужденно-иммобилизованном состояниях, установленных различными методами

Реагент	Определено методом Ферстеда			Определено графическим методом		
	pK	pK^*	$pK^*_{имм}$	pK	pK^*	$pK^*_{имм}$
Эриохром сине-черный R	-0,90	2,50	2,50	-1,20	2,40	2,30
	8,70	5,70	4,60	8,50	6,00	4,20

Результаты спектрально-люминесцентного изучения комплексообразования иммобилизованных реагентов с ионами свинца и цинка приведены на рисунке 5.

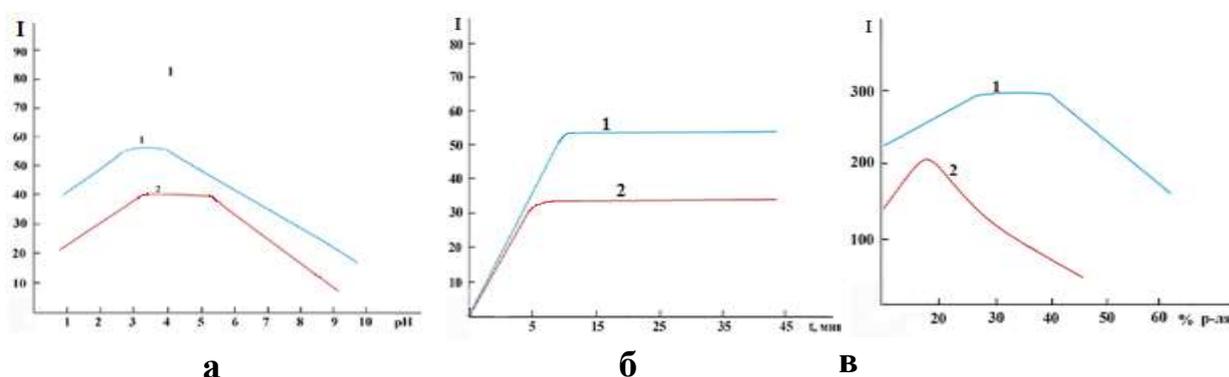


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов 1 – Pb-R_{2(имм)}; 2 – Zn-R_{1(имм)} от: а) pH среды; б) времени; в) концентрации растворителя

Реакции комплексообразования иммобилизованных реагентов с исследуемыми металлами:

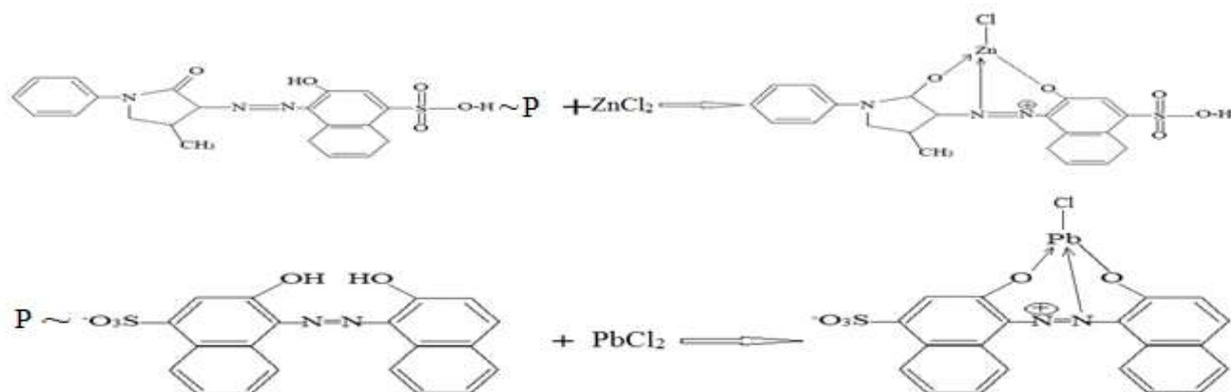


Таблица №7

Сопоставление оптимальных условий комплексообразования ионов цинка с эриохром красным В, свинца эриохром сине-черным R в растворе и в иммобилизованном состоянии

Реагент	$\lambda_{\text{возб.}}, \text{нм}$		$\lambda_{\text{фл.}}, \text{нм}$		рН		% об.органической фазы		Предел обнаружения, нг		Время развития флуоресценции, мин.		Квантовый выход	
	Me-R	Me-R _{имм}	Me-R	Me-R _{имм}	Me-R	Me-R _{имм}	Me-R	Me-R _{имм}	Me-R	Me-R _{имм}	Me-R	Me-R _{имм}	Me-R	Me-R _{имм}
Свинец/ эриохром сине- черный R	СЗС-24-2	СЗС-24-2	540	520	4,0-4,5	3,0-4,0	57,1	28,5	28	2,8	20	10	0,57	0,65
Цинк/ эриохром красный В	СЗС-24-2	СЗС-24-2	530	525	5,5-7,5	3,0-5,5	20	15	12	1,6	20	5	0,55	0,85

Проведено сопоставление аналитических параметров комплексообразования ионов свинца и цинка с иммобилизованными реагентами и с реагентами в растворе. Результаты приведены в таблице № 7.

Сопоставление оптимальных значений кислотности комплексообразования алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория с исследуемыми реагентами в растворе и с иммобилизованными реагентами показывает, что оптимальное значение рН смещается в кислую область для комплексов цинка с эриохром красным В на 2 ед., а для свинца с эриохром сине-черным R на 1 единицу.

Важно отметить, что доля органической фазы в результате иммобилизации реагентов уменьшилась в 1,5 раза для комплексов цинка с эриохром красным В, в 2 раза для комплекса свинца с эриохром сине-черным R.

Учитывая вышеизложенные данные, можно заключить, что метод иммобилизации эриохром красного В, эриохром сине-черного R привел к улучшению метрологических характеристик методик с использованием

иммобилизованных реагентов по сравнению с аналогичными реакциями, проводимыми в растворе.

Четвертый раздел диссертации называется **“Разработка сорбционно-люминесцентных методов определения свинца и цинка и их аналитическое применение”**. На основе изученных реакций комплексообразования разработаны методы количественного определения свинца с эриохром сине-черным R и цинка с эриохром красным B.

Таблица 8

Метрологические характеристики определения свинца и цинка оесиазосоединениями

Система реагент-носитель	Интервал определения концентрации, мкг/мг	Относительное стандартное отклонение	
		для верхней границы	для нижней границы
Свинец – Эриохром синий-черный R	0,0028-0,028	0,016	0,32
Цинк – Эриохром красный B	0,001-0,01	0,017	0,22

Найдены интервалы пропорциональной зависимости между интенсивностью флуоресценции и концентрацией ионов металлов. Методом математической статистики оценена правильность проводимых определений. Чувствительность определения снижена для свинца с эриохром сине-черным R в 10 раз; для цинка с эриохром красным B в 16 раз по сравнению с определением свинца и цинка предлагаемыми реагентами в растворе. Проведено сопоставление метрологических параметров реакций комплексообразования свинца, цинка с реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии. (см. Таблицу 8).

Таблица № 9

Данные по селективности реакций комплексообразования ионов свинца с эриохром синий-черным R и цинка с эриохром красным B в растворе и в иммобилизованном состоянии

Комплексное соединение	Фактор селективности (n-кратный избыток)	
	в растворе	в иммобилизованном состоянии
Свинец – Эриохром синий-черный R	Be(50), Mg*(100), Al*(50), Ga(600), Fe(10), Co*(50), Ni(150), Cr(500), Mn(50), Cu*(100), Mo*(100), Zn(30)	Be(100), Mg(50), Al(50), Ga(1000), Fe(50), Co(50), Ni(2000), Cr(1000), Mn(100), Cu(50), Mo(30), Zn(100)
Цинк – Эриохром красный B	Be(100), Mg(250), Al(25), Ga(100), Fe(80), Co(1000), Ni(400), Cr(80), Mn(100), Cu(1000), Mo(400)	Be(150), Mg(600), Al(75), Ga(150), Fe(100), Co(2500), Ni(750), Cr(200), Mn(250), Cu(1250), Mo(450)

* - Маскировку мешающих элементов проводили с помощью растворов ЭДТА+NaF (1:1) (1 мг/мл) для комплексов свинца и цинка с реагентами.

Для характеристики селективности реакций проведены многочисленные опыты по выяснению и устранению мешающего влияния ряда элементов на правильность определения свинца, цинка. Найдены предельно допустимые отношения постороннего элемента к определяемому иону (фактор селективности). Полученные результаты представлены в таблице 9.

На основе изученных реакций комплексообразования предложены методики количественного сорбционно-флуориметрического определения свинца, цинка в объектах окружающей среды. Результаты приведены в таблице 10.

Таблица 10

**Метрологические характеристики методики определения цинка с R₁ в природных водах по методу добавок
n=5 p=0,95 V=500 мл**

Анализируемый образец	Система	Введено мкг Zn	Найдено мкг Zn	Истинное содержание Zn ($x \pm \Delta x$), в образце мкг/л	Sr
Проба воды (Чарвак)	Zn-R ₁	0,2	4,92	5,84	0,17
		4	6,9	5,80	0,18
		5	7,91	5,82	0,16
	Zn-R _{1имм}	2	4,90	5,80	0,09
		4	6,90	5,80	0,11
		5	7,92	5,84	0,16

С усилением антропогенного воздействия человека на окружающую среду и интенсификацией способов производства сельскохозяйственной продукции возросло вовлечение токсичных элементов в биогеохимический кругооборот.

Это, в свою очередь, приводит попаданию их в организм человека через продукты питания, что не может не оказывать отрицательного влияния на здоровье человека. В связи с этим, возникает необходимость расширения круга определяемых элементов в пищевых продуктах. В этом аспекте перспективным является разработка экспрессных и чувствительных методов определения исследуемых металлов в пищевых продуктах. Разработаны сорбционно-люминесцентные методы определения свинца и цинка в пищевых продуктах. Результаты приведены в таблице 11.

Полученные результаты показали, что относительное стандартное отклонение при определении исследуемых металлов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах не превышает 0,33, что свидетельствуют о том,

что разработанные сорбционно-люминесцентные методы отличаются высокой точностью и воспроизводимостью.

Таблица 11

Результаты определения свинца эриохром сине-черным R в пищевых продуктах

Анализируемый объект	Система	Введено Pb г/кг 10^{-5}	Найдено Pb г/кг 10^{-5}	Истинное содержание Pb, г/кг 10^{-5}	Sr
Картофель	R _{2имм}	1,0	3,5	2,5	0,10
		2,0	4,1	2,1	
		3,0	5,6	2,6	
		–	2,4	2,4	
				2,4±0,5	
Хлеб	R _{2имм}	1,0	2,9	1,9	0,10
		2,0	4,1	2,1	
		3,0	4,7	1,7	
		–	1,7	1,7	
				1,8±0,4	
Контрольным методом найдено: в картофеле – (2,6±0,5) 10^{-5} г/кг в хлебе – (1,9±0,2) 10^{-5} г/кг					

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для определения ионов свинца и цинка рекомендованы в качестве новых флуоресцентных реагентов оксиазосоединения - эриохром красный В и эриохром сине-черный R;

2. Изучена возможность иммобилизации оксиазосоединений на сорбентах различного типа. Предложены оптимальные условия иммобилизации эриохром красного В на Molselect 72 G-15 и эриохром сине-черного R на Sephadex G-25, механизм иммобилизации оксиазосоединений на носители, а также оптимальные условия комплексообразования исследуемых реагентов в растворе и в иммобилизованном состоянии с ионами свинца и цинка.

3. Установлено улучшение спектрально-люминесцентных свойств и метрологических параметров реакций комплексообразования органических реагентов с исследуемыми металлами методом иммобилизации органических реагентов. Доказано, что чувствительность определения снижена для свинца с эриохром сине-черным R в 10 раз; для цинка с эриохром красным В в 16 раз по сравнению с определением свинца и цинка предлагаемыми реагентами в растворе.

4. Установлено протолитическое равновесие оксиазосоединений в электронно-возбужденном состоянии в растворе и на твердой поверхности. При иммобилизации молекулы люминофора протолитические свойства изменяются за счет перераспределения в ней электронной плотности.

Установлено, что электронодонорные свойства люминофора увеличиваются 4,1 порядка по сравнению с основным, а в возбужденно-иммобилизованном состоянии на 1,1 порядка по сравнению с возбужденным.

5. Разработаны сорбционно-люминесцентные методы с высокой чувствительностью и селективностью для обнаружения ионов свинца и цинка из объектов окружающей среды. Разработанный сорбционно-люминесцентный метод позволяет определять свинец и цинк в природных и сточных водах на уровне 10^{-7} и 10^{-4} г/л. Полученные результаты рекомендованы к применению для анализа реальных объектов на цинк и свинец.

6. Разработанный метод сорбционно-флуоресцентного анализа применен для анализа объектов окружающей среды и апробирован в лабораториях АММК и Мубарек Нефтегаз и рекомендован к практическому применению.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 AT THE
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

BOBOJONOV KHIKMAT SHAVKATOVICH

**DEVELOPMENT OF SORPTION-SPECTROSCOPIC METHODS FOR
THE DETERMINATION OF LEAD AND ZINC BY IMMOBILIZED
REAGENTS**

02.00.02 – Analytical chemistry

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

Tashkent – 2021

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2020.4PhD/K324

The dissertation has been prepared at the National University of Uzbekistan.

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

Scientific supervisor:	Usmanova Khilola Umatalievna Candidate of chemical sciences, docent
Official opponents:	Abdurakhmanov Ergashbay Doctor of chemical sciences, professor Yakhshiyeva Zukhra Ziyatovna Doctor of chemical sciences, docent
Leading organization:	Tashkent Pharmaceutical Institute

The defense of the dissertation will take place on « 20 » April 2021 in « 16⁰⁰ » at the meeting of Scientific council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № 13 (Address: 100174, Universitetical street, 4. Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871)246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 6 » 04 2021 year
Protocol at the register № 5 dated « 5 » 04 2021 year



Z.A.Smanova
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D.A.Gafurova
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

Н.Х.Кутлимуратова
Chairman of Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Docent

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is the development of new sorption-luminescent methods for the determination of lead and zinc in environmental objects with high sensitivity, selectivity and accuracy.

The objects of the research work are various environmental objects, industrial materials, as well as standard samples of natural waters, food products, etc.

The scientific novelty of the research work is as follows:

installed as new luminescent reagents for the determination of lead: eriochrome blue-black R; for zinc determination: eriochrome red B;

possibility of implementation and optimized conditions for immobilization of eriochrome red B on dextran of a bispolymer gel Molselect G-15, eriochrome blue-black R on Sephadex G-25, a possible immobilization mechanism has been established;

parameters of photoprotolytic effects of black immobilized eriochrome red B, eriochrome blue-R were found;

shows the positive effect of immobilization of eriochrome red B, eriochrome blue-black R for the determination of lead and zinc. New reagent-carrier systems for solid-phase-luminescent determination of lead and zinc have been proposed.

Implementation of research results. On the basis of the scientific results obtained, the developed methods for the determination of lead and zinc by immobilized oxyazo-reagents:

sorption-fluorimetric methods for the determination of zinc by immobilized reagents, introduction into the practice of the Central Analytical Laboratory of JSC "Almalyk Mining and Metallurgical Combine" dated October 27, 2020, which provides analyzes for the analysis of zinc in wastewater;

the methods of separation and detection of lead and zinc were used in the practice of the Central Laboratory of Analytical Chemistry of LLC Mubarek Gas Processing Plant (Reference from Mubarek Gas Processing Plant No. 36 / GK-01-21 dated January 27, 2021), which allowed the determination and effective purification of lead and zinc in wastewater.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, six chapters, conclusion, list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 123 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published

I бўлим (I часть; I part)

1. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Влияние иммобилизации на химико-аналитические свойства оксиазореагентов и гидроксиантрахинонов. // ЎзМУ хабарлари, №3/1. 2020. 179-182 б. (02.00.02, № 12)

2. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш., Сманова З.А. Изучение иммобилизации эриохром красного в на полимерные носители. // Журнал композицион материаллар. № 3. 2020. 60-66 б. (02.00.02, №4)

3. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-флуориметрическое изучение химизма взаимодействия ионов свинца с иммобилизованными азореагентами и их применение в анализе. // Журнал Universum:химия и биология. № 10 (76). 2020. 20-24 б. (02.00.02, № 2)

4. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Янгибаев А.Э., Гафурова Д.А. Твердофазно-спектроскопическое определение железа с помощью нового иммобилизованного реагента. // Ўзбекистон кимё журнали. № 1. 2015. 155-162 б. (02.00.02, № 6)

5. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш., Сманова З.А. Sensitive layers for optical sensory devices for aluminum. // International Journal of Psychosocial Rehabilitation, Vol. 24, № 08. 2020. P. 5817-5822 (Scopus, IF=0,08)

II бўлим (II часть; II part)

6. Усманова Х.У., Клементьев В.Н., Бобожонов Х.Ш. Пиротехнические смеси используемые в качестве зарядов СВХ и их идентификация. // Ўзбекистон Республикаси Миллий гвардия ҳарбий-техника институти ахборотномаси, №4 А 2019. 107-112 б (02.00.02. ХДФУ)

7. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Иммобилизованные люминесцентные реагенты для определения токсичных элементов в объектах окружающей среды. // IX Global science and innovations 2020: Central Asia, International scientific practical conference, Nur-sultan (Astana), Qozog'iston 2020. С.43-47.

8. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Влияние полимерных матриц на химико-аналитические свойства органических реагентов при иммобилизации. // Международная Узбекско-Белорусская научно-техническая конференция. Композиционные и металлополимерные материалы для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства. Ташкент 2020. С.144-148.

9. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Атроф-мухит объектларидан рух ионини люминесцент методда аниқлашда қўлланиладиган иммобилланган органик реагентни танлаш. // Термиз давлат университети академик А.Ғ.Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI республика илмий-амалий анжумани.

Термиз – 2020. 371-372 б.

10. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У. Разработка чувствительных слоев оптических сенсорных датчиков на свинец и цинк. // Ўзбекистон Республикаси Фавқуллода вазиятлар вазирлиги академияси “Ҳаётий фаолият хавфсизлигини таъминлашда инновацион ёндашув, илмий ишланмалар ва замонавий технологиялар” II Республика ёш олимлар илмий-амалий анжумани. Тошкент 2020. 118-121 б.

11. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У. Атроф-муҳит объектларидан токсик металлларни аниқлашда қўлланиладиган люминесцент реагентлар ва уларнинг полимер толага иммобиллаш. // “Innovation achievements in science – 2020” Халқаро конференция. 454-457 б.

12. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У. Эриохром қизил Б реагентини полимер толага иммобилланишини ўрганиш. // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” илмий-амалий онлайн анжумани. Бухоро 2020. 59-60 б.

13. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Иммобилизация оксиазосоединений для улучшения метрологических параметров сорбционно-люминесцентного определения некоторых металлов. // XI Global science and innovations 2020: Central Asia, International scientific practical conference, Nur-sultan (Astana), Qozog‘iston 2020. С. 43-47.

14. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш. Экспрессные методы определения свинца в объектах окружающей среды. // Ўзбекистонда илмий-амалий тадқиқотлар мавзусидаги республика 15-қўп тармоқли илмий масофавий онлайн конференция материаллари. Тошкент 2020. 155-156 б.

15. Бобожонов Х.Ш., Яхшиева Х.Ш., Усманова Х.У. Темирни сорбцион-фотометрик аниқлаш. // “Научно-практическая конференция «Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида». Тошкент 2015. 32 б.

16. Бобожонов Х.Ш., Новый иммобилизованный реагент и композиционный материал на его основе для определения свинца. // “Композицион материаллар ва усуллардан маҳсулотлар олишнинг прогрессив технологиялари” республика илмий-техникавий конференцияси материаллари. Тошкент 2015. С.86-88.