

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЯНГИБАЕВ АЗИМ ЭШМУРОДОВИЧ

**ИММОБИЛЛАНГАН ОКСИАЗОРЕАГЕНТЛАР ЁРДАМИДА
ҚЎРҒОШИН, СИМОБ ВА КАДМИЙ 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**

Янгибаев Азим Эшмуродович

Иммобилланган оксиазореагентлар ёрдамида кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усулларини ишлаб чиқиш..... 3

Янгибаев Азим Эшмуродович

Разработка сорбционно-спектроскопических методов определения ионов свинца, ртути и кадмия с использованием иммобилизованных оксиазореагентов..... 21

Yangibaev Azim

Development of sorption-spectroscopic methods for the determination of lead, mercury and cadmium ions by immobilized oxyazoreagents..... 39
...

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЯНГИБАЕВ АЗИМ ЭШМУРОДОВИЧ

**ИММОБИЛЛАНГАН ОКСИАЗОРЕАГЕНТЛАР ЁРДАМИДА
ҚЎРҒОШИН, СИМОБ ВА КАДМИЙ 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 хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/К7 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Султонов Марат Мирзаевич
кимё фанлари доктори, доцент

Тиллайев Санжар Усмонович
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгашининг 2021 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «_____» _____ куни тарқатилди.

(2020 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т. Шарипов

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

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

Н.Х.Кутлимуратова

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар раиси,
к.ф.д., доцент

КИРИШ (фалсафа доктори диссертацияси аннотацияси (PhD))

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё миқёсида энг кенг тарқалган антропоген ифлосланиш турларидан бири заҳарли металлларнинг атроф-муҳитга чиқарилиши натижасида унга сезиларли даражада таъсири ортиб бормоқда. Улар атроф-муҳитни асосий ифлослантирувчилари ҳисобланади ва уларнинг миқдорини назорат қилиш эса муҳим экологик-таҳлилий вазифадир. Атроф-муҳитнинг турли объектларидаги кадмий, курғошин, симоб ва бошқа ионларни аниқлашда аналитик реагентларни мақсадли синтези асосида замонавий услублар яратиш селективликни, қайта такрорланувчанликни, сезгирликни оширишга имкон беради ва муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда дунёда ультрамикромикдорларини таҳлил қилишга имкон берадиган кўплаб физик ва физик-кимёвий таҳлил усуллари мавжуд ва улар ёрдамида оғир металлларни аниқлаш усулларини ривожлантириш борасида кенг изланишлар олиб борилмоқда. Бироқ, улар ҳар доим ҳам рухсат этилган чегаравий миқдор ва ундан кам даражада аниқлаш имконини берадиган таҳлилнинг зарур сезгирлигини таъминлаб бера олмайди. Бу борада, толасимон ташувчиларга органик реагентларни имобиллаш орқали, бу жараёнда аналитик ва функционал фаол гуруҳларни иштирок этиш механизминини аниқлаб янги усуллар яратиш муҳим масалалардан ҳисобланади.

Республикамызда сорбцион-спектроскопик усулларни ишлаб чиқишга бўлган зарурат, атроф-муҳит объектларининг ифлосланиш кўрсаткичинини ошириш оғир металлларнинг мониторингини олиб боришга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича 2017-2021 йилларга мўлжалланган Ҳаракатлар стратегиясида «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларининг чуқур қайта ишлаш асосида юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, материалларнинг сифатининг ҳамда тозалик даражасининг назорат қилиш, атроф муҳит объектларининг мониторингининг олиб бориш учун берилган аналитик тавсифларга эга бўлган органик реагентларни маҳаллий хом ашё асосида олинган толасимон ташувчиларга мақсадли синтез қилиш ва имобиллашдан иборат. Шунинг учун ҳам имобилланган органик реагентлар ва улар ёрдамида металлларни аниқлашда қўлланиши муҳим аҳамият касб этади.

Ушбу диссертация тадқиқоти маълум даражада 2017 йил 7 февралдаги ПФ№4947-сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасининг ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» Ўзбекистон Республикаси Президенти Фармонида, 2018 йил 25 октябрдаги №ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатининг

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасининг янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Ўзбекистон Республикаси Президенти Қарорида, 2018 йил 3 октябрдаги №3956-сонли «Атроф муҳитни муҳофаза қилиш тўғрисида»ги Ўзбекистон Республикаси Президенти Қарорларида ҳамда бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажарилишига хизмат қилади

Тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари билан ўзаро боғлиқлиги. Диссертация VII. Кимё, кимёвий технологиянинг назарий асослари, нанотехнологиялар; устувор йўналишларига мувофиқ бажарилди.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Бугунги кунда захарли металлларни аниқлаш учун жуда кўп ишлаб чиқилган усуллар мавжуд, аммо аналитик технологияларни ривожланиши билан янги ёндашувлардан фойдаланишни талаб қиладиган ва элементларни аниқлашнинг сезгирлиги ва ишончлилигини (валидация) оширишга бўлган талаблар, улардан бири иммобилизация қилинган органик реагентлар ишлатиладиган қаттиқ фаза спектроскопик усул кўпаймоқда.

Толали сорбентларга реагентлардан фойдаланиб захарли металлларни аниқлаш долзарблиги сабабли оптик усулларига купроқ эътибор қаратилмоқда. Ю.А. Золотов, С.Б. Саввин, Г.М. Мясоедов ва бошқа муаллифлар томонидан гранулали ион алмашувчилар билан тўлдирилган полиакрилонитрил толали сорбентларни ҳосил қилиш натижасида олинган қаттиқ фазада иммобилизация қилинган органик реагентлар ёрдамида ноёб-ер, оғир, нодир металлларни аниқлаш учун сорбцион-спектроскопик усулларни ишлаб чиқилган. Ўзбекистонда кимёвий сенсорлар ва элементларни аниқлашнинг тест-усулларини ишлаб чиқиш билан А.М.Геворгян, Э.Абдурахманов, Р.Х.Джиянбаева, Б.Д.Кабулов, М.А.Насимов, И.П.Шестеровалар шуғулланган. Замон талабларга жавоб берадиган аниқлашнинг янги, янада такомиллаштирилган ва замонавий усулларини ишлаб чиқиш жуда муҳимдир.

Диссертация тадқиқотини олий ўқув юртининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф.22.7 «Селектив органик реагентлар синтези» (2012-2016 й), А.12.53 «Атроф муҳит объектларида экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усулларини ишлаб чиқишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар» (2015-2017 йй) ва ФЗ-20171024243 «Кобальт ва темир ионларини аниқлашда иммобилланган азореагентларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш» (2018-2019) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Иммобилланган оксиязореагентлар ёрдамида кўрғошин, симоб ва кадмий ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усулларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

иммобилланган реагентни олиш механизмини ва уларнинг физик-кимёвий ва сорбцион-аналитик хусусиятларини аниқлаш;

кўрғошин, симоб ва кадмий ионлари билан танлаб таъсир қиладиган реагентларнинг устувор функционал гуруҳларини аниқлаш;

органик реагентларни иммобиллашнинг ва симоб, кўрғошин ва кадмий билан комплекс ҳосил бўлишнинг оптимал шароитларини ва аналитик хоссаларини аниқлаш;

квант кимёвий ҳисоблаш ва ИҚ-, электрон спектроскопик усуллари билан комплекс ҳосил бўлиш константалари ва механизмини аниқлаш;

кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини РЭЧМ ва ундан паст даражаларда сорбцион-спектроскопик аниқлаш усулини ишлаб чиқиш ва реал объектларга қўллаш.

Тадқиқот объекти оқова сувлар, ер усти ва ичимлик сувидаги ҳамда бошқа атроф-муҳит объектлари саналади.

Тадқиқот предмети заҳарли бўлган металлар кўрғошин, кадмий ва симоб ионлари ва уларнинг бирикмалари ҳамда ПАН толаси асосида иммобилизация қилинган сорбентлар ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари. ИҚ-спектроскопия ва нур қайтариш спектроскопик анализ усуллари, потенциометрик титрлаш, элементлар таҳлили, электрон спектроскопия ёрдамида аниқлаш, сорбция, фотоколориметрик ва бошқа усуллар.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

функционал ва аналитик-фаол гуруҳлар тузилишига боғлиқ ҳолда органик реагентларни иммобиллашнинг аналитик тавсифлари аниқланган;

иммобилланган реагентларни кўрғошин, кадмий ва симоб ионлари билан кимёвий аналитик хоссаларига асосланган таъсирлашиш механизми, функционал-фаол гуруҳларнинг жойлашишига ва ион ва координацион боғларнинг характерига боғлиқлиги исботланган;

кўрғошин, кадмий ва симобнинг ионларга ҳалақит берадиган бирга учрайдиган катионлар ва анионларни таъсири топилган;

кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини иммобилланган органик реагентлар ёрдамида сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш янги усуллари ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Синтез қилинган органик реагентларни: 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфоқислий натрий (ПАР-тузи), N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфоқислота (МАК кислота), 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол сульфо натрийли тузи (ААН-S-2,6) толали сорбентларга иммобиллашнинг оптимал шароитлари аниқланган;

кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини иммобилланган органик реагентлар (ПАР-тузи, МАК кислота, ААН-S-2,6) билан аниқлашда ишлаб чиқилган сорбцион-фотометрик усулини қуйи аниқланиш чегараси ва танлаб таъсир этувчанлиги фотометрик усулга нисбатан яхшиланганлиги топилган;

кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини иммобилланган органик реагентлар билан сорбцион-фотометрик усулида турли атроф-муҳит

объектлари (рудалар, оқава ва ичимлик сувлари, тупроқ) таркибидан **аниқлаб берилган.**

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

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти синтез қилинган 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-дисульфо натрийли тузи, N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфо кислота ва 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол сульфо натрийли тузи реагентларини полимер ташувчиларга имобиллашнинг оптимал шароитлари топилган, уларни қўрғошин, кадмий ва симоб ионларига селектив таъсирини ошириш имкониятлари кўрсатиб берилган, бегона халақит берадиган ионларнинг таъсири камайтирилган, шунингдек, реагентларнинг имобилланиши ҳисобига қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг аналитик тавсифларини яхшилашдан иборат.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг сорбцион-фотометрик усуллари атроф муҳит объектлари анализида қўлланилиши аналитик кимёнинг ва экологиянинг муаммоларини ечишга хизмат қилади ва захарли металлларни тезкор усуллари ишлаб чиқиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Атроф муҳит объектларида қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлаш ва ажратиб олишнинг янги сорбцион-фотометрик усулини ишлаб чиқиш бўйича олиб борилган тадқиқот натижалари асосида:

имобилланган органик реагентлар ёрдамида қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг сорбцион-фотометрик усули Олмалиқ КМК амалиётига жорий қилинган (Олмалиқ КМКнинг 2021 йил 27 январдаги 73/1-478-сон маълумотномаси). Натижада тупроқ ва чиқинди сувларда қўрғошин, кадмий ва симобларни тезкор аниқлаш имконини берган;

кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг сорбцион-фотометрик усули «Дехқонобод калийли ўғитлар заводи» МЧЖ амалиётга жорий этилган («Дехқонобод калийли ўғитлар заводи» МЧЖ 2017 йил 08 сентябрдаги 778/09-3-сон маълумотномаси). Натижада саноат чиқиндилари таркибидаги кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг усуллари ишлаб чиқиш имкониятини 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 24 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари

асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 8 та, жумладан, 4 та республика ва 4 та халқаро журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 106 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари асослаб берилган, тадқиқотнинг объекти ҳамда предмети тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатиб берилган, тадқиқотларнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари келтирилган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти ёритилган, тадқиқот натижаларини жорий этиш рўйхати, ишнинг нашр этилганлиги ҳамда диссертациянинг тузилиши тўғрисидаги маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг физик кимёвий усуллари**» номли биринчи бобида кўрғошин, кадмий ва симоб ионларининг инсон организмига токсикологик таъсири, физик кимёвий усуллар ёрдамида уларни аниқлаш, иммобиллаш учун ишлатиладиган баъзи ташувчиларнинг тавсифлари, табиатига кўра турлича бўлган сорбентлардан фойдаланиш, уларни сорбцион-спектроскопик усулларда қўлланилиши бўйича мавжуд маълумотларнинг таҳлили келтирилган.

Атроф муҳит объектларда иммобилланган реагентлар ёрдамида оғир захарли металлларни аниқлаш натижалари тизимлаштирилди. Кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлаш учун синтез қилинган органик реагентларнинг толасимон сорбентларга иммобилланиши ўрганилмаганлиги ва илк бор бу ишлар бажарилганлиги кўрсатилган.

Диссертациянинг «**Кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлаш услублари, ишлатилган асбоблар, материаллар, реактивлар**» номли иккинчи бобида материаллар, асбоблар ва тадқиқот усуллари, симоб, кўрғошин ва кадмий ионларини ишлатиладиган стандарт ва ишчи эритмаларини ҳамда реагентларни тайёрлаш ва стандартлаш усуллари, буфер эритмаларни тайёрлаш усуллари келтирилган. Органик реагентларни толали сорбентларга иммобиллаш, сорбцион ҳамда десорбция хоссалари, ҳисоблаш усуллари ва олинган натижаларни қайта ишлаш келтирилган. Ишни бажаришда органик реагентларни танлаб олиш учун турли хил пиридин, анабазин асосидаги бирикмалар олинган. Уларни кўрғошин, кадмий ва симоб ионлари билан комплекс ҳосил қилиши ўрганилган ҳамда контрастлик, селективлик бўйича фарқи катта бўлган реагентлар танлаб олинган. Синтез қилинган органик азореагентларнинг структуравий формуллари 1-жадвалда келтирилган.

Ишлатиладиган реагентларни асосий тавсифлари

1.	N-метиланабазин- α-азо-1,8- аминонафтол-4,8- дисульфо кислота	$C_{21}H_{22}O_7S_2N_4$		506,2 3	МАК
2.	1-(2-пиридилазо)-2- оксинафталин- дисульфо натрийли тузи	$C_{17}H_{21}O_7S_2N_3$ Na_2		489	ПАР- тузи
3.	1-(4- антипирилазо)-2- нафтол сульфо натрийли тузи	$C_{23}H_{17}O_5N_4Na$		452,0	ААН-S- 2,6

Диссертациянинг «Органик реагентларни толаларга имбиллашнинг оптимал шароитларини танлаш» номли учинчи бобида юқорида келтирилган органик реагентларни маҳаллий хомашёдан синтез қилинган модификацияланган ПАН сорбентга (СМА-1, СМА-2, СМА-3) имбилланган органик реагентларнинг физик-кимёвий хоссалари ўрганилди. Реагентни ташувчиларга имбилланишининг оптимал шароитлари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Органик реагентларни имбилланишининг оптимал шароитлари ($m_H=0,2$ гр.)

Реагент	Ташувчи	pH	Буфер аралашма ҳажми, мл	Ютилиш максимуми, нм	Вақт, мин.
МАК	СМА-1	3,0 – 5,0	2,00	540	7
ПАР-тузи		3,5 – 5,5	4,00	590	10
ААН-S-2,6		3,0 – 6,0	3,00	540	12

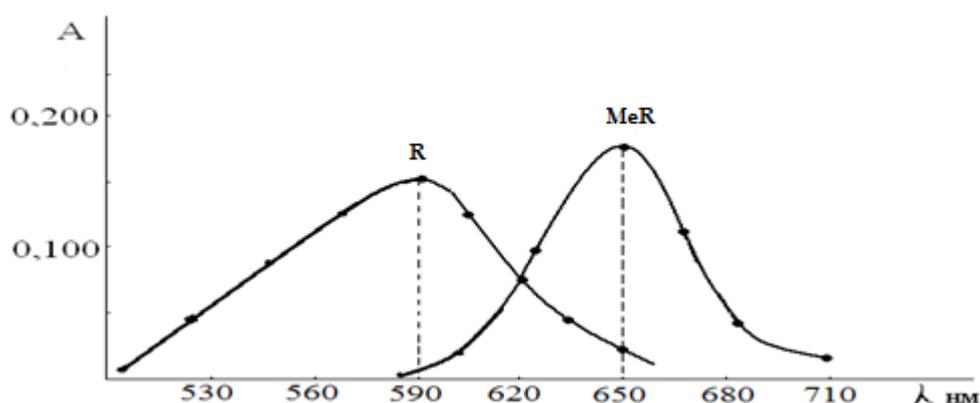
Ўрганилган реагентларнинг турли хил ФФГ ва АФГ таъсири ўрганилган вақтда аниқландики, СМА-1 толасига органик реагентлар имбилланганда ҳам функционал фаол гуруҳлар ўзининг танлаб таъсир этувчанлик хусусиятларини сақлаб қолади. Улар ИҚ- ва квант кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида аниқланди ва олинган натижалар қуйидаги жадвалда келтирилди.

**Реагент МАКнинг характеристик частоталари ва уларни ИҚ-
спектрларда акс этиши (см⁻¹)**

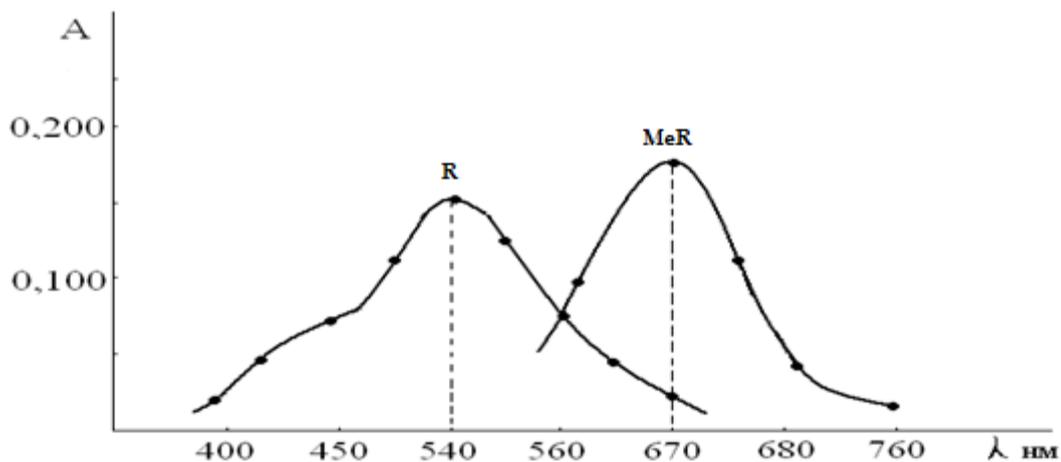
Бирикма	N-SO ₂ H	ν-N=N-	ν-OH	ν _{CN}	N-NH
ПАН тола	-	-	-	2244	3422
ПАР-туз	1274, 1161	1620, 1590	3398	2241	
СМА-1 – ПАР-туз	1214, 1180	1647, 1549	3279	2243	2530
СМА-1–МАК	1265	1656	3523	2244	
СМА-1–ААН-S	1243	1650	3485	2244	2860

Бошланғич ва иммобилланган реагентларни спектрларини солиштириш натижаларига кўра, иммобилланган ва бошланғич реагентларда комплекс ҳосил бўлишига жавоб берадиган функционал фаол гуруҳлар ўхшаш, улар иммобилланган ҳолатда ҳам структурасини сақланиб қолиши ҳамда иммобилланишда сульфогуруҳлар қатнашиши кўрсатиб берилди.

Диссертациянинг «Иммобилланган реагентлар билан кўрғошин симоб ва кадмий ионларини комплекс ҳосил бўлишининг оптимал шароитларини танлаш» номли тўртинчи бобида иммобилланган органик реагентларнинг кўрғошин, кадмий ҳамда симоб ионлари билан комплекс ҳосил бўлишига нур ютиш тўлқин узунлигининг, эритма кислоталигининг, температуранинг ва вақтнинг таъсирлари ўрганилди.

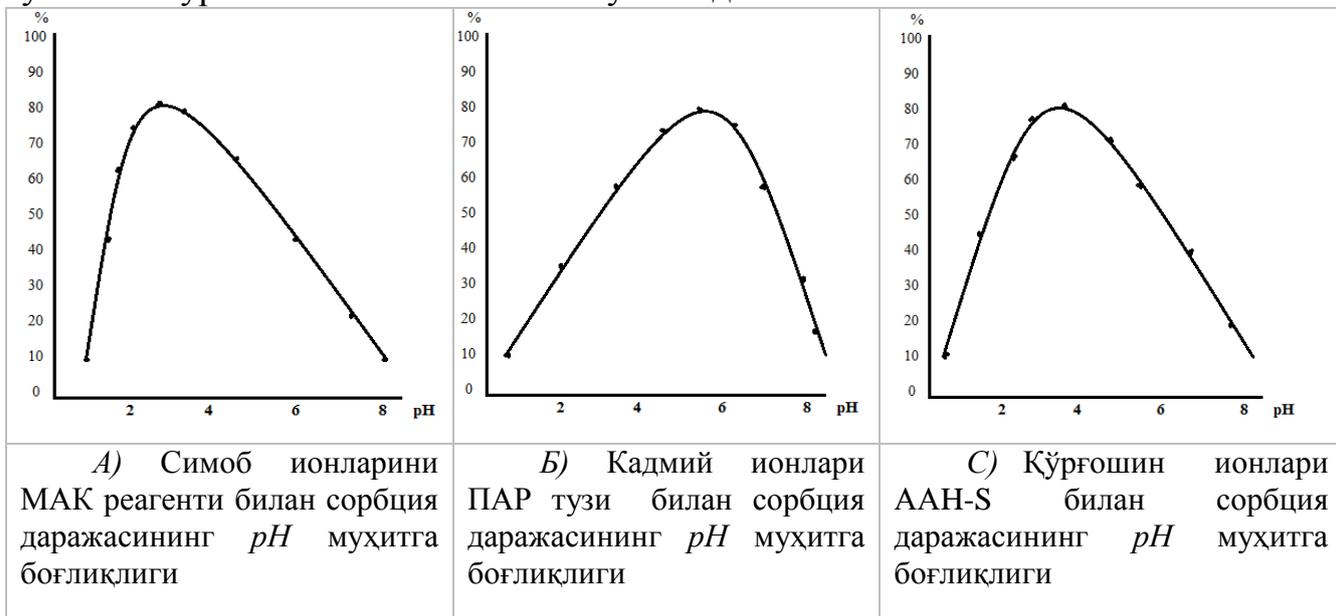


**1-расм. ПАР тузи реагентини ва унинг Cd²⁺ билан ҳосил қилган
комплексининг ютилиш спектрлари**



2-расм. МАК тузи ва унинг симоб билан комплексининг ютилиш спектрлари

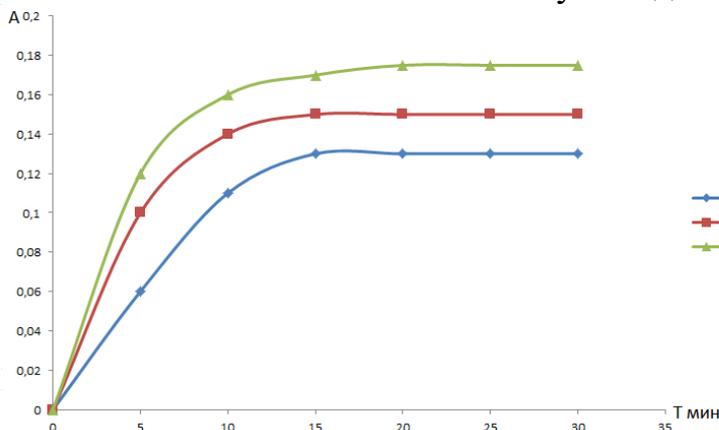
Келтирилган ютилиш спектрлари бўйича ПАР тузининг Cd^{2+} иони билан ҳосил қилган комплексининг максимал нур ютилиш соҳаси 650 нм да ПАР тузининг нур ютилиши эса 590 нм, МАК кислотанинг Hg^{2+} билан берилган комплексининг максимал нур ютилиш соҳаси 670 нм да МАК кислота реагентининг нур ютилиши эса 540 нм да, ААН-S реагенти Pb^{2+} иони билан ҳосил қилган комплексининг максимал нур ютилиш соҳаси 660 нм да ААН-S тузининг нур ютилиши эса 540 нм кузатилди.



Юқоридаги маълумотлардан, симоб (II) иони МАК реагенти билан pH 4.0 да, кадмий (II) иони ПАР тузи билан pH 6.0 да, қўрғошин (II) иони ААН-S реагенти билан pH 3.5 га тенг бўлган оптимал шароитда комплекс бирикмалар ҳосил қилди.

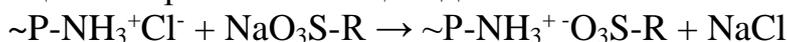
Реагентларнинг нур ютилиш ва қайтарилиш спектрларининг таҳлили шуни кўрсатадики (1-3 расм), нур ютилиш ва қайтарилиш спектрларида ўхшашлик кузатилади. Ёруғликнинг ютилиш максимумларини батохром

силжиши, реагентларни турли муҳитларда турлича диссоциланиши билан боғлиқ эканлиги асосланди. Симоб, кўрғошин ва кадмий ионларини аниқлаш учун реакцияни кучли ҳамда кучсиз кислотали муҳитда олиб бориш лозим, чунки бошқа муҳитларда қайтмас жараёнлар кечади ва натижада керакли аналитик сигнал олиш имконияти бўлмайди.

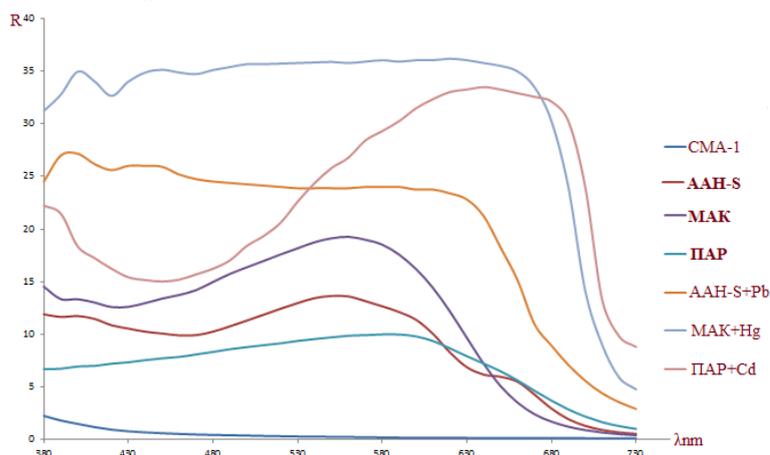


4-расм. Кўрғошин, кадмий ва симоб ионларининг ИМОР билан ўзаро таъсирининг вақтга боғлиқлиги графиги

Нур қайтариш ва ютилиш спектрларининг энг яхши натижаларини СМА-1 толага иммобилланган МАК-кислота беради, бу унинг функционал гуруҳлари билан ташувчининг гуруҳлари ўртасидаги кимёвий боғ ҳисобига амалга оширилади. Ўрганилган ПАР-тузи ва МАК, ААН-S реагентларнинг сульфогуруҳи сорбентларнинг ионланган аминогуруҳлари билан қуйидаги схема бўйича реакцияга киришиши аниқланди:



Таклиф этилган схема бўйича реакциянинг боришига иммобилланган системалардаги ИҚ-спектрларнинг ютилиш чизиқларини силжиши кўрсатади, улар бу реакцияда иштирок этаётган сорбентларнинг ФФГ ва иммобилланган реагентларга тегишли.



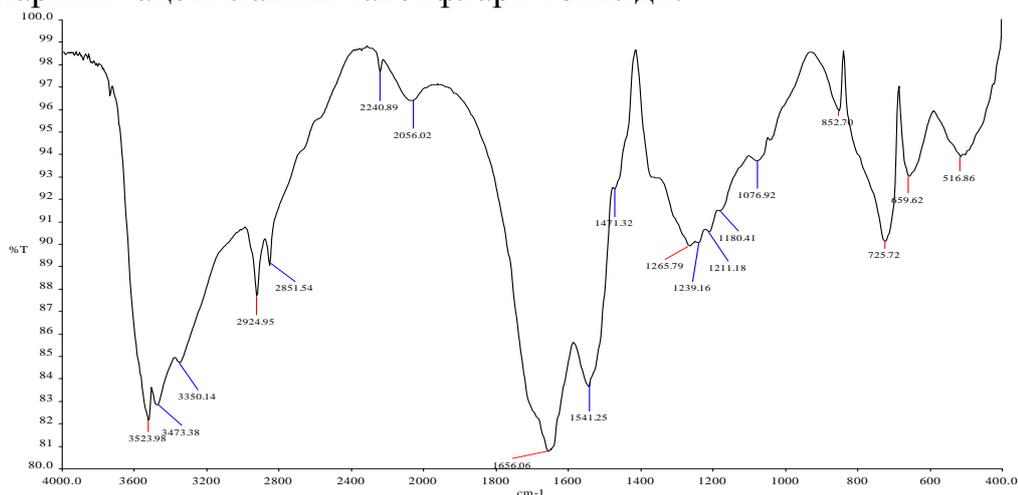
5-расм. Кўрғошин, кадмий ва симоб ионларининг ИМОР билан нур қайтариш спектрлари

Иммобилланган реагентларнинг ва уларнинг металл ионлари билан комплексларининг тузилишини ўрганишдаги электрон ва ИҚ-спектроскопик таҳлил натижалари реакциянинг ушбу механизмини исботлаб берди.

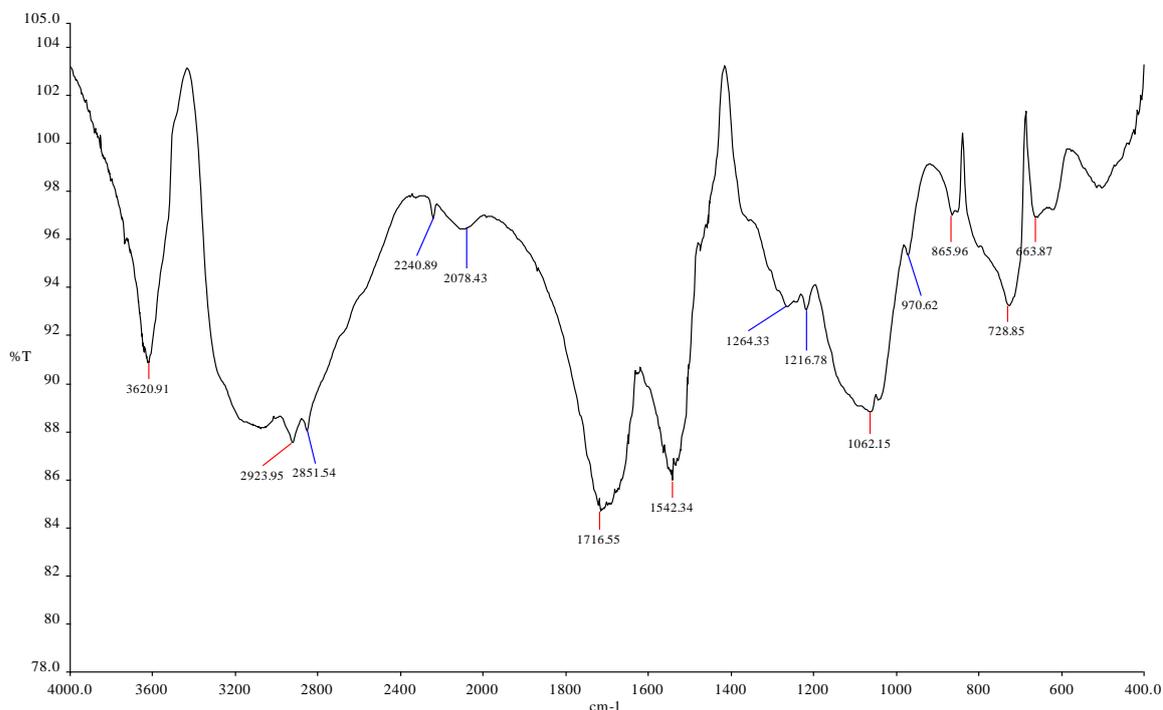
Квант-кимёвий усуллар (РМ-3, МНДО ва РМ-7 усуллари) ёрдамида реагентларнинг электрон зичликларини максимумлари ҳисоблаб топилди. Бу усуллардан фойдаланган ҳолда, кислотали муҳитда реагентларнинг

протонланиши натижасида электрон жуфтнинг электростатик тортилиши ҳисобига координацион боғ ҳосил бўлади. Имобиллаш учун танлаб олинган реагент бир нечта потенциал марказлар тутган бўлади, улар азот, кислород атомларида концентрланган бўлади, улар металл ионларига юқори электростатик тортилишга эга.

Квант-кимёвий ҳисоблаш усуллар ёрдамида бажарилган ва улар асосида реакция қобилияти юқори бўлган энг фаол донор атомларнинг самарали зарядлари ва реагентларнинг молекуларида донор марказларнинг электрон зичликларини тақсимланиш тавсифлари топилди.



Расм 6. Имобилланган МАК кислота реагентининг ИК-спектри

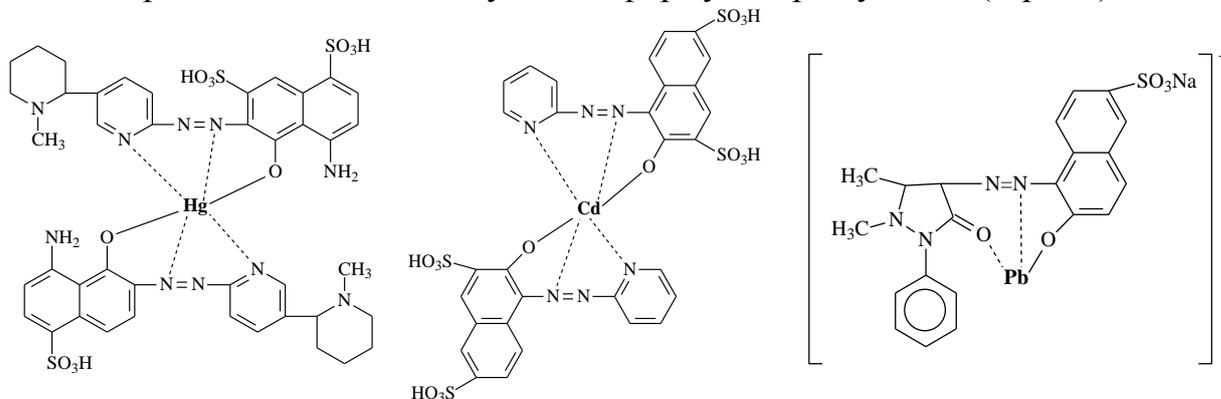


Расм 7. СМА-1 толасига имобилланган МАК реагентини кадмий ионини билан комплексининг ИК-спектри

Қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини имобилланган ПАР тузи, МАК ва ААН-S билан комплексларининг тузилиши, уларни ташувчига имобилланиш механизми ИҚ-спектрларнинг натижаларидан аниқланди.

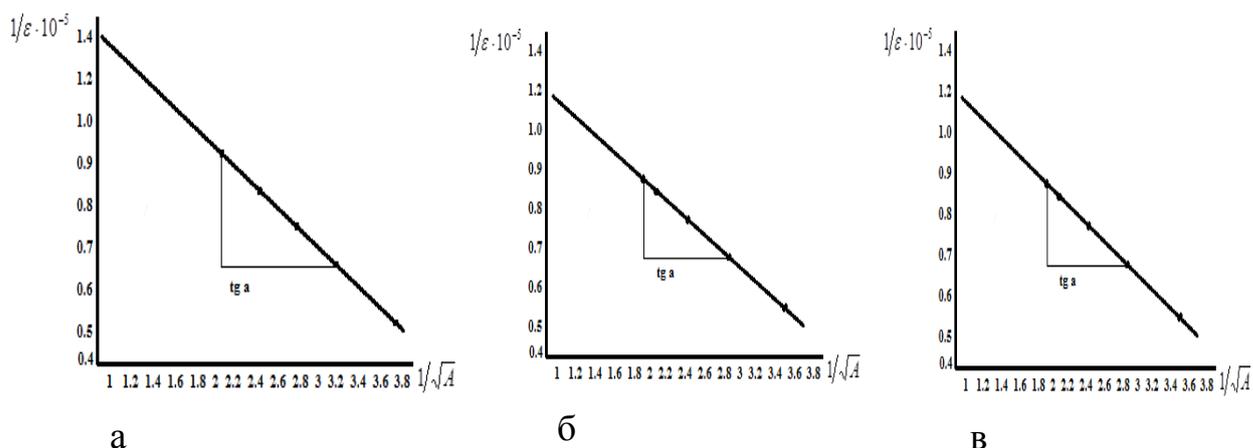
Реагентларнинг ва уларнинг металл ионлари билан комплексларини ИҚ-спектрлари Avatar-300 асбобида 400 – 4000 см⁻¹ частоталар интервалида олинган (расм 6,7).

Кўрғошин, кадмий ва симоб ни иммобилланган МАК, ПАР-тузи ва ААН-S билан комплексларининг тузилиши ИҚ-спектрларидан олинган натижалар асосида тахминий тузилиш формуллари тузилди (8-расм).



8-расм. ПАР, МАК ва ААН-S реагентларининг кўрғошин, кадмий ва симоб ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг тахминий тузилиши.

ПАР, МАК ва ААН-S реагентларининг кўрғошин, кадмий ва симоб ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг барқарорлик константалари Толмачев усули ёрдамида аниқланди ва 9-расмда келтирилди.



9- расм. Ҳосил бўлган комплексларининг барқарорлик константасини Толмачев усулида топиш: а) Кадмий ионининг ИМПАР билан; б) Симоб (II) ионининг ИММАК; в) Кўрғошин ионининг ИМААН-S реагенти билан.

Барқарорлик константаларини ортиб бориш қатори яратилди.

4-жадвал

Иммобилланган реагент ва металл иони билан комплексларнинг спектроскопик тавсифлари ва шартли барқарорлик константалари

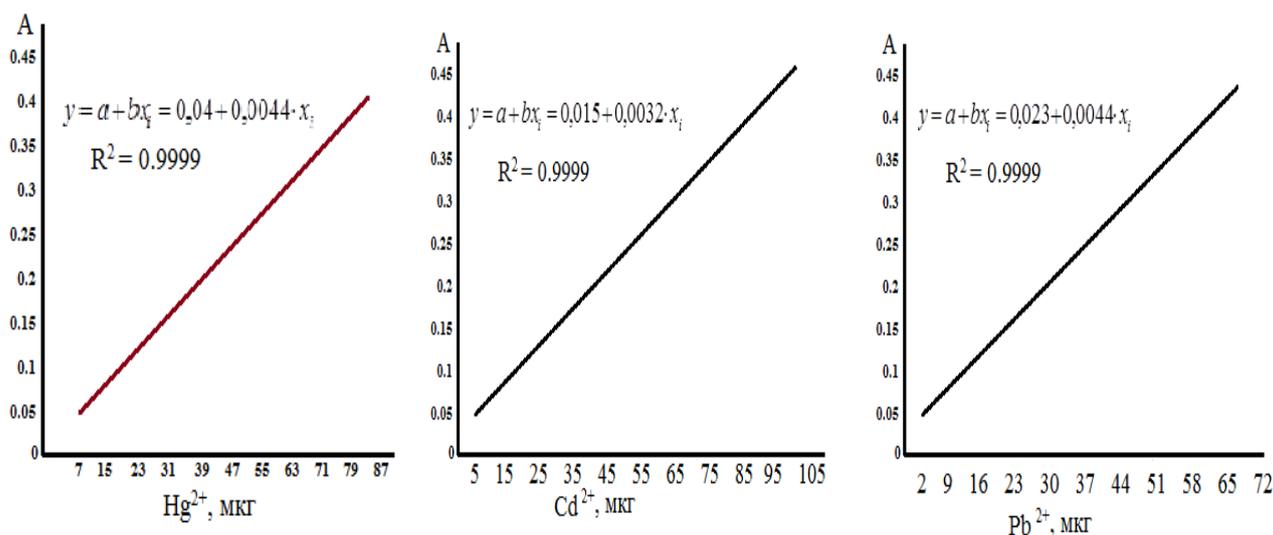
Комплекс таркибий нисбати	компонентларни моляр нисбати Me:R			E _{ҳак} · 10 ⁴	pK _{бек} (-lg β)
	изомоляр сериялар усули	Тўйиниш усули	Асмус усули		
Hg(II):ИММАК	-	1:2	1:2	7,7	6,81
Pb (II):ИМААН-S	1:1	1:1	1:1	6,2	6,55

Cd ИМПАР тузи	1:	1:2	1:2	7,1	6,35
---------------	----	-----	-----	-----	------

Қуйидаги $Hg < Cd < Pb$ кетма-кетлик бўйича комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константалари ошиб бориш қатори топилди: $1,55 \cdot 10^6 < 2,8 \cdot 10^6 < 4,46 \cdot 10^6$. Комплекс бирикманинг таркибий қисми изомоляр қатор, тўйиниш, Асмус ва изобестик нуқта усуллари билан эритмада аниқланди.

Юқоридаги маълумотлардан кўринадик, симоб, кадмий кўрғошиннинг ҳосил қилган комплекс бирикмаларини барқарорликлари, моляр сўндириш коэффициентлари қийматини ортиб бориши органик реагент таркибилади ФФГ ларнинг АФГ ларнинг табиатига боғлиқ.

Ишлаб чиқилган усулнинг аниқлигини баҳолаш мақсадида кўрғошин, симоб ва кадмий ионларини иммобилланган реагентлар ёрдамида аниқлашнинг оптималлаштирилган шароитларида градуировка графиклари тузилди (8-расм). Расмдан кўринадик, градуировкали графикда тўғри чизиqli боғланиш симоб миқдорининг 7-80 мкг, кадмийники 5-100 мкг, кўрғошиники 2-70 мкг миқдорларига тўғри келади, бу эса аниқланаётган ионларни атроф муҳит объектларидан аниқлаш учун етарли катталиқ ҳисобланади. Корреляция коэффициентининг 1 га яқинлиги ишлаб чиқилган усулни юқори аниқлигини исботлайди.



10-расм. Иммобилланган МАК, ПАР тузи ва ААН ёрдамида мос равишда кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг градуировкали графиклари

Ишлаб чиқилган усулнинг танлаб таъсир этувчанлигини аниқлаш учун металл ионларини аниқлашга ҳалақит берадиган бегона ионлар таъсири ўрганилди. Кадмий ионларини аниқлашда Fe^{3+} (1:2) Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , J^- $S_2O_3^{2-}$ F^- ҳалақит беради, Na^+ , K^+ , J^- , Ca^{2+} (1:1000), Br^- (1:500), Si^{4+} , Zn^{2+} , Cl^- , CN^- , цитрат (1:100) ионларни таъсири сезилмайди.

Симоб ионларини аниқлаш учун K^+ Na^+ Al , SO_4^{2-} катта миқдорларда ҳам ҳалақит бермайди. Cd^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , ЭДТА, аммоний тартарат, цитрат, CN^- , SO_3^{2-} ионлари ҳалақит бериши кузатилди. Cu^{2+} (1:1), NH_4^+ (1:1), Pb^{2+} (1:1),

Ba^{2+} (1:10), I^{-} (1:5), NO_2 (1:50), Cl^{-} (1:100), CH_3COO^{-} (1:250) ионлари белгилаб келтирилган миқдорда таъсири сезилмайди.

Қўрғошин ионларини аниқлаш учун K^{+} Na^{+} Al , SO_4^{2-} кўп миқдорларда ҳам ҳалақит бермайди. Cd^{2+} Fe^{3+} Fe^{2+} Co^{2+} ЭДТА, аммоний тартарат, цитрат, CN^{-} , SO_3^{2-} ионлари ҳалақит бериши кузатилди. Cu^{2+} (1:1), NH_4 (1:1), Ba^{2+} (1:10), I^{-} (1:5), NO_2 (1:50), Cl^{-} (1:100), CH_3COO^{-} (1:250) белгилаб келтирилган миқдордан ортиқ бўлганда ҳалақит беради. Бу ионлари коловчи реагентлар ёрдамида ҳалақит беришини бартараф этилади.

Кадмий, симоб ва қўрғошин ионларини аниқлашнинг танловчанлиги сорбцион-фотометрик усулда фотометрик усулга нисбатан юқори, ташувчи ва эритмадаги реакцияларда ўхшашлик кузатилган. МАК билан кадмийни аниқлашда фойдаланишда фақат темир ва мис ионлари ҳалақит беради. Темир ва бошқа осон гидролизланадиган ионларни эритмага ЭДТА ва тартаратлар билан қопланади.

Диссертациянинг «Ишлаб чиқилган қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари аналитик қўлланилиши» номли бешинчи бобида бу ионларни сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқиш бўйича олинган натижалар келтирилган. Бу усуллар бинар учламчи ва мураккаб модел аралашмалар ва реал объектларнинг таҳлилида қўлланилган.

Кадмий, симоб ва қўрғошин ионларини индивидуал эритмаларда аниқлаш учун «киритилди-топилди» усулидан фойдаланилди, олинган натижалар киритилган миқдорларга мос келади, нисбий стандарт четланиш 0,33 дан ошмайди. Бу ишлаб чиқилган усулларни тўғрилиги аниқлиги ва қайта тикланувчанлигини кўрсатади.

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усулларни қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини реал объектларда аниқлашда қўллаш имкониятларини топиш учун сунъий иккиламчи, учламчи ва мураккаб модел аралашмалар тайёрланди. Қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини индивидуал ва сунъий аралашмалар ва реал объектларда аниқлаш натижалари 5- ва 6-жадвалларда келтирилган.

5-жадвал

Кадмий ионини ИМПАР реагенти билан индивидуал эритмаларида сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш натижалари (P=0,95)

Киритилган кадмий, мкг	Топилган кадмий, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
0,76	0,79 ± 0,12	4	0,08	0,101
1,52	1,48 ± 0,14	4	0,09	0,061
3,04	3,07 ± 0,13	5	0,11	0,036
6,08	6,19 ± 0,15	5	0,12	0,019

12,16	12,05 ± 0,21	4	0,13	0,011
24,32	24,29 ± 0,18	5	0,15	0,006

Кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг ишлаб чиқилган усуллари табиий объектларнинг реал намуналари таҳлилида қўлланилган.

Тадқиқотлар асосида кўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашнинг ишлаб чиқилган янги сорбцион-спектроскопик усуллари реал объектлар таҳлилида қўллаш мумкинлиги кўрсатиб берилди.

6-жадвал

Симоб(II) ионини ИММАК реагенти билан бинар, учламчи ва мураккаб аралашмаларда аниқлаш натижалари (P=0,95; n=5)

Анализ қилинадиган аралашма таркиби, мкг	Топилган Hg, мкг ($\bar{x}_{cp} \pm \Delta x$)	S	S _r
Hg(1,0)+Pb(2,0)	1,02 ± 0,22	0,09	0,086
Hg(1,0)+Cu(5,0)+Cr(15,0)	0,940 ± 0,223	0,09	0,099
Hg(2,0)+Fe(50,0)+Ni(50,0)	1,96 ± 0,18	0,16	0,081
Hg(1,0)+Cd(30,0)+Pb(5,0)+Cu(10,0)	1,00 ± 0,26	0,11	0,107
Hg(3,0)+Cu(20,0)+Mn(10,0)+Fe(15,0)	2,90 ± 0,29	0,25	0,086
Hg(0,5)+Cr(50,0)+Pb(1,0)+Cd(30,0)	0,480 ± 0,223	0,05	0,104
Hg(1,0)+Ni(30,0)+Cu(0,5)+Zn(10,0)+Cd(5,0)	0,990 ± 0,302	0,12	0,120

7-жадвал

Кадмий ионини ИМПАР реагенти билан турли тупроқ намуналарида аниқлаш натижалари (P = 0,95)

№	Топилди Cd, мкг/кг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
1	0,75±0,12	5	0,09	0,120
2	1,53±0,16	4	0,10	0,065
3	2,81±0,09	5	0,07	0,025
4	3,31±0,10	4	0,06	0,018
5	4,12±0,06	5	0,05	0,012
6	5,76±0,05	4	0,03	0,005

Кадмий ионини иммобилланган ПАР реагенти билан аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик усулини қўлланилиши бўйича олинган натижаларнинг тўғрилиги ва қайта такрорланувчанлиги «қўшимчалар қўшиш» усулида реал намуналарида сув анализи орқали исботланди. Олинган натижалар 8-жадвалда келтирилди.

8-жадвал

Кадмий ионини ИМПАР реагенти билан аниқлаш усулини сув анализига қўлланилиши (P = 0,95)

Намуна номи	топилди кадмий, мкг/дм ³ ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
Чирчиқ дарёси	1,21±0,09	5	0,11	0,090
Ангрен дарёси	0,94±0,11	4	0,07	0,074
Амударё	0,89±0,10	5	0,08	0,089
Сурхондарё дарёси	0,78±0,09	4	0,06	0,077

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усуллар адабиётларда келтирилган, саноатда қўлланиладиган усуллар билан солиштирилди ва уларнинг рақобатбардошлилиги кўрсатиб берилди.

9-жадвал

Қўрғошин ионини ААН-S реагенти ёрдамида табиий сувларда қўшимча қўшиш усулида аниқлаш натижалари
($V_{\text{нам.}}=500 \text{ см}^3$, $\text{pH}=3,60$, $\lambda_{\text{max}}=540 \text{ нм}$, $l=1 \text{ см}$, $n=5$, $P=0,95$)

№	Объектлар	Pb ²⁺			
		ДавСТ усул*		Ишлаб чиқилган усул	
		%	Sr	%	Sr
1	Тошкент ТТС №518	1,25	0,0036	1,20	0,0044
2	Ангрен П-2	3,75	0,0044	3,64	0,0046
3	Охангарон П-42	1,76	0,0024	1,62	0,0036
4	Шимолий Сурхондарё	1,22	0,0018	1,16	0,0050
5	Китоб-Шахрисабз	1,18	0,0032	1,14	0,0024

*-атом-абсорбцион усул

Олинган маълумотлардан кўриниб турибдики (жадв.9), қўрғошинни аниқлашда ишлаб чиқилган ва фотометрик (стандартланган) усулларнинг натижаларининг корреляцияси кузатилган.

ХУЛОСА

1. 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфо натрий, N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфокислота, 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол сульфокислоталар қўрғошин, кадмий ва симоб ионлари учун аналитик реагентлар сифатида таклиф этилди.

2. Қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини иммобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг мақбул шароитлари топилди. Реагентларнинг квант-кимевий ва электрон спектроскопик усуллари ёрдамида реакция марказлари аниқланди ва толали сорбентга органик реагентларни иммобиллашда $-\text{SO}_3\text{H}$, металл ионлари билан комплекс ҳосил бўлишида эса $-\text{OH}$ ва $-\text{N}=\text{N}-$ иштирок этиши исботланди.

3. Қўрғошин, кадмий ва симоб ионлари толага иммобилланган реагентлар билан ҳосил қилган комплексларининг тузилиши ИҚ ва электрон спектроскопия усули билан ўрганилди, ташувчида комплекснинг таркиби изомоляр сериялар ва Асмуснинг тўғри чизиқли усуллари ёрдамида $Me:R=1:1$ эканлигини аниқланди.

4. Қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини иммобилланган органик реагентлар ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш усули ишлаб чиқилди ва мураккаб аралашмалар аналитикага қўллашга тавсия этилди.

5. Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик анализ усулини қўрғошин, кадмий ва симоб ионларини аниқлашда «ОКМК» рух цехида, «Дехконобод калийли заводи» кимё лабораторияларида синовдан ўтди ҳамда амалиётга қўллашга тавсия этилди.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ЯНГИБАЕВ АЗИМ ЭШМУРОДОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА, РТУТИ И КАДМИЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ
ОКСИАЗОРЕАГЕНТОВ**

02.00.02-Аналитическая химия

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

Тошкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.1.PhD/К7

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

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
Доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Султонов Марат Мирзаевич
Доктор химических наук, доцент

Тиллайев Санжар Усмонович
Кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация

Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «___» _____ 2021 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.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 №__ 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 г.
(протокол рассылки №___ от _____ 2021 г.)

Х.Т.Шарипов

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

Д.А.Гафурова

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

Н.Кутлимуродова

Председатель научного семинара при
научном совете по присуждению учёных степеней,
д.х.н., доцент

ВВЕДЕНИЕ. Аннотация диссертации доктора философии (PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Одним из наиболее распространенных видов антропогенного загрязнения в мире является выброс токсичных металлов в окружающую среду, что приводит к значительному усилению его влияния. Они являются основными загрязнителями окружающей среды и контроль их количества является важной эколого-аналитической задачей. Создание современных методов, основанных на целенаправленном синтезе аналитических реагентов при идентификации ионов кадмия, свинца, ртути и других в различных объектах окружающей среды, позволяет повысить селективность, воспроизводимость, чувствительность и является важным.

Сегодня в мире существует множество физических и химических методов анализа, позволяющих проводить анализ ультрамикромножеств, с помощью которых проводятся обширные исследования по разработке методов обнаружения тяжелых металлов. Однако они не всегда могут обеспечить необходимую чувствительность анализа, что позволяет определить предельно допустимую концентрацию и в меньшей степени. В связи с этим важно создать новые методы иммобилизации органических реагентов на волокнистые носители, выявить аналитические и функциональные активные группы, участвующие в этом процессе.

В нашей республике большое внимание уделяется мониторингу тяжелых металлов в связи с необходимостью создания сорбционно-спектроскопических методов, увеличением показателя загрязнения объектов окружающей среды. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы определены задачи «по дальнейшей модернизации и диверсификации промышленности путем перевода высокотехнологичных перерабатывающих отраслей, в первую очередь, производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья на новый уровень с точки зрения качества. В связи с этим для контроля качества и степени чистоты материалов, мониторинга природных объектов на основе местного сырья проводится синтез и иммобилизация органических реагентов, обладающих необходимыми аналитическими характеристиками. Поэтому важно применять иммобилизованные органические реагенты и их использование при определении металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан»¹ в 2017-2021 годах, Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», №-3956 от 3 октября 2018 года

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

«Охрана окружающей среды», 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, теоретические основы химической технологии, нанотехнологии; XII. Новые технологии получения органических, неорганических, полимерных и других естественных материалов.

Степень изученности проблемы. На сегодняшний день разработано множество методов обнаружения токсичных металлов, но с развитием аналитических технологий, которые требуют применения новых подходов, возрастают и требования к повышению чувствительности и надежности (валидации) обнаружения элементов, одним из которых является твердофазный спектроскопический метод, в котором используются иммобилизованные органические реагенты.

В связи с актуальностью применения волоконных сорбентов для обнаружения токсичных металлов с использованием иммобилизованных реагентов всё большее внимание уделяется оптическим методам. Ю.А. Золотов, С.Б. Саввин, Г.М. Мясоедов и другие авторы разработали сорбционно-спектроскопические методы обнаружения редкоземельных, тяжелых, редких металлов с использованием иммобилизованных органических реагентов в твердой фазе, полученных в результате образования сорбентов из полиакрилонитрильных волокон, заполненных гранулированными ионообменниками. Развитие методов обнаружения токсичных металлов химическими датчиками и тест-методами в Узбекистане занимались А.М. Геворгян, Е.Абдурахманов, Р.Х. Джиянбаева, Б.Д. Кабулов, М.А. Насимов, И.П. Шестерова. В настоящее время назрела необходимость разработки новых, более усовершенствованных и современных методов обнаружения отвечающих современным требованиям времени очень актуальна.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных и практических проектов плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана: Ф.22.7 «Синтез селективных органических реагентов» (2012-2016 гг.) и А.12.53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях при разработке методов фотометрического и сорбционно-фотометрического определения экотоксикантов в объектах окружающей среды» (2015-2017 гг.).

Целью исследования является разработка методов сорбционно-спектроскопического определения ионов свинца, кадмия и ртути с помощью иммобилизованных оксиазореагентов.

Задачи исследования:

определение механизма получения иммобилизованных реагентов и нахождение их физико-химических и сорбционно-аналитических свойств;

определение функционально аналитических групп реагентов, избирательно взаимодействующих с ионами ртути, свинца и кадмия;

нахождение оптимальных условий и аналитических свойств иммобилизации и комплексообразования ионов свинца, кадмия и ртути;

проведение квантово-химических расчетов и изучение ИК- и электронно спектроскопическими методами механизма и констант комплексообразования;

разработка сорбционно-спектроскопических методов определения ионов свинца, кадмия и ртути и применение их к реальным объектам на уровне и ниже ПДК.

Объектами исследования являются образцы сточных, природных питьевых вод, а также другие объекты окружающей среды.

Предметом исследования являются токсичные ионы свинца, ртути и кадмия, их соединения, а также иммобилизованные полимерные сорбенты на основе ПАН волокна.

Методы исследования. ИК-спектроскопический, сорбционно-спектрофотометрический, метод отражательной спектроскопии, атомно-абсорбционный, сорбционный, фотометрический, спектрофотометрический, потенциометрический и статистический методы расчета, элементный анализ и квантово-химические расчетные методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определены аналитические характеристики иммобилизации органических реагентов в зависимости от структуры функциональных и аналитико-активных групп;

доказано, что механизм взаимодействия иммобилизованных реагентов с ионами свинца, кадмия и ртути, основанный на их химико-аналитических свойствах, зависит от расположения функционально-активных групп и от характера ионных и координационных связей;

найден мешающее влияние катионов и анионов на определение свинца, кадмия и ртути, сопутствующих этим ионам;

разработан новый метод сорбционно-спектрофотометрического определения с использованием иммобилизованных органических реагентов ионов свинца, кадмия и ртути.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия иммобилизации на волокнистые сорбенты синтезированных органических реагентов: 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфат натрия (ПАР-соль), N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфо кислота (МАК-кислота), 1-(4-антипирилазо)-2-нафталинсульфо кислота (ААН-S);

найден, что нижний предел обнаружения и избирательность сорбционно-фотометрического метода, разработанного при определении ионов свинца, кадмия и ртути иммобилизованными органическими реагентами (ПАР-соли, МАК-кислоты, ААН-S), был улучшена по сравнению с фотометрическим методом;

ионы свинца, кадмия и ртути с иммобилизованными органическими

реагентами определены сорбционно-фотометрическим методом из состава различных объектов окружающей среды (руд, сточных и питьевых вод, почвы).

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что проведены математические расчеты результатов по общепринятым критериям, подтвержденные методами добавок, стандартных образцов, «введено-найдено», квантово-химическими методами и др. на реальных образцах природных и промышленных объектов и сравнением со стандартными образцами. Полученные результаты обработаны методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования

Научная значимость результатов исследования заключается в улучшении аналитических и метрологических параметров определения ионов свинца, кадмия и ртути за счет иммобилизации реагентов, а также найдены оптимальные условия иммобилизации органических реагентов 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфата натрия, N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфо кислоты, 1-(4-антипирилазо)-2-нафталинсульфо кислоты на полимерные носители, рассмотрены возможности повышения их селективности к ионам свинца, кадмия и ртути.

Практическая значимость исследования заключается в том, что применение сорбционно-фотометрических методов определения ионов свинца, кадмия и ртути при анализе природных и промышленных объектов служит решению задач аналитической химии и экологии и объясняется созданием оперативных методов анализа черных металлов.

Внедрение результатов исследования. На основании результатов исследований по разработке нового сорбционно-фотометрического метода определения и очистки ионов свинца, ртути и кадмия в объектах окружающей среды:

сорбционно-фотометрический метод определения свинца, кадмия и ионов ртути с помощью иммобилизованных органических реагентов был введен в практику Алмалыкского ГМК (справка ГМК 2021 Алмалыка от 27 социально 73/1-478). В результате появилась возможность определять содержание свинца, кадмия и ртути в почвах и сточных водах;

ООО «Дехканабадский завод калийных удобрений» внедрен в практику сорбционно-фотометрический метод определения ионов кадмия и ртути (справка № 778/09-з от 08 сентября 2017 года ООО «Дехканабадский завод калийных удобрений»). В результате это позволило разработать методы определения ионов кадмия и ртути, содержащихся в промышленных отходах.

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

Опубликованность результатов исследования. Опубликовано 24 научных работ по теме диссертации в рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан изданиях для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций: 8 статей, в том

числе 4 статьи в республиканском, 4 научных статей в международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составил 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость темы диссертации, цели и задачи исследования, описывается объект и предмет исследования, указывается на соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, приводятся научная новизна и практические результаты исследований, освещается теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приводится перечень внедрения результатов исследования, приводятся сведения об издании работы и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Физико-химические методы определения ионов свинца, кадмия и ртути»** представлен анализ имеющихся данных по токсичному действию на организм ионов свинца, кадмия и ртути, их определение различными физико-химическими методами, характеристики некоторых носителей используемых для иммобилизации, использованию сорбентов различающихся по своей природе, их определение сорбционно-спектроскопическими методами и анализ имеющихся данных.

Систематизированы результаты обнаружения тяжелых токсичных металлов с использованием иммобилизованных реагентов в различных объектах окружающей среды. Иммобилизация синтезированных органических реагентов на полимерные сорбенты для определения ионов свинца, кадмия и ртути недостаточно изучена, что и предопределило объект исследования.

Во второй главе диссертации под названием **«Методы определения ионов свинца, кадмия и ртути, используемые приборы, материалы, реагенты»** представлены материалы, приборы и методы исследований, стандартные и рабочие растворы ионов ртути, свинца и кадмия, подготовка реагентов, методы приготовления буферных растворов. Представлены методы проведения процессов иммобилизации органических реагентов на сорбенты, сорбции и десорбции, а также обработка полученных результатов анализа. При проведении работы были получены различные соединения на основе пиридина, анабазина для подбора органических реагентов. Они были изучены на образование комплексов с ионами свинца, кадмия и ртути для выбора наиболее контрастного и селективного реагента. Структурные формулы синтезированных органических азореагентов представлены в таблице 1.

Основные характеристики использованных реагентов

1.	N-метиланабазин- α-азо-1,8- аминонафтол-4,8- дисульфокислота	$C_{21}H_{22}O_7S_2$ N_4		506,2 3	МАК
2.	1-(2-пиридилазо)- 2-оксинафталин- дисульфокислый натрий	$C_{17}H_{21}ON_3$		299,1	ПАР- тузи
3.	1-(4- антипирилазо)-2- нафтол сульфокислый натрий	$C_{23}H_{17}O_5N_4$ Na		452,0	ААН- S-2,6

В третьей главе диссертации «**Выбор оптимальных условий иммобилизации органических реагентов на носителях**» были изучены физико-химические свойства иммобилизованных органических реагентов на модифицированных сорбентах на основе местного полиакрилонитрильного волокна (SMA-1, SMA-2, SMA-3). Оптимальные условия иммобилизации реагентов на различного типа носителях представлены в таблице 2.

Таблица 2

Оптимальные условия иммобилизации органических реагентов
($m_H=0,2$ гр.)

Реагент	Носитель	pH	Объем буферной смеси, мл	λ , нм	Время, мин.
МАК	СМА-1	3,0 – 5,0	2,00	540	7
ПАР-соль		3,5 – 5,5	4,00	590	10
ААН-2,6		3,0 – 6,0	3,00	540	12

Во время исследования влияния различных ФАГ и ААГ исследуемых реагентов установлено, что после иммобилизации на волокно СМА-1 органических реагентов, селективные свойства функционально-активных группы сохраняются в неизменном виде. Они были установлены с помощью ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов, полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Характеристические частоты сорбентов и реагентов и их значение
в ИК-спектрах (см⁻¹)**

Исследуемый объект	N-SO ₃ H	ν-N=N-	ν-OH	ν _{CN}	N-NH
Сорбент ПАН	-	-	-	2244	3422
ПАР-соль	1274, 1161	1620, 1590	3398	2241	
СМА-1:ПАР-соль	1214, 1180	1647, 1549	3279	2243	2530
СМА-1:МАК	1265	1656	3523	2244	
СМА-1:ААН-S	1243	1650	3485	2244	2860

Различные влияния ФАГ и ААГ исследуемых реагентов были определены по результатам сравнения спектров первичных и иммобилизованных реагентов, при этом функционально-аналитические группы, образующие комплексы в иммобилизованных и нативных реагентах аналогичны, т.е. они сохраняют структуры и в иммобилизованном состоянии.

В четвертой главе диссертации под названием «**Выбор оптимальных условий комплексного образования ионов свинца, ртути и кадмия с иммобилизованными реагентами**» было изучено влияние длины волны поглощения света, кислотности раствора, температуры и времени и других факторов на комплексообразование ионов свинца, кадмия и ртути с иммобилизованными органическими реагентами.

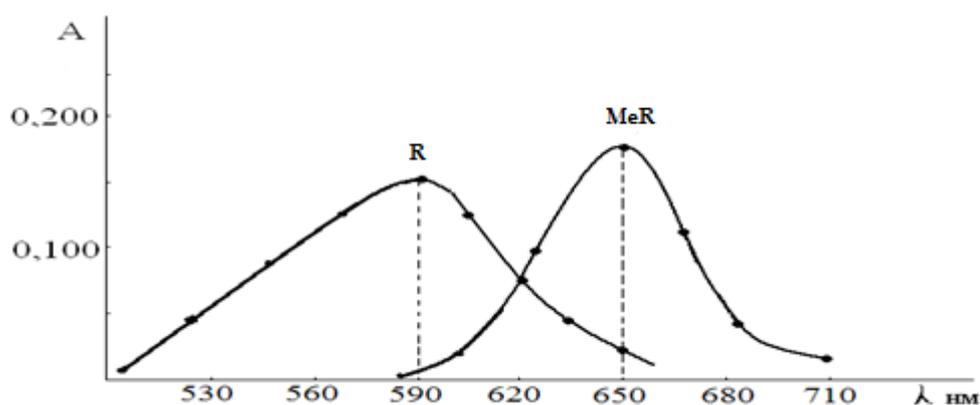


Рис.1. Спектры поглощения реагента ПАР соли и его комплекса с ионами Cd²⁺

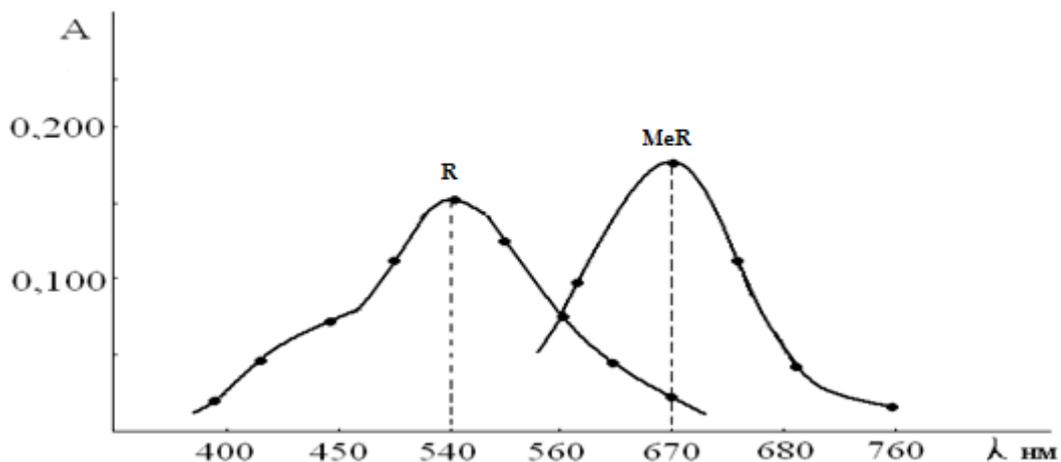


Рис.2. Спектры поглощения реагента МАК и его комплекса с ионами Hg^{2+}

Максимальная область поглощения света комплексом, образованным ионами Cd^{2+} с ПАР солью на приведенных спектрах поглощения составляет 650 нм, в то время как максимальная область поглощения реагента равна 540 нм. Комплекс МАК кислоты с ионами Hg^{2+} составляет 670 нм, в то время как света МАК кислота поглощает свет при длине волны равной области поглощения 540 нм, максимальная область поглощения света комплексом, образованным ионом Pb^{2+} ААН-S составляет 650 нм, сам реагент ААН-S поглощает в области 540 нм.

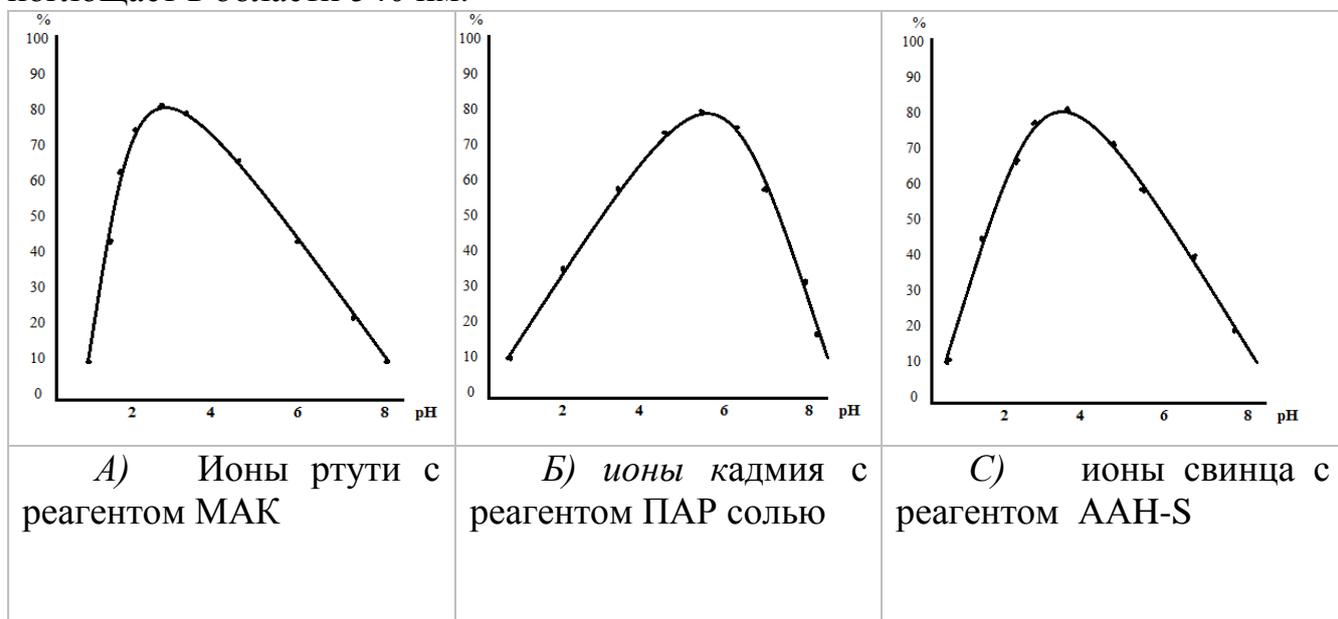


Рис. 3. Зависимость степени сорбции от кислотности раствора

Из приведенных выше результатов анализа следует, что ртуть (II) образует комплексные соединения при pH 4,0 с реагентом МАК, кадмий (II) с ПАР солью при pH 6,0, свинец (II) с реагентом ААН-S в оптимальных условиях равной pH 3,5.

Анализ спектров поглощения и отражения света для исследованных реагентов (рисунок 1-3) показывает, что наблюдается аналогия в спектрах

поглощения и отражения. Поскольку поглощение света происходит за счет максимального поглощения света батохромный сдвиг указывает, что диссоциация реагентов в разных средах различается. Для обнаружения ионов ртути, свинца и кадмия необходимо проводить реакцию в сильной и слабокислой среде, так как в других средах происходят необратимые процессы и в результате не будет возможности получить нужный аналитический сигнал.

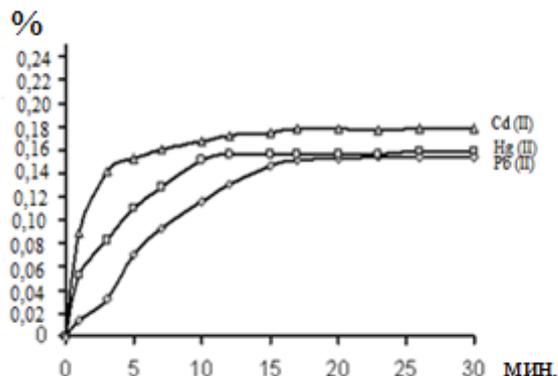
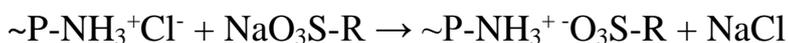


Рис.4. График зависимости аналитического сигнала ионов свинца, кадмия и ртути с иммобилизованными реагентами от времени

Наилучшие результаты по спектрам отражения и поглощения дает иммобилизованная МАК-кислота для волокна СМА-1, которая осуществляется за счет химической связи между группами носителя и функциональными группами реагента. Установлено, что наличие в исследуемых реагентах ААН-S, ПАР-соли и МАК-кислоты - сульфогрупп дает возможность для реагирования с ионизированными аминогруппами сорбентов по следующей схеме:



Предполагаемая схема взаимодействия доказывается данными ИК-спектроскопии и спектров поглощения, изменения в спектрах, характерных для данных группировок указывает на образование связи между этими группами.

Результаты электронного и ИК-спектроскопического анализа при изучении структуры иммобилизованных реагентов и их комплексов с ионами металлов подтвердили этот механизм реакции.

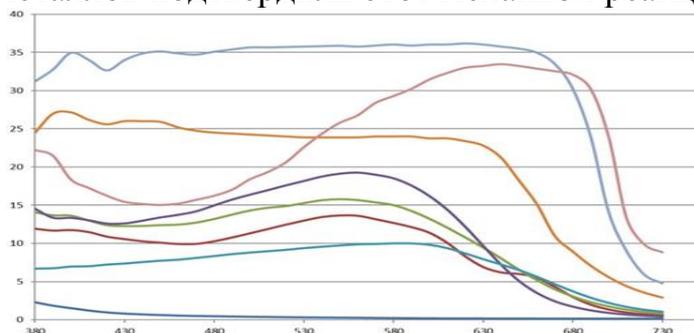


Рис.5. Спектры отражения иммобилизованных реагентов с ионами свинца кадмия и ртути.

Использованием квантово-химических методов (методы PM3, MNDO и PM7), о были рассчитаны максимальные электронные плотности реагентов. Используя эти методы, в результате протонирования реагентов в кислой среде

образуется координатная связь за счет электростатического притяжения электронной пары. Реагент, выбранный для иммобилизации, будет содержать несколько потенциальных центров, они будут сосредоточены в атомах азота, кислорода, они обладают высоким электростатическим притяжением к ионам металлов.

Найдены эффективные заряды наиболее активных атомов-доноров, на основе данных показано, что они обладают высокой реакционной способностью, а также распределение электронных плотностей донорных центров в молекулах реагентов рассчитаны с использованием методов квантово-химического расчета.

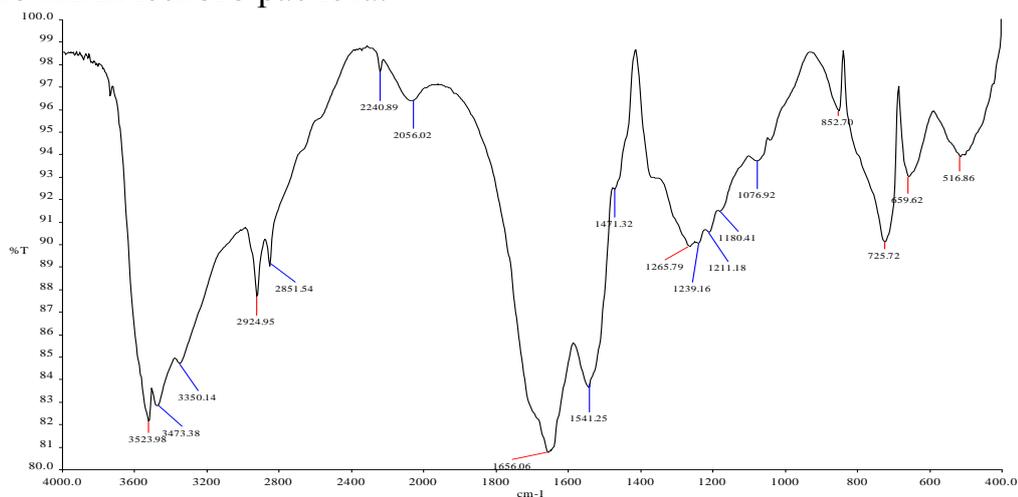


Рис 6. ИК спектры иммобилизованной МАК кислоты

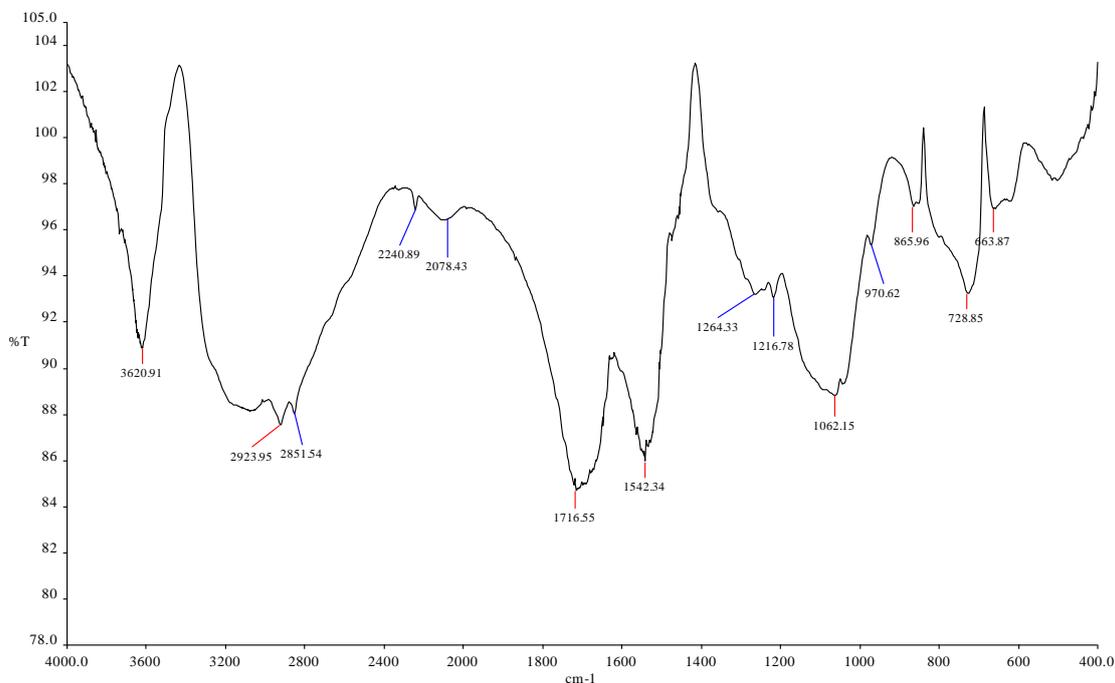
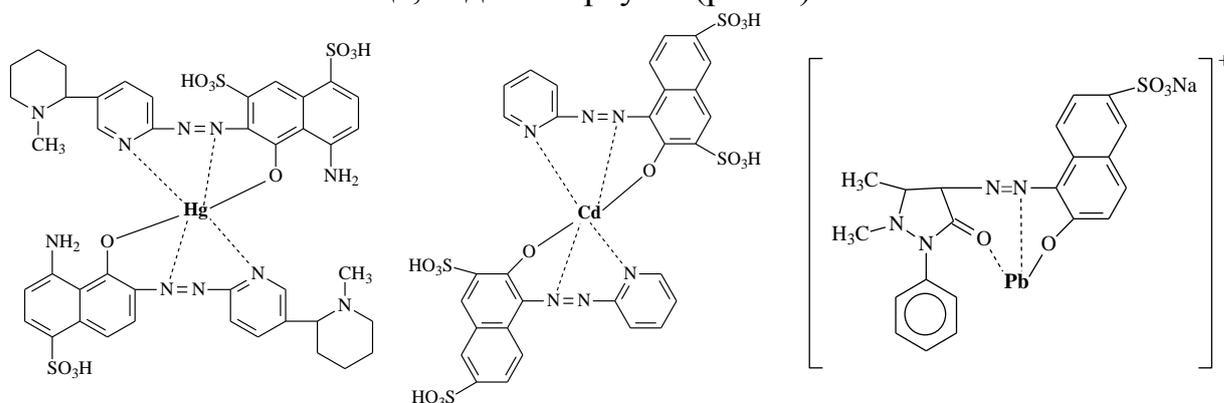


Рис .7. ИК спектр комплекса кадмия с МАК кислотой иммобилизованной на волокне СМА-1.

По результатам ИК-спектров определена структура комплексов ионов свинца, кадмия и ртути с иммобилизованными ПАР солью, МАК и ААН-S, их механизм иммобилизации на носитель. ИК-спектры реагентов и их

комплексов с ионами металлов были получены на приборе AVATAR-300 в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹ (рис. 6, 7).

На основе результатов, полученных по ИК - спектрам были составлены приближенные структурные формулы иммобилизованных ПАР соли, МАК и ААН-S с ионами свинца, кадмия и ртути (рис. 8).



8-рasm. Предполагаемые структурные формулы комплексных соединений ПАР, МАК ва ААН-S реагентов с ионами свинца, кадмия и ртути.

Константы устойчивости комплексов, образованных с ионами свинца, кадмия и ртути реагентов ПАР, МАК и ААН-S были определены методом Толмачева и приведены на рисунке 9.

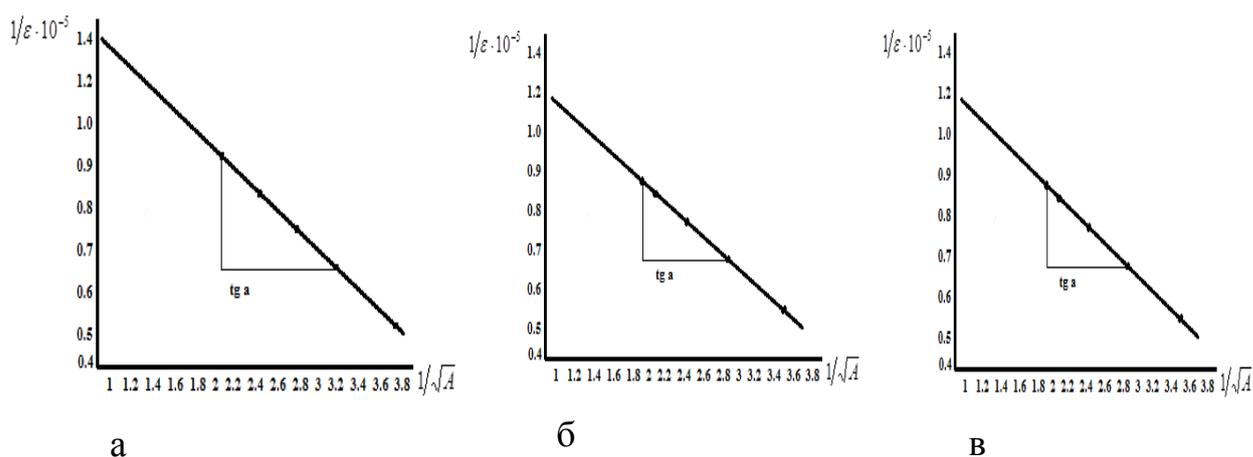


Рис. 9. Нахождение константы устойчивости образованных комплексов методом Толмачева: а) ИМПАР с ионами кадмия; б) ИММАК с ионами ртути (II); в) с реагентом ИМ ААН-S с ионами свинца.

Предложен ряд по возрастанию констант устойчивости изученных комплексов.

Было найдено, что устойчивость комплексообразования увеличивается в следующей последовательности $Hg < Cd < Pb$ константы устойчивости комплексных соединений соответственно расположены в ряду: $1,55 \cdot 10^6 < 2,8 \cdot 10^6 < 4,46 \cdot 10^6$. Состав комплексных соединений определяли в растворе методами изомолярных серий, насыщения, Асмуса и изобестической точки.

Таблица 4

Спектроскопические описания комплексов с иммобилизованным реагентом и ионами металлов и константами условной устойчивости

Состав комплекса	Состав компонентов, молярное соотношение Me:R			$E_{ист} \cdot 10^4$	$pK_{уст} (-lg \beta)$
	Метод изомоляр серии	Метод насыщения	Метод Асмуса		
Hg(II):ИММАК	-	1:2	1:2	7,7	6,81
Pb (II):ИМ ААН-S	1:1	1:1	1:1	6,2	6,55
Cd ИМПАР тузи	1:	1:2	1:2	7,1	6,35

Как видно из приведенной выше данных, устойчивость комплексных соединений ртути, кадмия, свинца, увеличение их значений молярных коэффициентов поглощения зависит от природы соединений и ФАГ и ААГ органического реагента.

Для оценки точности разработанного метода были построены градуировочные графики при оптимизированных условиях определения ионов свинца, ртути и кадмия с использованием иммобилизованных реагентов (рис. 8). Как видно из рисунка, прямопропорциональная зависимость на градуированном графике соответствует количествам 7-80 мкг для ртути, 5-100 мкг для ионов кадмия, 2-70 мкг для ионов свинца, что считается достаточным для идентификации обнаруживаемых ионов из объектов окружающей среды. Близость коэффициента корреляции к 1 доказывает высокую точность разработанного метода.

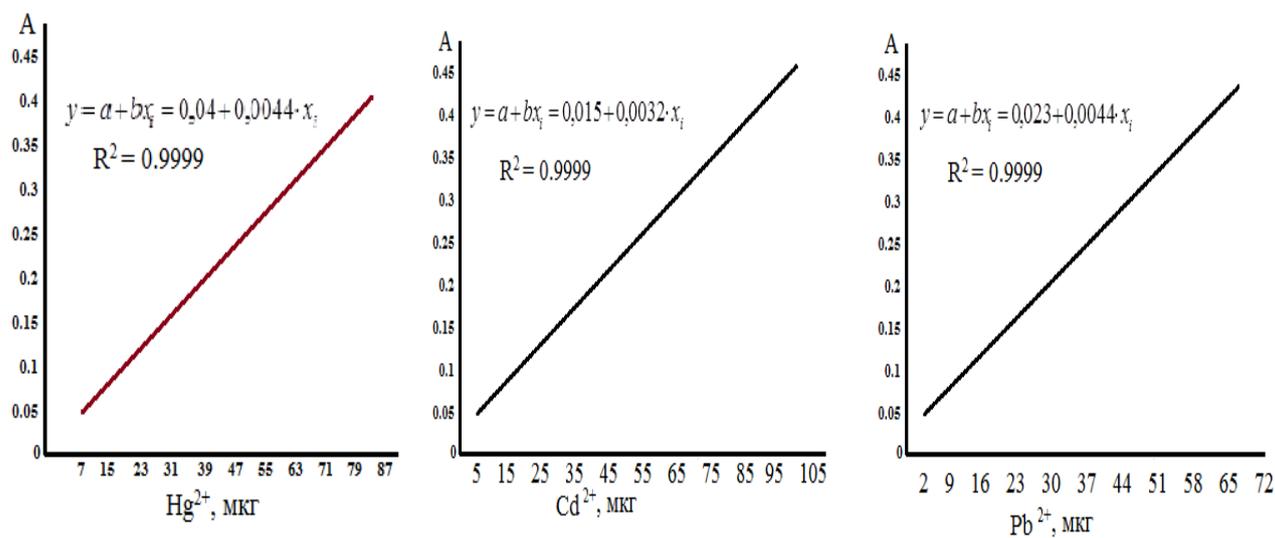


Рис.10. Градуировочные графики определения ионов свинца, кадмия и ртути с использованием иммобилизованных МАК, PAR соли и ААН-S соответственно.

С целью определения селективности разработанного метода было изучено влияние посторонних ионов, которые мешают определению ионов металлов. При определении ионов кадмия найдено мешающее влияние ионов Fe³⁺ (1:2) Cu²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, J - S₂O₃²⁻ - F - галогенидов, ионы Na⁺, K⁺, J -, Ca²⁺ (1:1000), Br⁻ (1:500), Si⁴⁺, Zn²⁺, Cl⁻, CN⁻, цитрата (1:100) не мешают определению. При определении ионов ртути найдено мешающее влияние

ионов Fe^{3+} (1:2) Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , J - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - F - галогенидов, ионы Na^+ , K^+ , J -, Ca^{2+} (1:1000), Br-(1:500), Si^{4+} , Zn^{2+} , Cl -, CN -, цитрата(1:100) не мешают определению.

При определении ионов свинца найдено мешающее влияние ионов Fe^{3+} (1:2) Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , J - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - F - галогенидов, ионы Na^+ , K^+ , J -, Ca^{2+} (1:1000), Br-(1:500), Si^{4+} , Zn^{2+} , Cl -, CN -, цитрата (1:e) не мешают определению.

Селективность определения ионов кадмия, ртути и свинца была выше в сорбционно-фотометрическом методе, чем в фотометрическом методе и наблюдалась аналогия в реакциях с иммобилизованным реагентом на носителе и в растворе. При детектировании ионов кадмия с реагентом МАК мешают только ионы железа и меди. Железо и другие легкорастворимые ионы маскируются ЭДТА и тартратами.

В пятой главе диссертации под названием «Аналитическое применение сорбционно-спектроскопических методов для определения разработанных ионов свинца, кадмия и ртути» представлены результаты, полученные при разработке сорбционно-спектрофотометрических методов определения этих ионов. Предлагаемые методы применены для анализа бинарных, тройных и более сложных модельных смесей и реальных объектов.

Для определения ионов кадмия, ртути и свинца в индивидуальных растворах использовали метод «введено-найденно», полученные результаты соответствуют введенным количествам, относительное стандартное отклонение не превышает 0,33. Это свидетельствует о точности и воспроизводимости правильности разработанных методов.

Были приготовлены искусственные двойные, тройные и более сложные модельные смеси для определения возможности использования разработанных сорбционно-фотометрических методов при определении ионов свинца, кадмия и ртути в реальных объектах. Результаты определения ионов свинца, кадмия и ртути в индивидуальных, искусственных и реальных объектах представлены в таблицах 5-7.

Таблица 5

Результаты сорбционно-фотометрического определения иона кадмия в индивидуальных растворах с реагентом ИМПАР-солью (P=0,95)

Введено кадмия, мкг	Найдено кадмия, мкг (P=0,95; $\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
0,76	0,79 \pm 0,12	4	0,08	0,101
1,52	1,48 \pm 0,14	4	0,09	0,061
3,04	3,07 \pm 0,13	5	0,11	0,036
6,08	6,19 \pm 0,15	5	0,12	0,019
12,16	12,05 \pm 0,21	4	0,13	0,011
24,32	24,29 \pm 0,18	5	0,15	0,006

Разработанные методы определения ионов свинца, кадмия и ртути были использованы при анализе реальных образцов природных объектов.

На основе проведенных исследований были показаны возможности использования новых сорбционно-спектроскопических методов, разработанных для определения ионов свинца, кадмия и ртути при анализе реальных объектов.

Таблица 6

Результаты определения иона ртути(II) в бинарных, тройных и более сложных смесях с использованием реагента ИММАК (P=0,95; n=5)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Hg, мкг ($\bar{x}_{cp} \pm \Delta x$)	S	S _r
Hg(1,0)+Pb(2,0)	1,02 ± 0,22	0,09	0,086
Hg(1,0)+Cu(5,0)+Cr(15,0)	0,940 ± 0,223	0,09	0,099
Hg(2,0)+Fe(50,0)+Ni(50,0)	1,96 ± 0,18	0,16	0,081
Hg(1,0)+Cd(30,0)+Pb(5,0)+Cu(10,0)	1,00 ± 0,26	0,11	0,107
Hg(3,0)+Cu(20,0)+Mn(10,0)+Fe(15,0)	2,90 ± 0,29	0,25	0,086
Hg(0,5)+Cr(50,0)+Pb(1,0)+Cd(30,0)	0,480 ± 0,223	0,05	0,104
Hg(1,0)+Ni(30,0)+Cu(0,5)+Zn(10,0)+Cd(5,0)	0,990 ± 0,302	0,12	0,120

Точность и воспроизводимость результатов, полученных разработанным методом была доказана определением иона кадмия в реальных образцах почв и пробах природных вод методом «добавок». Полученные результаты представлены в таблице 7 и 8.

Таблица 7

Результаты определения иона кадмия в различных образцах почвы с помощью реагента ИМПАР (P = 0,95)

№	Найдено Cd, мкг/кг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	N	S	S _r
1	0,75±0,12	5	0,09	0,120
2	1,53±0,16	4	0,10	0,065
3	2,81±0,09	5	0,07	0,025
4	3,31±0,10	4	0,06	0,018
5	4,12±0,06	5	0,05	0,012
6	5,76±0,05	4	0,03	0,005

Таблица 8

Применение метода определения ионов кадмия с реагентом ИМПАР при анализе вод (P = 0,95)

Наименование образца	Найдено кадмия, мкг/дм ³ ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
Чирчик	1,21±0,09	5	0,11	0,090
Ангрен	0,94±0,11	4	0,07	0,074
Амударья	0,89±0,10	5	0,08	0,089
Сурхондарья	0,78±0,09	4	0,06	0,077

Разработанные сорбционно-фотометрические методы сопоставлены с методами, приведенными в литературе и применяемыми в промышленности, сравнением их показана конкурентоспособность.

Таблица 9

Результаты определения иона свинца методом добавок в природных водах с использованием реагента ААН-S ($V_{об.}=500$ см³, pH=3,60, $\lambda_{max}=540$ нм, $l=1$ см, n=5, P=0,95)

№	Объекты	Pb ²⁺			
		ГОСТ методом*		Разработанным методом	
		%	Sr	%	Sr
1	Тошкент ТТС №518	1,25	0,003	1,20	0,004
2	Ангрен П-2	3,75	0,004	3,64	0,005
3	Охангарон П-42	1,76	0,002	1,62	0,004
4	Шимолий Сурхондарё	1,22	0,002	1,16	0,005
5	Китоб-Шахрисабз	1,18	0,003	1,14	0,002

*-атомно-абсорбционный метод

Как видно из полученных данных (табл.9), была разработана методика определения свинца и наблюдалась корреляция результатов с фотометрическими методами.

ВЫВОДЫ

1. В качестве аналитических реагентов на ионы свинца, кадмия и ртути предложены органические реагенты: натриевая соль 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин-6-сульфокислота, N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,8-дисульфокислота, 1-(4-антипирилазо)-2-нафтол сульфокислота.
2. Найдены оптимальные условия определения ионов свинца, кадмия и ртути с помощью иммобилизованных органических реагентов. Были определены расчетными квантово-химическими и спектроскопическими методами реакционные центры реагентов и было

доказано, что в иммобилизации органических реагентов на волокнистый сорбент участвуют $-\text{SO}_3\text{H}$, а в образовании комплекса с ионами металлов $-\text{OH}$ и $-\text{N}=\text{N}-$ группировки.

3. Строение комплексов ионов свинца, кадмия и ртути, образованных иммобилизованными реагентами на волокне изучено методами ИК- и электронной спектроскопии. Методами Асмуса и изомолярных серий установлено, что состав комплекса на носителе $\text{Me}:\text{R}=1:1$.
4. Разработаны методы сорбционно-спектроскопического определения ионов свинца, кадмия и ртути с использованием иммобилизованных реагентов и рекомендованы для анализа сложных смесей, содержащих эти металлы.
5. Разработанные сорбционно-спектрофотометрические методики прошли испытания в химических лабораториях «АГМК» и «Дехканабадского калийного завода» и рекомендованы для анализа ионов кадмия, ртути и свинца.

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

INSTITUTE OF THE CHEMISTRY OF PLANT SUBSTANCES

YANGIBAEV AZIM

**DEVELOPMENT OF SORPTION-SPECTROSCOPIC METHODS FOR
THE DETERMINATION OF LEAD, MERCURY, AND CADMIUM IONS
BY IMMOBILIZED OXYAZOREAGENTS**

02.00.02 – Analytical chemistry

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

Toshkent – 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 B2017.1PhD/K7

The dissertation has been prepared at the Institute of the Chemistry of Plant Substances.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.ik-kimyo.nuuz.uz and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:	Smanova Zulaykho Doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Sultonov Marat Doctor of chemical sciences, dotsent Tillayev Sanjar Candidate of chemikal sciences, dotsent
Leading organization:	Tashkent Pharmaceutical Institute

The defense of the dissertation will take place on « _____ » _____ 2021 in « _____ » at the meeting of Scientifical 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 registreded at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № _____ (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 « _____ » _____ 2021 year

Protocol at the register № _____ dated « _____ » _____ 2021 year

Kh. Sharipov
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

N. Kutlimuratova
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

Aim of investigation is the development of sorption-spectroscopic methods for determination of lead, cadmium and mercury ions with the use of immobilized oxyazoreagents.

Object of investigation are wastewater, surface and drinking water and other environmental objects.

The subject of investigation is immobilized sorbents based on PAN and toxic metals, such as lead, cadmium and mercury ions and their compounds.

Scientific novelty consists in following:

the analytical characteristics of the immobilization of organic reagents have been established depending on the structure of functional and analytical-active groups; it is proved that the mechanism of interaction of immobilized reagents with lead, cadmium and mercury ions based on their chemical analytical properties, depends on the location of functional-active groups and on the character of ion and coordination bonds; the effect of interfering cations and anions to lead, cadmium and mercury ions was found; a new method of sorption-spectrophotometric determination of lead, cadmium and mercury ions using immobilized organic reagents has been developed.

Introduction of result of investigation.

Based on the results of the research carried out on the development of a new sorption-photometric method of determination and purification of lead, cadmium and mercury ions in industrial wastewater:

sorption-photometric method of determination of lead, cadmium and mercury ions using immobilized organic reagents was introduced into the practice of Almaliq MMC (reference number of Almaliq MMC 2021 dated 27 January 73/1-478). As a result, it made it possible to express detect lead, cadmium and mercury in the wastewater;

sorption-photometric method of determination of cadmium and mercury ions using immobilized organic reagents was introduced into the practice of Almaliq MMC (reference number of Almaliq MMC 2021 dated 27 January 73/1-478).

sorption-photometric method of determination of cadmium and mercury ions was introduced into practice of "Dekhkanabad potash fertilizers plant" LLC (reference number 778/09-z of September 08, 2017 "Dekhkanabad potash fertilizers plant" LLC). As a result, it made it possible to develop methods for the determination of cadmium and mercury ions contained in industrial waste.

Publication of investigation results. Materials of dissertation work have been reflected in 24 publications including 8 articles in scientific journals of RAS and AS of RUz and also 8 theses of reports on republican and international scientific conferences and also are presented as patent of RUz.

A total of 24 scientific works have been published on the subject of the dissertation. In the recommended publications of the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan to publish the main scientific results of the dissertations of the doctor of Philosophy (PhD) was published in 8, including 4 Republican and 4 international journals.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published

I бўлим (I часть; I part)

1. Янгибаев А.Э., Сманова З.А., Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Гафурова Д.А. Твердофазно-спектроскопическое определение железа с помощью нового иммобилизованного реагента // Узб.хим.журн. 2015, №1. с. (02.00.02, № 6).
2. Янгибаев А.Э., Гаппаров Д., Сманова З.А. Иммобилизованный азореагент для определения ртути.// Вестник НУУз , 2016, №3/2, С. (02.00.00, № 12).
3. Янгибаев А.Э., Жураев И.И., Сманова З.А. Сорбционно-спектроскопические методы определения меди и свинца с иммобилизованным реагентом // Вестник НУУз , 2016, №3/2, С. (02.00.00, № 12).
4. Усманова Х.У., Янгибаев А., Сманова З.А. Комплексообразование ионов алюминия с иммобилизованными аналитическими реагентами // Universum: химия и биология: электронный научный журнал. Москва. - 2016. №9 (27). (02.00.00, № 2).
5. Янгибаев А.Э., Гаппаров Д., Сманова З.А. Сорбционно-спектрофотометрический метод определения свинца с иммобилизованным реагентом // Вестник НУУз, 2017. № 3. С.1453-455. (02.00.00, № 12).
6. Smanova Z., Yangibayev A., Yakhshieva Kh., Raximov S. Chemism of complex formation of pyridine and anabazine dyes. Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. №1-2. 2017. P. 132-134. (02.00.00, № 2).
7. Ashirov M.A, Yangibaev A.E, Khalilova L.M , Smanova Z A. Spectrophotometric Determination of Mercury Ions with the New Reagent N-Methylanabazin-A-Azo-1,8-Aminonaphthol-4,6-Disulfonic Acid. International Journal of Emerging Trends in Engineering Research. Volume 8. №9, September 2020. (Scopus).

II бўлим (II часть; II part)

8. Джамалов Х.Т., Янгибаев А.Э., Яхшиева Х.Ш., Сманова З.А. Спектрофотометрическое определение ионов ртути новым реагентом N-метиланабазин- α -азо-1,8-аминонафтол-4,6-дисульфокислотой // Журн. «Молодой ученый» Санкт-Петербург. 2014, №5, С.58-61. (02.00.00, № 18).
9. Яхшиева З.З., Янгибаев А.Э., Сманова З.А., Кучкарева С.А. Новый композиционный материал с иммобилизованным реагентом для определения ионов золота// Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы отраслей химической технологии», Бухара 2015, 10-12 ноября, с.115-117.
10. Янгибаев А.Э., Адамбаева М.К., Досчанова Ш.Т., Усманова Х.У., дехканова Р.Т. Фотометрическое определение ионов ванадия с помощью 1-(1-(4-антипирилазо-2,3-окси)нафтойной кислоты// Научно-практическая конференция «Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида». Ташкент 2015, с.23-24.

11. Янгибаев А.Э., Сманова З.А., Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Гафурова Д.А. Сорбционно-спектроскопическое определение золота иммобилизованными реагентами. // Научно-практическая конференция «Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида». Ташкент 2015, с.86.
12. Усманова Х.У., Каюмов Ж. Ш., Янгибаев А.Э., Сманова З.А. Оксизореагенты для сорбционно-люминесцентного определения ионов цинка. Материалы Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения», Ташкент 30-31 марта 2016 г., с.62-63.
13. Янгибаев А.Э., Сманова З.А., Мирзахмедов Р.М. Действие иммобилизованных органических реагентов и их аналитические возможности при определении некоторых металлов «Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар» номли Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Гулистон 2016 й., С.162.
14. Янгибаев А.Э., Сманова З.А., Каюмов Ж.М., Тожимухамедов Х.С. Механизм действия иммобилизованных органических реагентов и их аналитические возможности при определении некоторых металлов «Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар» номли Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Гулистон. 2016 й., С.162.
15. Янгибаев А.Э., Сманова З.А., Таджимухамедов Х.С. Методы отражательной спектроскопии при определении меди иммобилизованными реагентами Международная конференция «Аналитики России и Сибири» г.Барнаул, 17-19 сентября 2016 г.
16. Янгибаев А.Э., Сманова З.А. Сорбционно-спектрофотометрические методы определения меди и свинца с иммобилизованными реагентами // Science and world. 2016. № 2 (30). Vol. I. с. 105-107. (02.00.00).
17. Сманова З.А., Усманова Х.У., Янгибаев А.Э. Твердофазно-спектроскопическое определение некоторых металлов. XIV междунар. Конф. «Спектроскопия координационных соединений» 2017 г. Туапсе, 24-30 сентября, С.13.
18. Яхшиева З.З., Янгибаев А.Э., Яхшиева Х.Ш., Гаппаров Д.Д. Использование азореагента при определении ионов некоторых благородных металлов. // III съезд Аналитиков России. 2017. 469 с.
19. Янгибоев А.Э., Жураев И.И., Турамбетова А.К., Сманова З.А. - Разработка экспрессной методики определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды Республика илмий-амалий анжумани материаллари туплами Гулистон 2018 й 25-26 май.
20. Рахимов С.Б., Мадусманова Н.К., Янгибаев А., Сагдуллаева Л.Б. Нефт таркибидаги оғир металларни аниқлаш ҚарМИИ Республика илмий-техник амалий анжумани. Қарши 2018 й 20-21 апрель.
21. Янгибоев А.Э., Сманова З.А., Салимова Н. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов кадмия с реагентами СамДУ «Ўзбекистоннинг иқтисодий

ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги Республика илмий амалий анжумани материаллари

2018й 24-25 май 1-қисм.

22.Жураев И.И., Янгибоев А.Э., Эшимбетов А., Инатова М.С.Оғир металларни аниқлашда антипирин ва пиридин хосилалари аналитик реагентлар сифатида қўлланилиши СамДУ “Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари 2018й 24-25 май 2-қисм.