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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

УСМАНОВА ХИЛОЛА УМАТАЛИЕВНА

АТРОФ-МУҲИТ ОБЪЕКТЛАРИДА БАЪЗИ МЕТАЛЛАРНИ ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР ЁРДАМИДА АНИҚЛАШ УЧУН СОРБЦИОН-ЛЮМИНЕСЦЕНТ УСУЛЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2021

УДК 543.426:543.064

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Content of doctor of science (DSc) dissertation abstract

Усманова Хилола Уматалиевна
Атроф-муҳит объектларида баъзи металларни иммобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлаш учун сорбцион-люминесцент усулларни ишлаб чиқиш..... 3

Усманова Хилола Уматалиевна
Разработка сорбционно-люминесцентных методов определения некоторых металлов в объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных органических реагентов..... 29

Usmanova Khilola Umatalievna
Elaboration of sorption-luminescent methods for determination of certain metals in the environmental objects using immobilized organic reagents……..... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works..... 59

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

УСМАНОВА ХИЛОЛА УМАТАЛИЕВНА

АТРОФ-МУҲИТ ОБЪЕКТЛАРИДА БАЪЗИ МЕТАЛЛАРНИ ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР ЁРДАМИДА АНИҚЛАШ УЧУН СОРБЦИОН-ЛЮМИНЕСЦЕНТ УСУЛЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ

02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2021

Докторлик диссертациясининг мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.4.DSc/K115 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университети ва Ўзбекистон Республикаси Жамоат хавфсизлиги университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «Ziyonet» ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: **Сманова Зулайхо Асаналиевна**
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: **Абдурахмонов Эргаш**
кимё фанлари доктори, профессор

Шабилалов Азатжан Ахматович
кимё фанлари доктори, профессор

Яхшиева Зухра Зиятовна
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот: **Умумий ва ноорганик кимё институти**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг «___» _____2021 йил соат_____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент,Университет кўчаси 4-уй. Тел.: (+99871) 246-07-88; 277-12-24; факс: (+99871) 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университети Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил 100104, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс (+99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:nauka@nuu.uz. ЎзМУ Маъмурий биноси, 2-қават, 4-хона. Тел.: (+99871) 236-46-55; факс: (+99871) 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил «___» _____ тарқатилди.
(2021 йил «___» _____ даги _____рақамли реестр баённомаси).

Х.Т.Шарипов
Фан доктори илмий даражасини
берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д.,
профессор

Д. А. Гафурова
Фан доктори илмий даражасини
берувчи илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

Н.Х. Қутлимуротова
Фан доктори илмий даражасини
берувчи илмий кенгаш ҳузуридаги
илмий семинар раиси, к.ф.д.

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарбиги ва зарурати. Дунёда бугунги кунда ишлаб чиқариш даражаси жадал суръатлар билан ўсиб бормоқда, бу эса оғир заҳарли моддалар концентрациясининг атроф-муҳит объектларида ошишига олиб келади. Оғир ва заҳарли металларнинг одамларга токсик таъсирининг жуда кенг доираси, шунингдек уларнинг рухсат этилган концентрациясининг паст қийматлари атроф-муҳит ҳолатини ишончли мониторингини талаб қилади. Оғир ва заҳарли металларни аниқлашнинг ишлаб чиқилаётган усулларининг метрологик ва аналитик хусусиятларига қўйиладиган талабларни ортиб бориши муносабати билан атроф-муҳит объектларида экотоксикантлар таркибини мониторинг қилишнинг янги юқори сезгир, селектив ва самарали усулларини ишлаб чиқиш катта амалий аҳамият касб этади.

Жаҳонда етакчи олимлар томонидан оғир ва заҳарли металл ионларини аниқлашнинг селективлиги, сезгирлиги ҳамда экспресслиги юқори бўлган усулларни, шу жумладан, қаттиқ фазали люминесцент усулларини ишлаб чиқиш ва ривожлантириш бўйича илмий изланишлар ўтказилиб келинмоқда. Бу йўналиш жуда истиқболли ҳисобланади, чунки иммобилланган реагентларни қўллаш усуллари бир қатор афзалликларга эга, улардан энг муҳими - концентрлашни тўғридан-тўғри иммобилланган реагент юзасидан аниқлаш билан бирлаштириш имконияти, бу анализни соддалаштиради ва уни экспресслиги оширади. Бу жиҳатдан иммобиллаш жараёнининг реагентларни аналитик хоссаларига таъсирининг қонуниятларини ўрганиш ушбу йўналишни ривожлантиришда катта аҳамиятга эга.

Мамлакатимизда кимё саноатини ривожлантиришда атроф-муҳит объектлари таркибидаги оғир токсик металларни, шу жумладан алюминий, берилий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни 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-муҳитнинг турли объектларида металл ионларини аниқлаш учун янги сорбцион-люминесцент услуллар 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 алюминий, бериллий, рух ва қўрғошин, вольфрам ва торий каби металларнинг кенг ишлатилиши сабабли, уларни аниқлаш учун замонавий, янада ишончли, тезкор ва арзон сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича

Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги Фармони ҳамда 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш» тўғрисидаги Қарорлари, Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2021 йил 3 июндаги 343-сонли «Атроф-муҳитнинг ифлосланиш даражасини баҳолаш тизимини янада такомиллаштириш» тўғрисидаги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни бажаришга 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.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи [1].

Турли табиатли ташувчиларга иммобилланган органик реагентлар (ИМОР) ёрдамида тезкор ва юқори талаб таъсир этувчан сорбцион-люминесцент анализ усулларини ишлаб чиқиш бўйича илмий тадқиқотлар дунёнинг етакчи илмий марказларида, жумладан University of Wisconsin-Green Bay, Madison (АҚШ), Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Германия), University Ca'Foscari of Venice (Италия), Karnatak University Dharwad (Хиндистон), İstanbul University-Cerrahpaşa (Туркия), Benha University (Миср), Baku State University, Ganja State University (Азербайджон), Москва давлат университетида, Вернандский номидаги ГЕОХИ, Сибир федерал университетининг «Кристалл» илмий-тадқиқот муҳандислик марказида ва б. (Россия), Тарас Шевченко номидаги Киев миллий университетида (Украина), Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Селектив ва сезгир сенсорларга бўлган талабларнинг ортиши сенсорли қурилмаларни, шу жумладан сезгир қатламлар сифатида иммобилланган органик реагентлар қўлланилган оптик қурилмаларни яратиш бўйича илмий тадқиқотларни ўтказишни талаб қилади. Жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: турли объектларда Hg (II) ни спектрофотометрик аниқлаш учун дифенилкарбазон билан модификацияланган шаффоф полиметакрилат матрицаси асосида колориметрик сенсор ишлаб чиқилган (Миллий тадқиқот Томск политехника университети, Россия); Cu (I), Ag (I), Au (I) и Pt (II) ни паст ҳароратли люминестсент аниқлаш учун реагент сифатида кремний оксиди юзасида иммобилланган 2-меркапто-5-бензимидазол сульфон кислотаси ишлатилган (Isfahan University of Technology, Эрон); торий (IV) ни сорбцион-фотометрик аниқлаш учун п-аминобензой кислотаси фрагментларини

[1] Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи http://www.scholar.google.com, http://www.sciencedirect.com. ва бошқа манбаалар материаллари асосида тайёрланган

ўз ичига олган малеин ангидриднинг стирол билан сополимери асосида хелатловчи сорбент синтез қилинган (Боку давлат университети, Озарбайжон); Cu^{2+} ни аниқлаш учун оддий, қайтариладиган, колориметрик ва сувда эрувчан ADA флуоресцент кимёвий сенсори ишлаб чиқилган (Qilu Technological University, Хитой); ташувчи сифатида гел ва грануласимон моддалар ишлатилганда атом-эмиссион ва флуоресцент спектроскопия ёрдамида аниқлаш чегараси икки тартибга камайганлиги аниқланган (University Ca'Foscari of Venice, Италия); заҳарли ва токсик моддаларни иммобилланган арсеназо III ва трифенилметан бўёқ, пиридин асосидаги реагентлар ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқилган (Ўзбекистон Миллий университети, Ўзбекистон).

Дунёда оғир ва заҳарли металларни аниқлаш учун юқори сезгир кимёвий сенсорларни яратишга қаратилган бир қатор устувор йўналишлар бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан, оғир ва заҳарли металларни аниқлаш учун янада ишончли, тезкор ва тежамкор усулларини ишлаб чиқиш; мавжуд бўлган усулларнинг сезгирлиги, селективлиги ва тезкорлигини ошириш; ишлаб чиқилган усулларнинг асосида сенсорларнинг сезгир қатламларини яратиш; тиббиёт, криминалистика ва экология муаммоларини ҳал этувчи юқори самарали кичик ўлчамли сенсорлар ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Бугунги кунда токсик ва оғир металларни аниқлашнинг оптик, физикавий ва бошқа усуллари энг ривожланган. Аммо, аналитик технологиялар ривожланиб бориши билан элементларни аниқлашнинг сезгирлиги ва ишончлилигини оширишга талаблар кўтарилмоқда, бу эса янги ёндашувлардан фойдаланишни талаб қилади, улардан бири иммобилланган органик реагентлар (ИМОР) қўлланилиши билан қаттиқ фазали люминесценция усулларидир. Жаҳон илмий марказларида турли хил матрицалардаги ИМОР қўлланилиши билан экспресс, юқори селективли сорбцион-спектроскопик анализ усулларини ишлаб чиқиш бўйича илмий тадқиқотлар жадал олиб борилмоқда. Хорижлик олимлар Ю.А.Золотов, А.Н.Туранов, М.И.Беклемишев, И.В.Смирнов, Ю.Сасаки, Ю.Суго, С.Сузуки, Т.Н.Шеховцова, О.В.Лундовская, В.П. Дедкова, О.П.Швоева, Хиеронг Джун ва Хиросаки Натолар сорбцион-спектроскопик усулларни ишлаб чиқиш ҳамда кимёвий сенсорларни яратиш йўналишида ишлар олиб боришмоқдалар.

Адабиёт маълумотларини таҳлилий кўриб чиқиш шуни кўрсатдики, кўплаб ишлар (A.S.Mohamad, N.A.Razak, I.Ab Rahman, Jerri Ferd, R.Kelner, A.Messica, M.Markelov, M.Leiner, O.Woefbeis) электро-, термокимё ва фотометрик усуллар соҳасига мансуб, бу ерда турли хил полимер материаллар, силикагеллар, табиий цеолитлар, ПЭ плёнкалар, целлюлоза нитрат, поликапроамид, гель мембраналар, модификацияланган кремнезёмлар ташувчилар сифатида ишлатилади. Бироқ, ИМОР ёрдамида токсик ва оғир металларни аниқлашнинг люминесцент усулларига етарлича эътибор берилмаган.

Ўзбекистонда кимёвий сенсорлар ва элементларни аниқлаш тест-методларини ишлаб чиқиш билан М.А. Насимов, Э. Абдурахманов,

З.А.Сманова, Н.Х.Кутлимуротова шуғулланиб келишмоқдалар. Ўзбекистон Миллий университети кимё факультетини аналитик кимё кафедрасида люминесцент оптик сенсорларни яратиш бўйича тадқиқотлар 1990-йилларда, ўз тадқиқотлари билан органик люминофорлар таъсири назариясига катта ҳисса қўшган профессор Л.Е. Зельцер бошчилигида бошланган ва унинг раҳбарлигида атроф-муҳит объектларини мониторинг қилишнинг люминесцент усуллари ишлаб чиқилган.

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 йй.) «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 йй.), №ФЗ-201908098 «Каолинларни темир оксидидан тозалаш» (2020-2022 йй.) мавзусидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади атроф-муҳит объектларида иммобилланган органик реагентлар ёрдамида алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийларни аниқлашнинг сезгирлиги, селективлиги юқори бўлган экспресс сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

аналитик фойдаланиш учун истиқболли бўлган алюминий, бериллий, қўрғошин ва рух ионлари билан оксиазобирикма, гидроксиантрахинонларнинг люминесцент реакцияларини топиш; алюминий, бериллий, қўрғошин, рух ионлари билан оксиазобирикма, гидроксиантрахинонларнинг люминесцент комплекслари ҳосил бўлишининг спектрал-люминесцент хусусиятларини, кимёвий-аналитик параметрларини аниқлаш;

органик реагентларни иммобиллаш усули билан ўрганилаётган металлар билан органик реагентларнинг комплекс ҳосил қилиш реакцияларининг спектрал-люминесцент хусусиятларини ва метрологик параметрларини яхшилаш;

эритмадаги ва иммобилланган ҳолатдаги оксиазобирикма, полиоксифлавон, гидроксиантрахинонлар мисолида электрон кўзғалишнинг турли синф органик бирикмаларнинг кимёвий ва аналитик хусусиятларига таъсирининг қонуниятларини аниқлаш;

оксиазобирикма, полиоксифлавон ва гидроксиантрахинонларни эритмада ва қаттиқ юзада электрон-қўзғалувчан ҳолатида фотопротолитик мувозанатини аниқлаш;

атроф-муҳит объектлари ва озиқ-овқат махсулотларидан алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам, торий ионларини аниқлашнинг сезгирлиги ва селективлиги юқори бўлган сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида атроф-муҳитнинг турли хил намуналари, оқава ва табиий сувларнинг стандарт намуналари, озиқ-овқат маҳсулотлари ва бошқалар танланган.

Тадқиқотнинг предмети атроф-муҳитни ифлослантирувчи ва экотоксикант ҳисобланган алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам, торий ҳамда уларнинг бирикмалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот усуллари сифатида оптик (спектрофотометрик, люминесцент, сорбцион-спектроскопик, атом-абсорбцион) ва олинган маълумотларни ҳисоблаш учун статистик усуллар танланди. Шунингдек, капилляр электрофорез, ИК-спектроскопик ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

қаттиқ фазали люминесцент реагентлар сифатида алюминийни аниқлаш учун – кальконкарбон ва кармин кислоталари, эриохром кулранг SGL, эриохром кўк SE, бериллийни аниқлаш учун – кальконкарбон кислотаси, эриохром қизил В, қўрғошинни аниқлаш учун – эриохром кўк-қора R, эриохром қизил В, рухни аниқлаш учун – эриохром қизил В, эриохром кўк-қора В, вольфрам ва торийларини аниқлаш учун – морин аниқланган;

илк бор кальконкарбон кислота, эриохром қизил В, эриохром кулранг SGL, эриохром кўк SE, эриохром кўк-қора R, эриохром кўк-қора В, кармин кислота ва моринларнинг турли хил сорбентларга иммобиллашнинг оптимал шароитлари топилган ва уларнинг аналитик хусуситларига (селективлиги ва сезувчанлиги) иммобиллашнинг ижобий таъсири исботланган, оксиазобирикмаларни полидекстран ташувчиларга мумкин бўлган иммобиллаш механизми аниқланган;

илк бор алюминий, бериллий, қўрғошин, рух ионлари эритмада ва иммобилланган оксиазобирикма ва гидроксиантрахинонлар, вольфрам ва торийлар эса иммобилланган полиоксифлавонлар билан люминесцент комплекс ҳосил қилишнинг асосий спектрал-люминесцент ва кимёвий-аналитик хусусиятлари аниқланган;

эритмадаги ва иммобилланган ҳолатдаги оксиазобирикма, полиоксифлавон, гидроксиантрахинонлар мисолида электрон кўзғалишнинг турли синф органик бирикмаларнинг кимёвий ва аналитик хусусиятларига таъсирининг қонуниятлари исботланган;

илк бор иммобилланган оксиазобирикма, полиоксифлавон ва гидроксиантрахинонларни турли шакллари учун фотопротолитик реакцияларининг асосий хоссалари аниқланган;

комплексларнинг қўзғалган ҳолатидаги хусусиятлари (лиганд марказининг акцепторлик хоссалари ΔрК, lgβ) ва спектрал-люминесцент хусусиятлари (φ) орасида корреляцион боғлиқлик аниқланган;

алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни қаттиқ фазали-люминесцент аниқлаш учун янги реагент-ташувчи системалар яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

иммобилланган органик реагентлар ёрдамида оғир ва заҳарли

металларни сорбцион-люминесцент аниқлашга асосланган экспресс, селектив ва сезгир янги анализ усуллари ишлаб чиқилган ҳамда улар асосида атроф-муҳит объектлари (табиий, оқава, ичимлик сувлар, тупроқ ва ҳ.к.) ва озиқ-овқатларда алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни аниқлашнинг қаттиқ фазали люминесцент услублари яратилган;

иммобилланган органик реагентлар қўлланилганда эритмага нисбатан аниқлаш чегараси бериллий учун 5-13 марта, алюминий учун 10-50 марта, қўрғошин учун 8-10 марта, рух учун 16-41 марта, торий учун 4 марта, вольфрам учун 80 марта пасайганлиги аниқланган.

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

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти қўзғалиш ва иммобиллаш таъсири қонуниятлари асосида оксиазобирикма, полиоксифлавон, гидроксиантрахинонларнинг қаттиқ юзада қўзғалган ҳолатда кимёвий-аналитик хусусиятларининг сезиларли даражада яхшиланиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти атроф-муҳитнинг объектлари (табиий, оқава ва ичимлик сувлари, тупроқлар ва ҳ.к.) ҳамда озиқ-овқатлардан экотоксикантларни янги иммобилланган реагентларни қўллаган ҳолда метрологик ва аналитик кўрсаткичлари яхшиланган аниқлаш усулларини ишлаб чиқилганидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ўрганилган металларни иммобилланган оксиазореагентлар, полиоксифлавонлар ва гидроксиантрахинонлар билан ишлаб чиқилган аниқлаш усуллари бўйича олиган илмий натижалар асосида:

қўрғошинни иммобилланган органик реагаентлар ёрдамида сорбцион-спектроскопик усуллар Ўзбекистон Республикаси Фавқулодда вазиятлар вазирлигининг Ёнғин хавфсизлили ва фавқулодда вазиятлар муаммолари бўйича илмий тадқиқот институтида амалиётга жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Ички ишлар вазирлигининг Ёнғин хавфсизлиги Бош бошқармаси Ёнғин хавфсизлигини илмий-техник таъминлаш марказининг 2017 йил 12 октябрдаги 29/11-779-сон маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган усуллар турли намуналардан қўрғошин ионларини юқори сезгирлик ва тезкорлик билан аниқлаш имконини берган;

алюминий, бериллий ва вольфрам ионларини аниқлаш ва ажратиш усули «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ нинг Марказий лабораториясида амалиётга жорий қилинган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ нинг 2021 йил 27 январдаги 35/GK-01-21-сон маълумотномаси).

Натижада, ишлаб чиқилган усуллар оқава сувлар таркибидаги алюминий, бериллий
ва вольфрам ионларини аниқлаш ҳамда самарали тозалаш имконини берган;

иммобилланган реагентлар ёрдамида алюминийни аниқлашнинг сорбцион-флуориметрик усуллари «Навоиазот» АЖнинг аналитик лабораториясида амалиётга жорий қилинган («Навоиазот» АЖнинг 2021 йил 19 июлдаги 01-8/5298-сон маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган усуллар чиқинди сув таркибидаги алюминийни юқори сезгирлик ва тезкорлик билан аниқлашга имкон берган;

алюминий ва қўрғошинни аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари Ўзбекистон Республикаси Ички ишлар Вазирлигининг Бош эксперт-криминалистик Марказининг Портлаш техника экспертиза бўлимида жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Ички ишлар вазирлигининг Экспертиза криминалистика Бош Марказининг 2021 йил 18 августдаги 21/838-сонли маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган усуллар турли криминалистик намуналардан алюминий ва қўрғошин изларини юқори сезгирлик ва тезкорлик билан аниқлаш имконини берган;

заҳарли металларни люминесцент ва сорбцион-люминесцент аниқлаш усуллари олий ҳарбий муассасаларининг ҳарбий таълим йўналиши бўйича «Оммавий қирғин қуролларидан ҳимоя қилиш» номли мультимедиа электрон дарслигида ўз ифодасини топган (Ўзбекистон Республикасининг интеллектуал мулк агентлигининг 2016 йил 30 сентябрдаги 000261-сонли муаллифлик ҳуқуқи объектларини депозитга қўйганлик гувоҳномаси). Натижада, таълим жараёнида машғулотлар мазмунини такомиллаштиришга ҳамда таълим самарадорлигини оширишга эришилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 29 та, жумладан, 19 та халқаро ва 10 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 50 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 18 та мақола, жумладан, 15 та республика ва 3 та хорижий журналларда чоп этилган ҳамда 1 та электрон ўқув қўлланма ишлаб чиқилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, еттита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этади.[·]

[·] Муаллиф мазкур ишни тайёрланишига ташаббускор бўлган кимё фанлари доктори, профессор Л.Е.Зельцерга чуқур минатдорчилигини билдиради.

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.

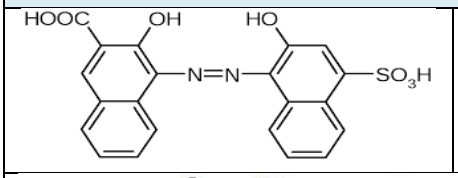
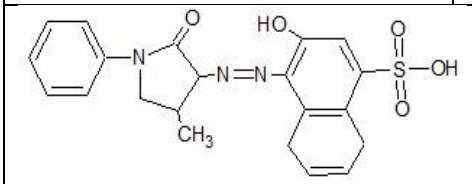
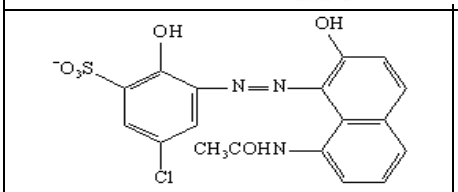
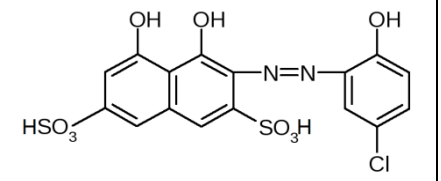
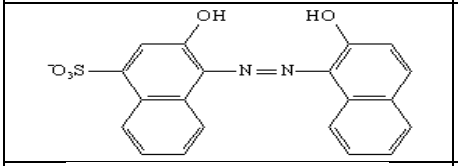
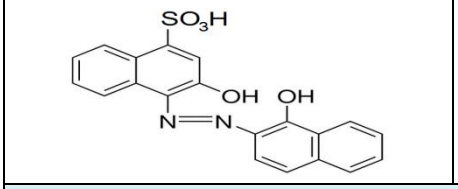
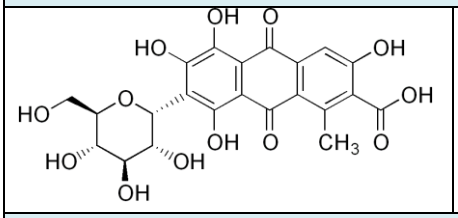
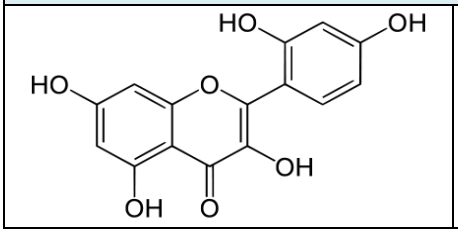
Диссертациянинг **«Баъзи оғир ва заҳарли металларнинг тавсифи ва токсиклиги. Уларни аниқлашнинг аналитик усуллари** (Адабиётлар шарҳи)» деб номланган биринчи бобида алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийларнинг ишлатилиш соҳалари, аҳамияти ва уларни аниқлаш бўйича танқидий адабиётлар шарҳи келтирилган. Адабиётлар шарҳи ўрганилаётган металларни аниқлашнинг экстракцион-фотометрик, спектрофотометрик, люминесцент, сорбцион-спектроскопик ва бошқа анализ усуллари ҳамда аналитик параметрлари ва метрологик хусусиятларининг ўзига хос томонлари, ўрганилаётган металларни аниқлаш бўйича баъзи давлат стандарт усулларини ўз ичига олади. Ўрганилаётган металларни анализ қилишда намуна таркибидаги бегона ионларни концентрлаш, ажратиш, халақит берадиган ионларни ниқоблашсиз, селектив аниқлаш усуллари камлиги каби муаммолар кўрсатиб берилган. Алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни аниқлаш учун турли хил бирикмалар синфларининг органик реагентларни, шу жумладан оксиазобирикмалар, полиоксифлавон ва гидроксиантрахинонларни қўллаш бўйича ишлар кўриб чиқилган. Иммобилланган органик реагентлар ёрдамида алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийларни аниқлаш усуллари ва олинган тизимлардан аналитик кимё амалиётида фойдаланиш истиқболлари намойиш этилган. Шунингдек, иммобилланган реагентлар ёрдамида турли хил объектларда металларни аниқлаш бўйича маълумотлар тизимга келтирилган. Адабиётларда келтирилган ишларнинг таҳлили ушбу ишнинг мақсади, вазифаси ва тадқиқот объектини танлашга имкон яратди.

Диссертациянинг **«Тадқиқотларни ўтказишда ишлатилган асбоб-ускуналар ва материаллар. Ишнинг умумий методикаси»** номли иккинчи бобида оксиазобирикмалар, полиоксифлавонлар ва гидроксиантра-хинонларни ҳамда металл комплексларни қўзғалиш ва люминесцент спектрларини аниқлашда ишлатиладиган аппаратуралар ва ёрдамчи қурилмалар, ишлатиладиган реагентларни тайёрлаш тартиблари келтирилган.

Ишлатиладиган реагентларни синфланиши, стандарт ва ишчи эритмаларни тайёрлаш усуллари, уларни сақлаш тартиблари, намуналарни олиш усуллари, намуналарни тайёрлаш усуллари келтирилган. Иммобилланган ва эритма ҳолатидаги оксиазобирикмаларнинг квант чиқишини, кислота-асосли (протолитик) константаларини топиш, тажрибада олинган маълумотларни математик қайта ишлашнинг асосий усуллари, ўрганилаётган металл ионларни миқдорини аниқлашнинг қуйи чегараларини ва аниқлаш чегараларини топиш усуллари келтирилган.

1-жадвал.

Ўрганилаётган реагентларнинг тузилиш формулалари ва белгиланиши

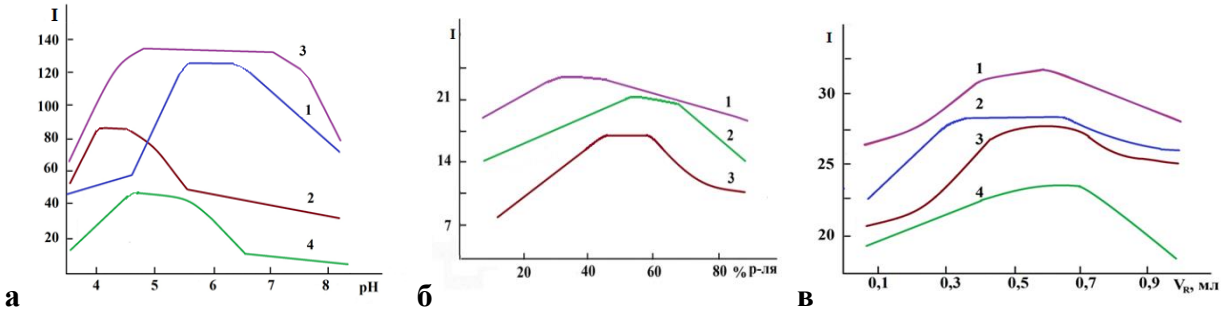
Тузилиш формулалари	Брутто формула	Номенклатура бўйича номланиши/сотувдаги номи	Белги-ланиши
Оксиазобирикмалар			
	$C_{21}H_{14}N_2O_7S$	1-(2-окси-4 сульфо-1-нафтилазо)-2 окси-3 нафтой кислота/ кальконкарбон кислота	R_1
	$C_{20}H_{15}O_5N_4S$	4-(2-окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5/ эриохром қизил В	R_2
	$C_{18}H_{10}ClN_2O_6S$	5-хлор-3(8-ацетамидо-2 окси-1-нафтилазо) - 2 – оксибензолсульфокислота/ эриохром кулранг SGL	R_3
	$C_{16}H_{11}ClN_2O_9S_2$	2-(5-хлор-2-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота/ эриохром кўк SE	R_4
	$C_{20}H_{13}N_2O_5S$	1-(2-окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота/ эриохром кўк-қора R	R_5
	$C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$	1-(1-окси-2-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота/ эриохром кўк-қора В	R_6
Гидроксиантрахинонлар			
	$C_{22}H_{20}O_{13}$	1,3,6-тригидрокси-5-карбокси-3-метил-2-(2,3,4,5-тетрагидрокси) капроил-9,10-антрахинон/ кармин кислота	R_7
Полиоксифлавонлар			
	$C_{15}H_{10}O_7$	3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавон/ морин	R_8

Шунингдек, мазкур боб алюминий, бериллий, қўрғошин ва рухни аниқлаш учун бир қатор оксиазобирикма ва гидроксиантрахинонлардан янги люминесцент реагентларни излашга бағишланган.

Қўйилган мақсадга эришиш учун турли синфга мансуб бўлган реагентлар ўрганилган ва тадқиқот объектлари сифатида алюминийни аниқлаш учун - кальконкарбон ва кармин кислоталари, эриохром кулранг SQL, бериллийни аниқлаш учун - кальконкарбон кислотаси, эриохром қизил В, қўрғошинни аниқлаш учун - эриохром қизил В ва эриохром кўк-қора R, рухни аниқлаш учун эриохром қизил В ва эриохром кўк-қора В танланган (реагентларнинг тузилиши формулалари ва белгилари 1-жадвалда келтирилган).

Диссертациянинг **«Ўрганилаётган металлар ионларининг оксиазоагентлар ва гидроксиантрахинонлар билан комплекс ҳосил қилишни спектрал-люминесцент ўрганиш»** деб номланган учинчи бобида алюминий, бериллий, қўрғошин ва рухни таклиф қилинган регентлар билан комплекс ҳосил қилишни ўрганиш натижалари келтирилган. Комплекс ҳосил бўлиши ИҚ ва люминесцент спектроскопия, спектрофотометрия ва бошқа усуллар билан ҳамда квант-кимёвий ҳисоблаш билан ўрганилган.

Амалга оширилган тадқиқотлар натижасида реагентларнинг спектрал-люминесцент, кимёвий-аналитик ва кислотали-асосли хоссалари, флуоресцент комплекслар ҳосил бўлишнинг оптимал шароитлари аниқланган (1-расмни, 5-жадвални қаранг).



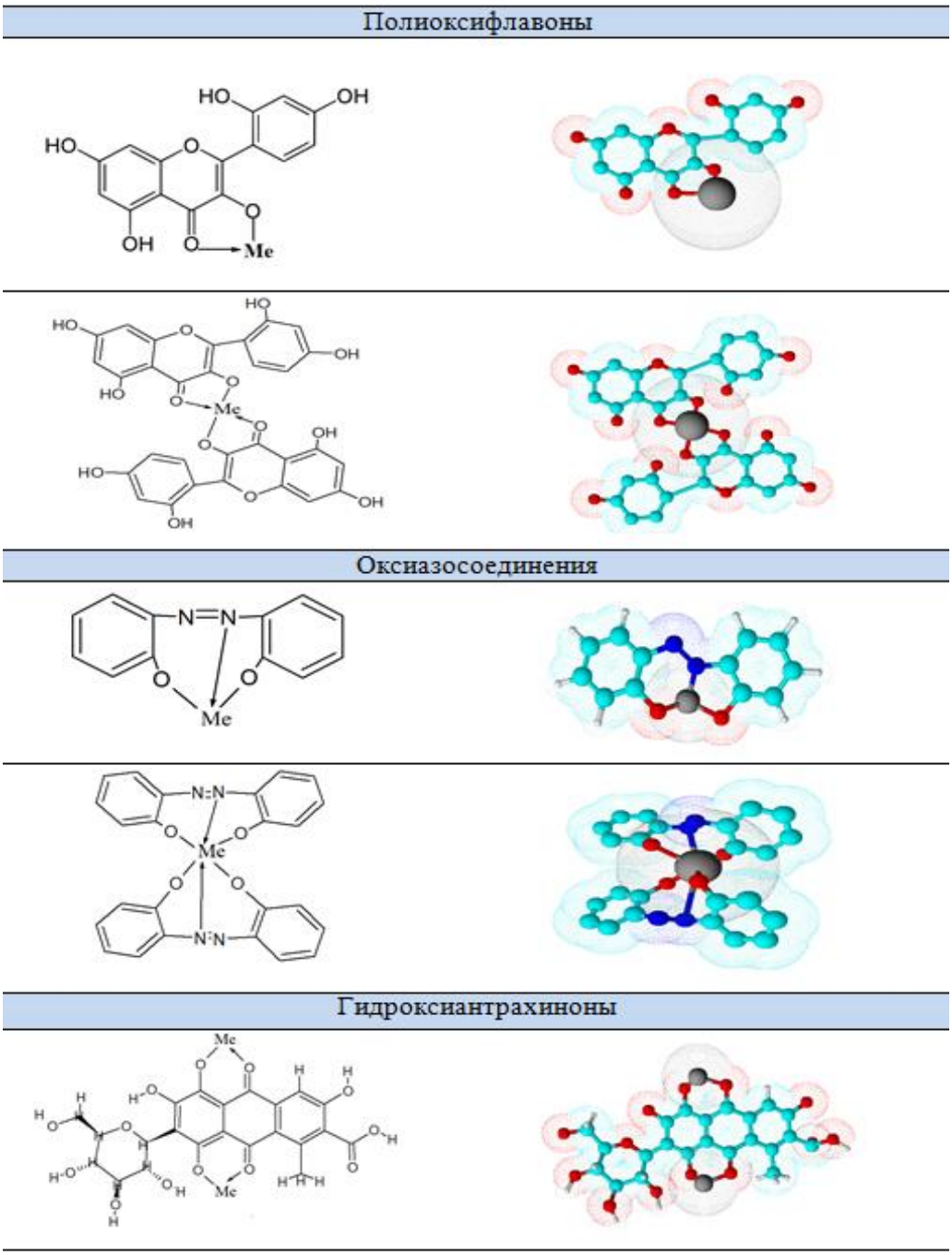
1-расм. *Комплексларнинг флуоресценция интенсивлигининг турли факторларга боғлиқлиги: а) муҳитнинг pHга; б) эритувчи иштирокига; в) органик реагент концентрациясига*
1 – Al-R_3; 2 – Al-R_{1C}; 3 – Al-R_{1K}; 4 – Al-R_7

Ўрганилаётган органик реагентларнинг металл ионлари билан комплекс бирикмаларининг спектрал-люминесцент хусусиятларини ўрганиш шуни кўрсатдики, реагентга нисбатан комплекс бирикмаларнинг ютилиш ва люминесценциянинг спектрал хусусиятлари ўзгаради ҳамда люминесценция интенсивлиги ошади, бу комплекс бирикмаларининг ҳосил бўлиши асосий флуорогеннинг сезиларли даражада қайта тақсимланиши билан кечиши тўғрисида далолат беради.

Ўрганилаётган реагентларнинг эритмада ёруғлик тарқатиш қобилиятини ўрганиш шуни кўрсатдики, барча комплекслар интенсив флуорес-ценцияланади ҳамда улардан тегишли элементларни люминесцент аниқлаш учун аналитик шакллар сифатида фойдаланиш мумкин.

Ўрганилаётган металл ионларининг органик реагентлар билан комплекс ҳосил килиш механизмини аниқлаш учун квант-кимёвий ҳисоблар ўтказилди, ИҚ-спектроскопик ва спектрал-люминесцент тадқиқотлар натижаларидан фойдаланилди, аналитик реакциялар кимёси ўрганилди, люминесцент

комплекс бирикмалар ҳосил бўлишининг схемалари аниқланди. Тадқиқотлар шуни кўрсатдики, реагентлар билан металл ионлар комплексларда компонентларнинг ўзаро нисбати эритмада 1:1, 1:2 ёки 2:1, иммобилланган реагентлар билан эса 1:1 ташкил қилади.



2-расм. *ChemSketch va ACD / 3D viewer дастурлари ёрдамида полиоксифлавонлар, оксиазореагентлар ва гидроксиантрахинонлар билан металл ионлари комплексларининг схема-моделлари ва визуаллаштирилиши*

Hyper Chem, Chem Sketch va Gaussian дастурлари ёрдамида квант-кимёвий ҳисобларга, ИК- ва люминесцент спектроскопия маълумотларига асосланиб, шунингдек адабиёт маълумотларини таққослаш асосида квазиароматик металл-хелат циклини шакллантиришда иштирок этувчи асосий хелатловчи гуруҳлар аниқланди.

Аниқланишича, квазиароматик металл-хелат циклини ҳосил бўлишида қуйидагилар иштирок этади: оксиазореагентларнинг металлар билан комплексларида – азогуруҳ, гидроксил гуруҳлар; полиоксифлавонлар билан металл ионларнинг комплексларида – гидроксил ва карбонил гуруҳлар; гидроксиантрахинонлар билан металл ионларнинг комплексларида – гидроксил ва карбонил гуруҳлар (2-расмга қаранг).

Диссертация ишининг **«Оксиазореагентлар, гидроксиантрахинонлар ва полиоксифлавонларни иммобиллаш»** деб номаланган тўртинчи боби турли синфдаги органик бирикмаларнинг кимёвий-аналитик хусусиятларига қўзғалишнинг таъсирини иммобилланган оксиазобирикмалар, гидроксиантрахинонлар ва полиоксифлавонлар мисолида ўрганишга бағишланган.

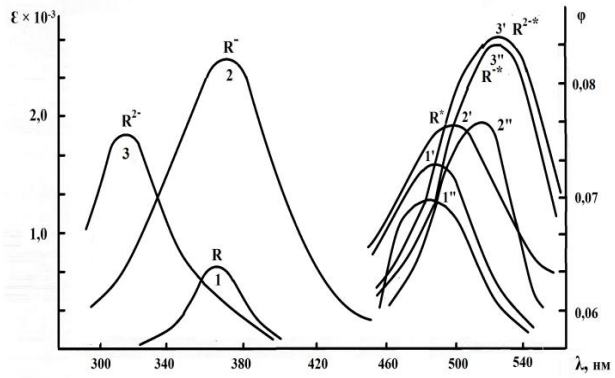
Қаттиқ фазали люминесцент спектроскопияни ривожлантириш мақсадида ўрганилаётган реагентларнинг ҳар хил турдаги сорбентларга иммобилланиши люминесцент, ИҚ-спектроскопия, спектрофотометрик усуллар билан ўрганилди. Иммобиллаш шароитини ва ташувчини “юкланиши”ни ўрганиш натижалари 2-жадвалда умумлаштирилган.

2-жадвал.

Ўрганилаётган реагентларнинг имобилланишининг оптимал шароитлари

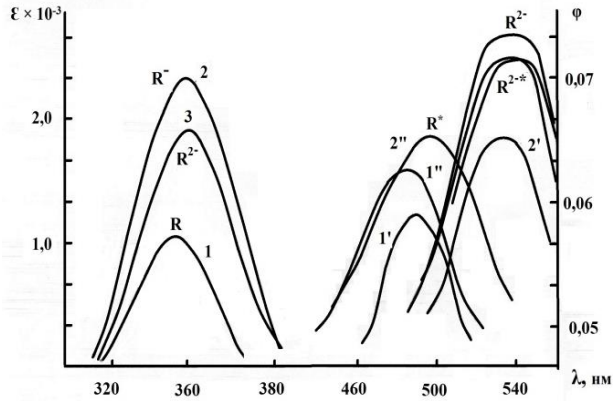
Реагент	**Ташувчи**	**pH муҳит**	**Буфер арлашма ҳажми, мл**	**Ташувчи «юкланиши», мкг/гр**	**Алоқа вақти, дақиқа**
Кальконкарбон кислота	Amberlit XAD-2	1,0- 3,0	3,00	190,72	10
Эриохром қизил B	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5
Кармин кислота	Floresil	6,5- 7,5	2,00	295,71	5
Морин	Sephadex G 15-120	1 н HCl	2,0	873,72	5
Эриохром кўк-қора R	Molselect 72 G-25	3,0-4,0	3,0	226,38	5
Эриохром кул ранг SGL	Molselect 72 G-25	2,5-3,5	3,0	116,0	5
Эриохром кўк-қора B	Molselect 72 G-50	3,5-5,5	3,0	589,5	5
Эриохром кўк SE	Molselect 72 G-10	3,0-5,0	3,0	158,7	5

Органик аналитик реагентларнинг хоссалари, маълум бўлганидек, функционал аналитик гуруҳларнинг донор атомларида электрон зичлигининг тақсимланиши билан аниқланади. Бир томондан фотоқўзғалиш, иккинчи томондан эса иммобиллаш жараёни натижасида органик реагентлар молекулаларида юзага келадиган электрон зичликнинг сезиларли даражада қайта тақсимланиши протолитик мувозанат хусусиятларини, демакки, комплекс ҳосил бўлишда реакцион қобилиятнинг сезиларли ўзгаришини белгилайди.



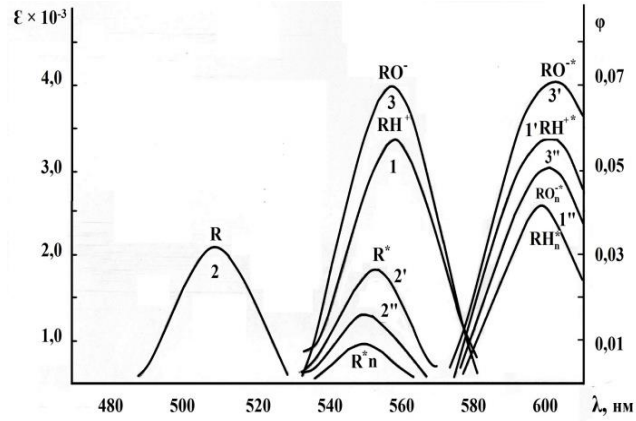
Морин

1 – pH=1,0; 2 – pH=5,0; 3 – pH =8,0;
1′ – pH=3,0; 2′ – pH=4,0; 3′ – pH =7,0;
1″ – pH=2,0; 2″ – pH=3,0; 3″ – pH =7,0



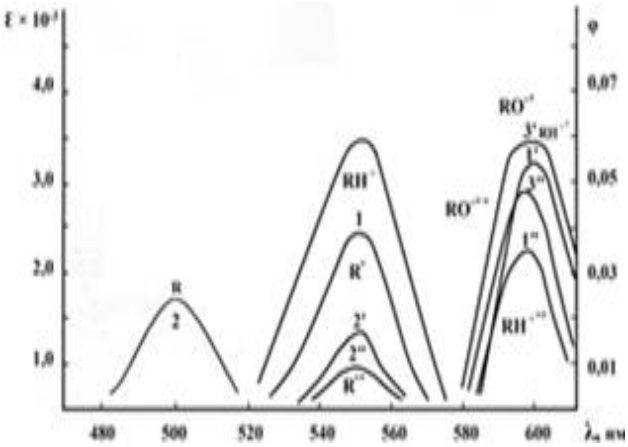
Кармин кислота

1 – pH =1,0; 2 – pH=2,0; 3 – pH=8,0
1′ – pH=3,0; 2′ – pH=4,0; 3′ – pH=7,0
1″ – pH=2,0; 2″ – pH=3,0; 3″ – pH=7,5



Кальконкарбон кислота

1 – pH=0; 1′ – pH=2,0; 1” – pH=2,0;
2 – pH=2,0; 2′ – pH=5,0; 2” – pH=5,0;
3 – pH=3,5; 3′ – pH=5,5; 3″ – pH=4,5



Эриохром кўк-қора R

1 – pH=0; 2 – pH=2,0; 3 – pH=8,5
1′ – pH=2,0; 2′ – pH=5,0; 3′ – pH=5,5
1″ – pH=2,0; 2″ – pH=5,0;3″ – pH=4,3

3-расм. *Реагентларнинг ютилиш (1-3), люминесценция (1′-3′) ҳамда иммобилланган ҳолатдаги (1″-3″) спектрлари*

3-жадвал.

Хар хил ҳолатдаги ўрганилаётган реагентнинг спектрал-люминесцент ҳусусиятлари

Реа-гент	pH			Реагент-нинг шакли	λ қўзғ., нм	λ флуоресценция, нм	
	Асосий ҳолат	Қўзғал-ган ҳолат	Қўзғал-ган иммобил-ланган ҳолат			Қўзғал-ган ҳолат	Қўзғал-ган иммобил ланган ҳолат
(R_1)	8,5 2,0	4,5 2,0	5,5 5,0	$RO^-(RO^-)$* R(R)*	560 507	605 545	605 545
(R_5)	5,5 5,0	4,3 2,0	8,5 5,0	$RO^-(RO^-)$* R (R)*	544 503	592 545	592 545
(R_7)	5,0 1,0	4,0 3,0	3,0 2,0	$RO^-(RO^-)$* R(R)*	350 350	520 495	500 495
(R_8)	4,0 3,0	3,0 2,0	5,0 1,0	$RO^-(RO^-)$* R (R)*	370 360	500 490	510 490

4-жадвал.

Асосий, қўзғалган, қўзғалган-иммобилланган ҳолатлардаги рК қийматини турли усулларда аниқланган натижаларни таққослаш

Реа-гент	Комарь усулида аниқланган			Ферстед усулида аниқланган			График усулида аниқланган		
	рК	рК*	рК*имм	рК	рК*	рК*имм	рК	рК*	рК*имм
(R_1)	3,98 9,26	2,00 7,96	1,36 7,37	4,02 9,47	2,25 7,82	1,25 7,12	4,03 9,32	2,12 7,70	1,30 7,45
(R_7)	6,36	3,40	2,42	6,40	3,38	2,63	6,45	3,28	2,45
(R_8)	5,32 8,65	3,00 7,20	2,32 7,20	5, 48 8, 82	3,20 7, 12	2,40 7, 25	5,70 9,00	3,50 7,40	2,00 7,30
(R_5)	-0, 98 8,78	2,50 5,84	2,40 4, 67	-0,90 8,70	2,50 5,70	2,50 4,60	-1,20 8,50	2,40 6,00	2,30 4,20

Эритмадаги ва иммобилланган ҳолатдаги реагентларнинг 0 дан 12 гача бўлган pH оралиғида кислотали-асос хусусиятларини ўрганиш шуни кўрсатдики, ўрганилаётган кислоталик оралиғида ўрганилаётган реагентлар қуйидаги мувозанат шаклларида бўлади: молекуляр, бир марта ионланган, икки марта ионланган, протонланган, бундан ташқари, кислоталикнинг ўзгариши билан, асосий ҳолатдаги хусусиятлар сезиларли даражада фарқ қилади, қўзғалган ҳолатда жуда кам фарқ қилади ва имобилланган ҳолатда деярли фарқ қилмайди (3-расмни ва 3-жадвални қаранг).

Функционал-аналитик гуруҳларнинг депротонлаш константалари реагентнинг энг муҳим физика-кимёвий хусусиятларидан бўлиб, уларнинг металл ионлари билан ўзаро таъсирининг оптимал шароитлари ва селективлигини, ҳосил бўладиган комплексларнинг барқарорлигини ва бошқа аналитик хусусиятларини белгилайди.

Ўрганилаётган реагентларнинг ионланиш константаларини аниқлаш бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижалари шуни кўрсатадики, реагентларнинг электрон бериш хоссалари асосий ҳолатига нисбатан 2,69-4,1 бирликларга ошади, қўзғатилган-иммобилланган ҳолатида эса, қўзғатилган ҳолатга нисбатан 0,74-1,5 бирликларга ошади (4-жадвалга қаранг).

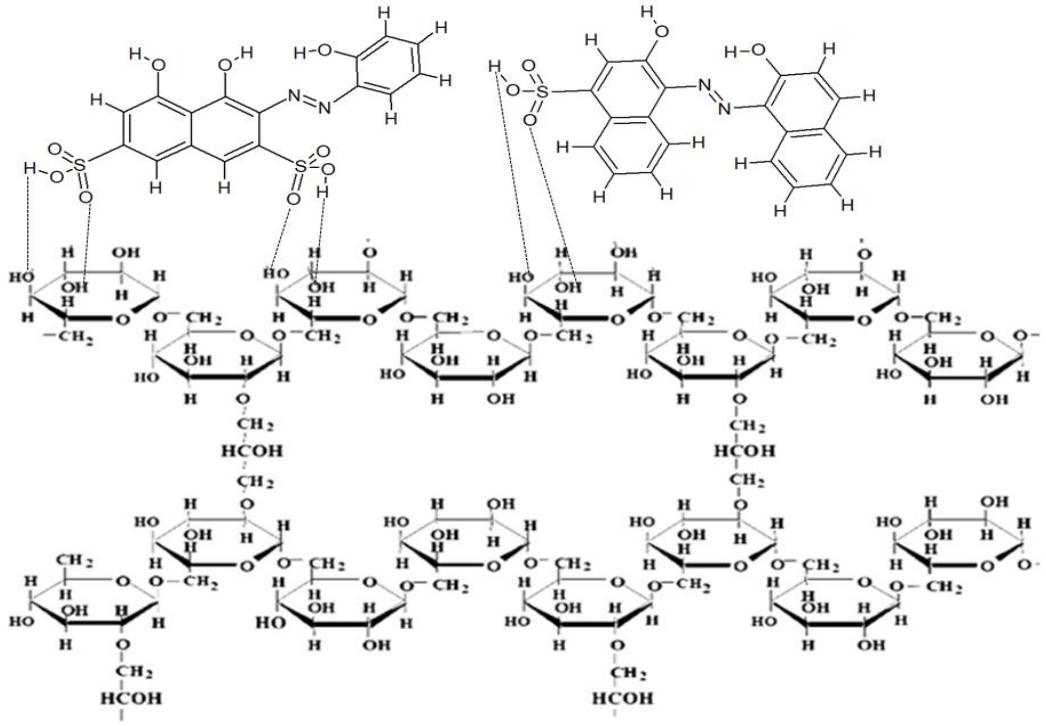
Бу факт шундан далолат берадики, органик реагентларни иммобиллаш жараёнида, фотоқўзғалиш жараёнига ўхшаш, люминофор молекуласида электрон зичлигининг қайта тақсимланиши содир бўлади, бу эса реагент ва ташувчиларнинг қутбли гуруҳлари ўртасида кимёвий (водород ва бошқалар) боғлар ҳосил бўлишини тасдиқлайди.

Шундай қилиб, реагентлар молекулаларига иммобиллаш ва қўзғатиш жараёнлари уларнинг протолитик хусусиятларининг ўзгаришига катта ҳисса қўшади, бу иммобилланган реагентлар билан алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийнинг люминесцент комплекслари ҳосил бўлишининг кислоталилигини сезиларли даражада аниқлайди.

Турли ташувчиларда органик реагентларни имобилланиши механизмини аниқлаш учун квант-кимёвий ҳисоблаш, ИҚ- спектроскопик ва спектрал-люминесцент тадқиқотлар маълумотлари ишлатилган. ИҚ- спектроскопик анализ натижалари реагент ва матрицаларнинг характерли гуруҳларини аниқлашга имкон берди. Тадқиқот ўрганилган реагентлар орасидан амалиётда энг кўп қўлланиладиган – оксиазобирикмалар мисолида олиб борилди. Дастлабки реагентларнинг ИҚ-спектрларида ва иммобилланган реагентлар ИҚ-спектрларида OH, N=N, C=O гуруҳларнинг тегишли тебраниш частоталари топилган. Шуни таъкидлаш керакки, иммобилланган реагентларнинг SO_3H, OH гуруҳларининг валент тебраниш соҳасида, эритмадаги реагентларнинг тебраниш соҳаси билан фарқи намоён бўлади. SO_3H гуруҳининг диапазони 39-45 $см^{-1}$ га силжийди. Иммобилланган ҳолатда OH гуруҳининг валент тебраниш соҳасига тегишли диапазони кенгроқ бўлади ва 100-120 $см^{-1}$ га силжийди. Олинган маълумотлар, ташувчининг гидроксил гуруҳлари ва оксиазобирикмаларни сульфогуруҳлари орасида кўплаб молекулалараро водород боғлар шаклланишидан далолат беради.

Эритмадаги реагентлар билан таққослаганда иммобилланган бирикмаларнинг спектрал-люминесцент тавсифларининг ўзгармаслиги, айниқса, реагентларни иммобилланиши пайтида протолитик хоссаларида аниқланган ўзгаришларни ҳисобга олган ҳолда, водород боғлари ҳосил бўлиши ҳақидаги тахминни тасдиқлайди.

Квант-кимёвий ҳисоблар, ИҚ-, люминесцент спектроскопия усулларининг натижалари ташувчининг гидроксил гуруҳлари ва реагентнинг сульфогуруҳлари орасидаги водород боғлари туфайли полидекстран ташувчига иммобилланиши мумкин бўлган механизмини таклиф қилиш имконини берди (4-расмни қаранг).



4-расм. *ChemSketch дастури ёрдамида оксиазобирикмаларни полидекстран ташувчиларга иммобилланишининг мумкин бўлган механизми*

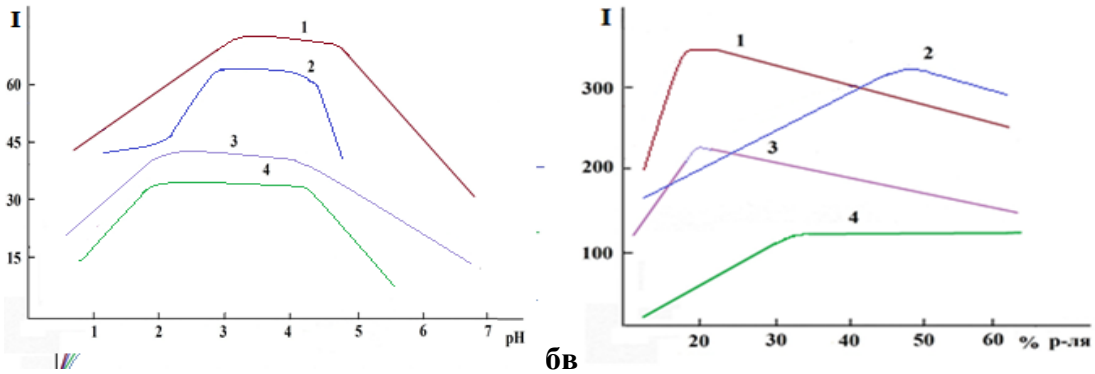
Шундай қилиб, олиб борилган тадқиқотлар натижалари шуни кўрсатдики, органик реагентларни иммобилаш иммоблилланган реагаентларнинг комплекс ҳосил қилиш реакцияларининг метрологик хусусиятларини эритмадаги аналогик реакцияларга нисбатан яхшилаш учун қўлланилиши мумкин.

Диссертация ишининг бешинчи боби **«Ўрганилаётган ионлар билан иммобилланган оксиазобирикмалар, гидроксиантрохинонлар ва полиоксифлавонларнинг комплексларини спектрал-люминесцент ўрганиш»** деб номланган. Иммобилланган реагентларнинг қўзғалган ҳолатда кислота-асосли хоссаларининг ўзгариши, молекулаларнинг қаттиқлигининг ўзгариши, фазовий омиллар қўзғатилган иммобилланган ҳолатда реагентларнинг хелат ҳосил қилишнинг ўзига хослигини аниқлайди.

Комплекс ҳосил бўлиши ИҚ-спектроскопия, спектрал-люминесцент ва бошқа усуллар билан ўрганилган. Амалга оширилган тадқиқотлар натижасида металл ионларининг иммобланган ҳолатдаги реагентлар билан люминесцент комплекс ҳосил қилишнинг асосий спектрал-люминесцент, кимёвий-аналитик хусусиятлари аниқланган (5-расм, 5-жадвалларга қаранг).

Алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торий ионларининг иммобилланган ва эритмадаги реагентлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг спектрал-люминесцент хусусиятларининг таҳлили натижасида комплексларни люминесценция интенсивлигининг ошиши, шунингдек, иммобилланган реагентларга нисбатан комплекс бирикмаларнинг ютилиш ва люминесценциянинг спектрал хусусиятларининг ўзгариши кузатилган, бу реагент қаттиқ фазага қотирилиши ҳисобига реагент

молекуласининг қаттиқлиги ошиши ва электрон тузилишида ўзгаришларига олиб келади ва шунинг ҳисобига комплекс ҳосил бўлиши флуорофор молекуласининг функционал-аналитик ядросини сезиларли ўзгариши билан бирга вужудга келади деган хулосага келишга асос беради. Бу эритмадаги комплексларга нисбатан иммобилланган реагентларнинг комплекс бирикмаларининг квант чиқишини ошиши билан тасдиқланади. Таклиф қилинган янги аналитик тизимлар ёрдамида металларни аниқлаш чегарасининг пасайиши шу билан боғлиқ.



бв

5-расм. *Комплекс флуоресценциясининг турли факторларга боғлиқлиги: а) муҳит pH га; б) эритувчини миқдоридан*
1 – Al-$R_{3имм}$; 2 – Al-$R_{1имм}$; 3 – Al-$R_{4имм}$; 4 – Al-$R_{7имм}$

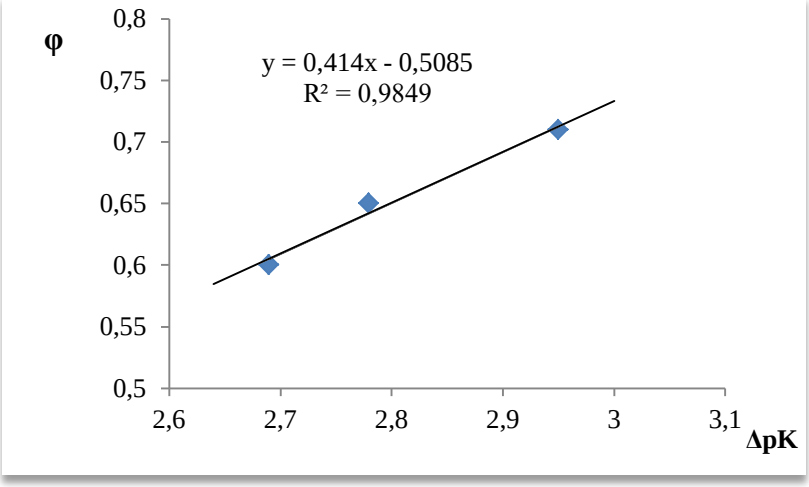
Комплекс бирикмаларининг спектрал-люминесцент хусусиятларини ўрганиш, ўрганилаётган металларнинг эритмада ва иммобилланган ҳолатдаги реагентлар билан комплекс ҳосил қилишнинг оптимал шароитларини аниқлаш эритмадаги ва иммоблилланган органик люминофорлар қўлланилиши билан люминесцент комплексларнинг ҳосил бўлишининг аналитик параметрларини таққослашга имкон беради. Натижалар 5-жадвалларда келтирилган.

Ўрганилаётган металлар эритмадаги ва иммобилланган реагентлар билан комплекс ҳосил қилишнинг оптимал кислоталилик қийматларини солиштириш оптимал pH қиймати иммобилланган реагентлар учун кислотали ҳудудга 1-3 бирликка силжишини кўрсатди. Бу иммобиллаш шароитларида комплекс ҳосил қилувчиларнинг электрондонор хусусиятларини кучайиши билан боғлиқдир. Шуни таъкидлаш керакки, реагентларнинг иммобилланиши натижасида органик фазанинг улуши 2-4 баробар камайган. Флуоресценциянинг ривожланиши вақти барча комплекслар учун 2-10 баробар қисқарди, экспресслиги ошди (5, 6-жадвалларга қаранг).

Ўрганилаётган металлар эритмадаги ва иммобилланган реагентлар билан комплекс ҳосил қилишининг спектрал-люминесцент хусусиятларини солиштириш шуни кўрсатдики, иммобилланган реагентлар билан барча комплекслар учун квант чиқиши ошган, бу иммобилланган органик реагентлар молекуласини структурасининг қаттиқлиги ошганлиги билан боғлиқ.

Ўтказилган корреляцион таҳлил натижасида комплексларнинг қўзғалган ҳолатидаги лиганд марказининг акцепторлик хоссалари ΔрК, lgβ ва спектрал-люминесцент хусусиятлари (φ) орасида боғлик аниқланди.

Ўрганилган металлар ва органик реагентлар комплексларининг люминесценциясини квант чиқиши (φ) қийматининг ошиши ΔрК га боғлиқлиги қатори келтирилган: R_1-Al < R_4-Al < R_3-Al; R_1-Be < R_2-Be; R_2-Zn < R_5-Zn; R_2-Pb < R_5-Pb; $R_{4имм}$-Al < $R_{3имм}$-Al; $R_{1имм}$-Be < $R_{2имм}$-Be; $R_{5имм}$-Zn < $R_{2имм}$-Zn; $R_{5имм}$-Pb < $R_{2имм}$-Pb. φ ни келтирилган қийматлари Δ рК билан қониқарли корреляцияда (R^2=0,98), бу уларнинг тўғрилигини тасдиқлайди (6-расмга қаранг).

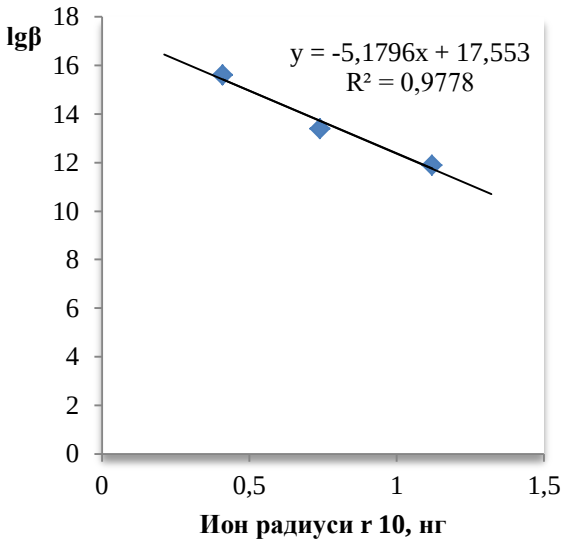


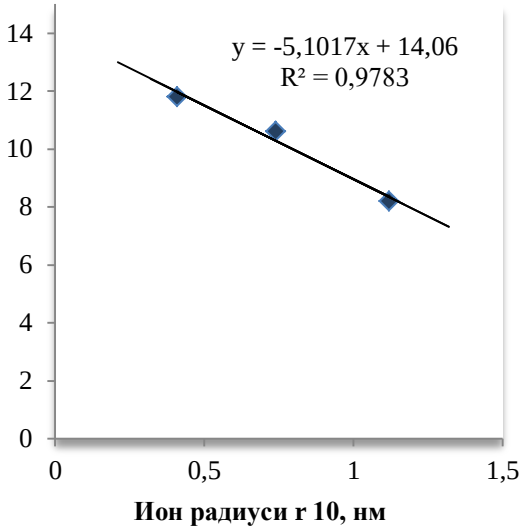
6-расм. *R_1-Al < R_4-Al < R_3-Al қатордаги комплексларнинг φ қийматлари ва Δ рК орасидаги корреляция боғлиқлиги*

Квант чиқиши турли синфларга мансуб бирикмалар туркумидаги акцепторлик хоссаларининг ўзгариши билан симбатик равишда ошади, бу кимёвий боғлар мустаҳкамлиги ошиши билан ёруғликсиз ўтишларнинг камайиши ҳақидаги таниқли қоидага мос келади. Яъни, қўзғалган ҳолатдаги комплексларнинг барқарорлиги ва функционал-аналитик гуруҳларининг акцептор хусусиятлари ошиши билан комплекслар люминесценциясининг квант чиқиши ортади.

Ўтказилган корреляцион таҳлил натижасида комплексларнинг lgβ ва спектрал-люминесцент хусусиятлари (φ) орасида боғлик аниқланди.

Ўрганилган металл ионлари ва органик реагентларнинг комплексларининг люминесценциясини квант чиқиши (φ) қийматининг ошиши комплексларнинг lgβ ошишига боғлиқлиги қатори келтирилган: R_1-Be < R_1-Al; R_2-Pb < R_2-Zn < R_2-Be; R_8-Th < R_8-W; R_7-Be < R_7-Al; $R_{1имм}$-Be < $R_{1имм}$-Al; $R_{2имм}$-Pb < $R_{2имм}$-Zn<$R_{2имм}$-Be; $R_{8имм}$-Th < $R_{8имм}$-W; $R_{7имм}$-Be < $R_{7имм}$-Al. $R_{7имм}$-Be < $R_{7имм}$-Al. β ни келтирилган қийматлари ион радиуси билан қониқарли корреляцияда (R^2=0,97), бу уларнинг тўғрилигини тасдиқлайди (7-расмга қаранг).





а **б**

7-расм. *R_2-Pb < R_2-Zn < R_2-Be қатордаги эритмадаги (а) ва иммобилланган ҳолатдаги(б) комплексларининг β қийматлари ион радиуси билан корреляцион боғлиқлиги*

Люминесцент анализда аналитик шаклларнинг баҳоланиши люминофорларнинг комплекс ҳосил қилувчи гуруҳларнинг донор-акцептор ҳусусиятларининг фотоиндукцион ўзгариши билан белгиланади, бу қўзғалган ҳолатда электрон зичликнинг қайта тақсимланиши, металл ионлари билан кимёвий боғлар ҳосил қиладиган атомларнинг зарядларининг ўзгаришини акс эттиради. Табиийки, фотоиндукцияланган ўзгаришларнинг қиймати қанчалик катта бўлса, қўзғалган ҳолатдаги комплексларда ҳосил бўлган металл-хелатт боғларининг мустаҳкамлигидаги фарқ шунчалик катта бўлади. Юқоридаги маълумотларни ҳисобга олган ҳолда, шуни хулоса қилиш мумкинки қўзғатиш таъсири қаттиқ матрицадаги қўзғалган ҳолатдаги оксиазобирикма, полиоксифлавон ва гидроксиантрахинонларнинг кимёвий-аналитик параметрларини сезиларли яхшиланишига олиб келади.

Диссертация ишининг олтинчи боби **«Ўрганилаётган металларни аниқлашнинг сорбцион-люминесцент усуллари»** деб номланган.

Ўрганилган комплекс ҳосил қилиш реакциялари асосида эритмадаги ва иммобилланган реагентлар ёрдамида ўрганилган металларни миқдорий аниқлаш усуллари ишлаб чиқилган. Ўрганилган металларни аниқлашнинг метрологик параметрлари аниқланди. Математик статистика методида аниқлаш усулларнинг тўғрилиги баҳоланди.

Ўтказилган тадқиқотлар натижалари ўрганилаётган металларни аниқлашнинг метрологик параметрларини солиштиришга имкон берди. Иммобилланган органик реагентлар қўлланилганда ўрганилаётган металл ионларини аниқлаш чегараси эритмага нисбатан бериллий учун 5-13 марта; алюминий учун 10-50 марта; қўрғошин учун 8-10 марта, рух учун 16-41 марта; торий учун - 4 марта; вольфрам учун - 80 марта пасайиши кўрсатилди.

5-жадвал.

Алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийларнинг эритмадаги ва иммобилланган ҳолатдаги ўрганилаётган реагентлар билан аниқлаш усулларининг параметрларини таққослаш

Компекс	$\lambda_{қўзғ.}$, нм		$\lambda_{фл.}$, нм		pH		Органик фазанинг ҳажми %		Аниқлаш чегараси, нг		Флуоресценция-нинг ривожланиш вақти, дақ.	
	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_1-Be	388	420	453	490	9,0-11,0	7,5-10,0	40	15	7,0	0,7	20	10
R_2-Be	440	465	530	530	5,5-7,5	3,5-7,0	60	-	8,0	0,6	10	-
R_7-Be	466	554	582	620	4,0-4,5	5,0-8,0	33	32	100	20	20	5
R_1-Al	480	510	553	555	4,0-4,6	3,0-4,0	50	50	1500	40	15	10
R_7-Al	450	460	530	525	4,5-5,5	2,0-4,0	57	28,6	140	14	20	10
R_3-Al	490	495	545	525	5,0-7,5	2,0-4,0	30	15	10	2	8	5
R_4-Al	490	480	550	515	5,5-7,5	3,0-5,0	20	15	4	0,1	40	15
R_2-Pb	460	465	520	520	5,5-6,5	3,5-5,0	28,5	14,2	7	0,7	10	5
R_5-Pb	480	490	540	520	4,0-4,5	3,0-4,0	57,1	28,5	28	2,8	20	10
R_2-Zn	440	460	530	525	5,5-7,5	3,0-5,5	20	15	12,0	1,6	20	5
R_6-Zn	490	490	530	515	4,5-8,0	3,5-6,5	40	10	487	26	15	10
R_8-W	436	436	520	535	5,5	1M HCl	40	-	20	0,1	20	-
R_8-Th	430	430	510	540	2-5,5	0,1M HCl	40	-	4	1	20	-

Оксиазобирикмалар, полиоксифлавонлар ва гидроксиантрахинонларнинг металлар ионлари билан реакцияларининг селективлигига иммобиллашнинг ижобий таъсири кўрсатилди. Айниқса, ўрганилаётган металларни люминесценциясини сўндирувчи элементларнинг 500-1000 баробар миқдори мавжудлигида аниқлаш имконияти, йўлдош элементларга нисбатан аниқлашнинг селективлигини сезиларли даражада яхшилаш имкониятини алоҳида таъкидлаш лозим.

Усулларнинг метрологик параметрларини таққослаш натижалари иммобиллашнинг афзалликларини кўрсатди: органик реагентларни иммобиллашда сезгирликнинг ошиши ва селективликнинг яхшиланиши.

Ишлаб чиқилган сорбцион-люминесцент усулларнинг рақобатбардошлигини баҳолаш шуни кўрсатдики, ишлаб чиқилган метрологик хусусиятлар (аниқлик, такрорувчанлик, селективлик, аниқланаётган миқдорнинг қуйи чегараси, аниқлаш чегараси, экспресслик ва бошқалар) бўйича уларни аниқлаш учун маълум бўлган ва кенг қўлланиладиган аналитик усуллардан ҳеч қандай тарзда паст эмас ва шу билан бирга олинган натижалар яхши ишончлилиги билан ажралиб туради. Бу ўрганилаётган металларни аниқлашнинг ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усулларининг юқори рақобатбардошлигидан далолат беради.

Диссертация ишининг **«Турли оъектлар анализида алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни аниқлашнинг сорбцион-люминесцент усулларини аналитик қўлланилиши» деб номланган** еттинчи боби алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни аниқлашнинг ишлаб чиқилган усулларини атроф-муҳит объектларида ва озиқ-овқат маҳсулотларида қўллаш натижалари бўйича маълумотларни ўз ичига олади.

Алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийни миқдорий сорбцион-флуориметрик аниқлашнинг ишлаб чиқилган усуллари атроф-муҳит объектлари ва озиқ-овқат маҳсулотларини анализида қўлланилди.

Ўтказилган тадқиқот натижалари 6, 7-жадвалларда кўрсатилган. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, атроф-муҳит объектлари ва озиқ-овқат маҳсулотларидан металларни аниқлашда нисбий стандарт четланиш 0,24 дан ошмайди, бу эса ишлаб чиқилган сорбцион-люминесцент усулларнинг аниқлиги ва қайта такрорланувчанлиги юқорилигини кўрсатади.

Иммобилланган реагентлардан фойдланилган ҳолда тавсия этилган сорбцион-люминесцент усуллар аналогик люминесцент усуллардан пастроқ аниқлаш чегараси, шунингдек, ўрганилаётган намуналардаги йўлдош элементларга нисбатан юқори селективлик билан фарқланади.

6-жадвал.

Ишлаб чиқариш зоналарининг табиий ва оқава сувларида бериллийни иммобилланган реагентлар ёрдамида аниқлаш натижалари

n = 5 P = 0,95 Vум. = 100 см^3

Анализ қилинган намуна	Система	Градуировка графиги бўйича топилган металл (x+Δx), г/кг	Sr	Назорат усули** бўйича топилган металл x, г/кг
Минерал сув				
1-намуна	Be-R*$_1$	(2,33+0,11) ×10^{-7}	0,04	2,15×10^{-7}
	Be-R*$_2$	(2,36+0,16) ×10^{-7}	0,06	
2-намуна	Be-R*$_1$	(0,87+0,20) ×10^{-7}	0,12	0,79×10^{-7}
	Be-R*$_2$	(0,84+0,08) ×10^{-7}	0,03	
Оқава сув				
Олмалиқ ишлаб чиқариш зонаси				
1-намуна	Be-R*$_1$	(1,98+0,05) ×10^{-6}	0,02	2,07×10^{-6}
2-намуна	Be-R*$_2$	(0,45+0,14) ×10^{-6}	0,05	0,39×10^{-6}
Зарафшон ишлаб чиқариш зонаси				
1-намуна	Be-R*$_1$	(1,76+0,20) ×10^{-6}	0,07	1,68×10^{-6}
2-намуна	Be-R*$_2$	(0,38+0,11) ×10^{-6}	0,04	0,47×10^{-6}

R - иммобилланган реагент*

*** - морин билан люминесцент усул*

7-жадвал.

Ишлаб чиқариш зоналарининг оқава сувларида алюминийни иммобилланган реагентлар ёрдамида аниқлаш натижалари

n = 5 P = 0,95 Vум. = 300 мл

Анализ қилинган намуна	Система	Градуировка графиги бўйича топилган металл (x+Δx), г/кг	Sr	Назорат усули** бўйича топилган металл x, г/кг
Зарафшон ишлаб чиқариш зонаси 1-намуна	Al-R*$_1$	(7,68+0,22) ×10^{-4}	0,08	7,12×10^{-4}
	Al-R*$_7$	(6,93+0,07) ×10^{-4}	0,1	
2-намуна	Al-R*$_1$	(4,65+0,06) ×10^{-4}	0,05	4,58×10^{-4}
	Al-R*$_7$	(4,43+0,14) ×10^{-4}	0,12	
Ўрта-Чирчиқ ишлаб чиқариш зонаси 1- намуна	Al-R*$_1$	(1,20+0,10) ×10^{-3}	0,13	1,08×10^{-3}
	Al-R*$_7$	(1,32+0,09) ×10^{-3}	0,09	
2-намуна	Al-R*$_1$	(1,38+0,08) ×10^{-4}	0,12	1,32×10^{-4}
	Al-R*$_7$	(1,44+0,06) ×10^{-4}	0,04	

*R * - иммобилланган реагент*

*** - эриохромцианин R билан спектрофотометрик усул **

Шундай қилиб, олиб борилган тадқиқотлар ташувчиларга органик реагентларни иммобиллаш усулини қўллаш бир қатор оксиазобирикалар, полиоксифлавонлар ва гидроксиантрахинонларнинг ва уларнинг алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торий ионлари билан реакцияларини кимёвий-аналитик параметрларини яхшиланиши тасдиқланди; реагентлар ва уларнинг комплексларининг кислотали-асосли хоссаларининг яхшиланишининг қонунийлигини ва ўзига хослигини аниқлашга имкон берди; алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торий ионларини аниқлашнинг сорбцион-люминесцент усулларини ишлаб чиқиш учун ноорганик анализда улардан рационал ва самарали фойдаланиш имкониятларини асослади.

ХУЛОСА

1. Алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торий ионлари билан оксиазобирикмалар, гидроксиантрахинонлар ва полиоксифлавонларнинг комплекс ҳосил қилишнинг янги қаттиқ фазали люминесцент реакциялари таклиф қилинди.

2. Кальконкарбон кислотани Amberlit XAD-2 га, эриохром қизил В ни Molselect 72 G-15 га, эриохром кулранг SGL ни Molselect 72 G-25 га, эриохром кўк SE ни Molselect 72 G-10 га, эриохром кўк-қора R ни Sephadex G-25 га, эриохром кўк-қора В ни Molselect 72 G-50 га, кармин кислотани Floresil га, моринни Sephadex G 15-120 га иммобиланишининг шароитлари оптималлаштирилди ва оксиазобирикмаларни сульфогуруҳлари ва ташувчининг гидроксил гуруҳлари орасидаги водород боғлари туфайли полидекстран ташувчиларга иммобилланишнинг мумкин бўлган механизми таклиф қилинди.

3. Турли синфлар органик бирикмаларининг эритмада ва иммобилланган оксиазобирикмалар, полиоксифлавонлар ва гидроксиантрахинонлар мисолида кимёвий-аналитик хусусиятларига электрон қўзғалишнинг таъсирининг қонуниятлари, уларнинг молекуляр ва ион шаклларининг асосий, қўзғатилган ҳолатида сезиларли фарқи аниқланди.

4. Эритмада ва иммобилланган ҳолатда люминесцент комплекслар ҳосил бўлишининг фотопротолитик реакцияларининг асосий спектрал-люминесцент ва кимёвий-аналитик хусусиятлари аниқланди ҳамда люминесцент, ИҚ-спектроскопия ва квант-кимёвий ҳисоблар маълумотлари асосида уларнинг ҳосил бўлиш механизми таклиф қилинди ҳамда иммобилланган реагентларнинг донор-акцептор гуруҳларини фотоиндукцияланган ўзгаришлари асосий ҳолатга нисбатан 2,69-4,1 бирликни, қўзғалган ҳолатга нисбатан 0,74-1,5 бирликни ташкил қилиши исботланди.

5. Янги люминесцент реагентлар сифатида алюминийни аниқлаш учун – кальконкарбон ва кармин кислоталари, эриохром кулранг SGL; бериллий

учун – кальконкарбон ва кармин кислоталари, эриохром қизил В; қўрғошин учун – эриохром қизил В ва эриохром кўк-қора R; рух учун – эриохром эриохром кўк-қора Влар тавсия қилинди.

6. Комплексларнинг қўзғалган ҳолатидаги хусусиятлари (лиганд марказининг акцепторлик хоссалари ΔрК, lgβ) ва спектрал-люминесцент хусусиятлари (φ) орасида корреляцион боғлиқлик аниқланди: люминесценциянинг квант чиқиши қўзғалган ҳолатдаги комплексларнинг функционал-аналиик гуруҳларининг акцепторлик хоссалари ва барқарорлиги ошиши билан ортади. Ўрганилган металлар ва органик реагентларнинг комплексларининг люминесценциясини квант чиқиши қийматининг ошиши ΔрК га боғлиқлиги қатори: R_1-Al<R_4-Al<R_3-Al; R_1-Be<R_2-Be; R_2-Zn< R_5-Zn; R_2-Pb<R_5-Pb; $R_{4имм}$-Al<$R_{3имм}$-Al; $R_{1имм}$-Be<$R_{2имм}$-Be; $R_{5имм}$-Zn<$R_{2имм}$-Zn; $R_{5имм}$-Pb<$R_{2имм}$-Pb, ҳамда ўрганилган металлар ва органик реагентларнинг комплексларининг люминесценциясини квант чиқиши қийматининг ошиши комплексларнинг барқарорлиги ошишига боғлиқлиги қатори аниқланди: R_1-Be<R_1-Al; R_2-Pb<R_2-Zn<R_2-Be; R_8-Th<R_8-W; R_7-Be< R_7-Al; $R_{1имм}$-Be<$R_{1имм}$-Al; $R_{2имм}$-Pb<$R_{2имм}$-Zn<$R_{2имм}$-Be; $R_{8имм}$-Th<$R_{8имм}$-W; $R_{7имм}$-Be<$R_{7имм}$-Al. Комплексларниг келтирилган барқарорлик константаларининг қийматлари металларнинг ион радиуси билан қониқарли корреляцияда (R^2 = 0,97), бу билан уларнинг тўғрилигини исботлади.

7. Алюминий, бериллий, қўрғошин, рух, вольфрам ва торийларни атроф-муҳит объектлари ва озиқ-овқатларда аниқлашнинг юқори сезгир ва селектив сорбцион-люминесцент усуллари таклиф қилинди. Иммобилланган органик реагентлар қўлланилганда эритмага нисбатан аниқлаш чегараси бериллий учун 5-13 марта; алюминий учун 10-50 марта; қўрғошин учун 8-10 марта, рух учун 16-41 марта; торий учун 4 марта; вольфрам учун 80 марта пасайганлиги аниқланди.

8. Ишлаб чиқилган алюминий, бериллий, қўрғошин, вольфрам ионларини аниқлашнинг сорбцион-люминесцент услублари ЎзР Фавқулодда вазиятлар вазирлигининг Ёнғин хавфсизлили ва фавқулодда вазиятлар муаммолари бўйича илмий-тадқиқот институти, ЎзР Ички ишлар вазирлигининг Бош эксперт-криминалистик Марказининг Портлаш техника экспертиза бўлими, «Навоиазот» АЖ, «Муборак газни қайта ишлаш заводи» АЖ лабораторияларида синовдан ўтказилди ва амалиётда қўлланилди.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

УСМАНОВА ХИЛОЛА УМАТАЛИЕВНА

РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

02.00.02 - Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSC)**

Ташкент - 2021

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.4.DSc/K115.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана и Университете Общественной безопасности Республики Узбекистан.

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

Научный консультант **Сманова Зулайхо Асаналиевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Абдурахманов Эргашбой**
доктор химических наук, профессор

Шабилалов Азатжан Ахматович
доктор химических наук, профессор

Яхшиева Зухра Зиятовна
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической химии**

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; 277-12-24; факс: (+99871) 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №_____. (Адрес: 100174, Ташкент, Университетская 4. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: nauka@nuu.uz. Административное здание НУУ, 2-этаж, 4-каб. Тел.: (+99871) 236-46-55; факс: (+99871) 246-02-24).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 года.
(протокол рассылки №_____от _____2021 года).

Х. Ш. Шарипов
Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

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

Н. Х. Кутлимуротова
Председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире значительно возрастает уровень интенсификации производства, что приводит к увеличению концентрации тяжелых и токсичных металлов в объектах окружающей среды. Чрезвычайно широкий спектр токсического воздействия тяжелых и токсичных металлов на человека, а также низкие значения их ПДК требуют надежного контроля состояния окружающей среды. В связи с увеличением требований к метрологическим и аналитическим характеристикам разрабатываемых методов определения тяжелых и токсиччных металлов, создание новых высокочувствительных, селективных и эффективных методов контроля за содержанием экотоксикантов в объектах окружающей среды имеет важное практическое значение.

В мире ведущими учеными проводятся научные исследования по развитию и созданию селективных, чувствительных, экспрессных методов, в том числе, твердофазно-люминесцентных методов с применением иммоблизованных органических реагентов для определения тяжелых и токсичных металлов. Данное направление является весьма перспективным, так как методы с применением иммобилизованных регентов имеют ряд достоинств, важнейшее из которых – возможность сочетания концентрирования с определением непосредственно с поверхности иммобилизованного реагента, что упрощает анализ и повышает его экспрессность. В этом аспекте, изучение закономерностей влияния процесса иммобилизации на аналитические свойства реагентов имеет важное теоретическое значение для развития данного направления.

В нашей стране в целях развития химической промышленности уделяется особое внимание созданию новых методов контроля за содержанием тяжелых токсичных металлов, в том числе алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория, отвечающих современным требованиям. На основе реализуемых программных мероприятий в этом направлении достигнут значительный прогресс, ведется большая работа по контролю 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 алюминий, бериллий, цинк, свинец, вольфрам и торий 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 Указом Президента Республики

Узбекистан УП № 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», Постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан от 3 июня 2021 года № 343 «О дальнейшем совершенствовании системы оценки уровня загрязнения 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, химическая технология и нанотехнология”.

Обзор международных научных исследований по теме диссертации[1].

Научные исследования по разработке экспрессных, высокоизбирательных сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием иммобилизованных органических реагентов (ИМОР) на различных по природе матрицах интенсивно проводятся в мировых научных центрах, в том числе University of Wisconsin-Green Bay, Madison (США), Institute for Technical and Macromolecular Chemistry, Max-Planck-Institut (Германия), University Ca’Foscari of Venice (Италия), Karnatak University Dharwad (Индия), İstanbul University-Cerrahpaşa (Турция), Benha University (Египет), Baku State University, Ganja State University (Азербайджан), Московском государственном университете, ГЕОХИ им. Вернандского, научно-исследовательском инженерном центре «Кристалл» Сибирского федерального университета и др. (Россия), Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко (Украина), Национальном Университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека (Узбекистан).

Увеличение потребности в селективных и чувстивительных сенсорах стимулирует проведение научных исследований по созданию сенсорных устройств, в том числе оптических, в которых в качестве чувствительных слоев используются иммобилизованные органические реагенты. В результате проведенных исследований в мире получен ряд научных результатов, в том числе: разработан колориметрический сенсор на основе прозрачной полиметакрилатной матрицы, модифицированной дифенилкарбазоном для спектрофотометрического определения Hg (II) в различных объектах (Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия); в качестве реагента для низкотемпературного люминесцентного определения Cu (I), Ag (I), Au (I) и Pt (II) использована иммоблизованная на поверхности кремнезема 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислота (Isfahan

[1] Обзор зарубежных исследований по теме диссертации подготовлен по http://www.scholar.google.com, http://www.sciencedirect.com. и материалам из других источников

University of Technology, Иран); синтезирован хелатообразующий сорбент на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащий фрагменты п-аминобензойной кислоты для сорбционно-фотометрического определения тория (IV) (Бакинский Государственный Университет, Азербайджан); разработан простой, обратимый, колориметрический и водорастворимый флуоресцентный хемосенсор ADA для обнаружения Cu^{2+} (Qilu Technological University, China); в атомно-эмиссионной и флуоресцентной спектроскопии, где в качестве матриц использованы различные грануло- и гелеобразные носители, предел обнаружения снижен на два порядка по сравнению с их растворами (University Ca'Foscari of Venice, Италия); разработаны сорбционно-фотометрические методы для определения токсичных и тяжелых металлов с помощью иммобилизованных арсеназо III, трифенилметановых красителей и пиридина (Национальный Университет Узбекистана, Узбекистан).

В мире проводятся исследования по ряду перспективных направлений с целью создания высокочувствительных химических сенсоров для определения тяжелых и токсичных металлов, в том числе в следующих приоритетных областях: разработка более достоверных, быстрых и экономически выгодных методов определения токсичных и тяжелых металлов; повышение чувствительности, селективности и экспрессности существующих методов; создание чувствительных слоев сенсорных датчиков на основе разработанных методов; разработка высокопроизводительных малогабаритных датчиков, для решения производственных, медицинских, криминалистических и экологических проблем.

Степень изученности проблемы. В настоящее время наиболее разработанными являются оптические, физические и др. методики определения тяжелых и токсичных металлов. Однако, с развитием аналитических технологий поднимаются требования к повышению чувствительности и достоверности определения элементов, что требует использования новых подходов, одним из которых являются твердофазно-люминесцентные методы с применением иммобилизованнх органических реагентов (ИМОР). Научные исследования по разработке экспрессных, высокоизбирательных сорбционно-спектроскопических методов анализа с использованием ИМОР на различных по природе матрицах интенсивно ведутся в мировых научных центрах. Зарубежные ученые Ю.А.Золотов, А.Н.Туранов, М.И.Беклемишев, И.В.Смирнов, Ю.Сасаки, Ю.Суго, С.Сузуки, Т.Н.Шеховцова, О.В.Лундовская, В.П. Дедкова, О.П.Швоева, Хиеронг Джун и Хиросаки Нато работают в направлении создания сорбционно-спектроскопических методов и над созданием химических сенсоров.

Аналитический обзор литературных данных показал, что многие работы (A.S.Mohamad, N.A.Razak, I.Ab Rahman, Jerri Ferd, R.Kelner, A.Messica, M.Markelov, M.Leiner, O.Woefbeis) относятся к области электро-, термохимии и фотометрических методов, где в качестве носителей использованы различные полимерные материалы, силикагели, природные цеолиты, ПЭ пленки, нитрат целлюлозы, поликапроамидная, гелевые мембраны,

модифицированные кремнеземы. Однако, люминесцентным методам определения тяжелых и токичных металлов с использованием ИМОР уделено недостаточно внимания.

В Узбекистане работами над получением химических сенсоров и тест-методов определения элементов занимаются М.А.Насимов, Э.Абдурахманов, З.А.Сманова, Н.Х.Кутлимуротова. На кафедре аналитической химии химического факультета Национального университета Узбекистана по разработке люминесцентных оптических сенсоров начали проводится с 1990-х годов под руководством профессора Л.Е.Зельцер, которая внесла большой вклад своими исследованиями в теорию действия органических люминофоров. Под ее руководством были разработаны люминесцентные методы контроля объектов окружающей среды.

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 №А12-53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях в разработке фотометрических и сорбционно-фотометрических методов определения экотоксикантов в объектах окружающей среды» (2015-2017 гг.), №ФЗ-201908098 «Очистка каолинов от оксидов железа» (2020-2022 гг.).

Целью исследования является разработка экспрессных высокочувствительных, селективных сорбционно-люминесцентных методов определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория в объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных органических реагентов.

Задачи исследования:

определение перспективных для аналитического использования люминесцентных реакций оксиазосоединений и гидроксиантрахинонов с ионами алюминия, бериллия, свинца и цинка; установление спектрально-люминесцентных характеристик, химико-аналитических параметров реакций образования люминесцирующих комплексов оксиазосоединений и гидроксиантрахинонов с ионами алюминия бериллия, свинца и цинка;

улучшение спектрально-люминесцентных, химико-аналитических характеристик и метрологических параметров реакций комплексообразования органических реагентов с исследуемыми металлами методом иммобилизации органических реагентов;

установление закономерностей влияния электронного возбуждения на химико-аналитические характеристики различных классов органических соединений на примере оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидрокси-антрахинонов в растворах и в иммобилизованном состоянии;

установление основных характеристик фотопротолитического равновесия оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов в электронно-возбужденном состоянии в растворе и на твердой поверхности;

разработка высокочувствительных и селективных методов сорбционно-люминесцентного определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория в объектах окружающей среды и пищевых продуктах.

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

Предмет исследований – алюминий, бериллий, свинец, цинк, вольфрам, торий 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. Использованы также методы капиллярного электрофореза, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены в качестве новых твердофазных люминесцентных реагентов: для алюминия кальконкарбоновая и карминовые кислоты, эриохром серый SGL, эриохром синий SE; для определения бериллия: кальконкарбоновая и карминовые кислоты, эриохром красный B; для определения свинца: эриохром красный B, эриохром сине-черный R; для определения цинка: эриохром красный B, эриохром сине-черный B; для определения вольфрама и тория – морин;

впервые найдены оптимальные условия иммобилизации кальконкарбоновой кислоты, эриохром красного B, эриохром серого SGL, эриохром синего SE, эриохром сине-черного R, эриохром сине-черного B, карминовой кислоты и морина на сорбентах различного типа и определено положительное влияние иммобилизации на их аналитические параметры (избирательность и чувствительность), установлен возможный механизм иммобилизации оксиазореагентов на полидекстрановых носителях;

впервые определены основные спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики образования люминесцирующих комплексов исследуемых реагентов с ионами алюминия, бериллия, свинца, цинка как в растворе, так и в иммобилизованном состоянии, а вольфрама и тория в иммобилизованом состоянии;

доказаны закономерности влияния электронного возбуждения на химико-аналитические свойства различных классов органических соединений на примере оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидрокси-антрахинонов в растворах и в иммобилизованном состоянии;

впервые определены основные параметры фотопротолитических реакций иммобилизованных оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов для различных форм реагентов;

найдена корреляционная зависимость между свойствами комплексов в возбужденном состоянии (акцепторными свойствами лигандного центра Δ pK, lgβ) и спектрально-люминесцентными характеристиками (φ);

созданы новые системы реагент-носитель для твердофазно-люминесцентного определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

созданы новые методы анализа, основанные на сорбционно-люминесцентном определении тяжелых и токсичных металлов с использованием иммобилизованных органических реагентов и на их основе предложены методики твердофазно-люминесцентного определения ионов алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория в объектах окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы и др.) и пищевых продуктах;

определен предел обнаружения при применении иммобилизованных органических реагентов снижен для бериллия в 5-13 раз, для алюминия в 10-50 раз, для свинца в 8-10 раз, для цинка в 16-41 раз, для тория в 4 раза, для вольфрама в 80 раз по сравнению с определением в растворе.

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

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в установлении значительного улучшения химико-аналитических параметров оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов в возбужденном состоянии на твердой матрице на основе закономерностей влияния возбуждения и иммобилизации.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке сорбционно-люминесцентных методик с применением новых иммобилизованных реагентов для определения экотоксикантов в объектах окружающей среды (природные, сточные и питьевые воды, почвы и др.) и пищевых продуктах с улучшенными метрологическими и аналитическими характеристиками.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов разработанных методов определения исследуемых металлов иммобилизованными оксиазореагентами, полиоксифлавонами и гидрокси-антрахинонами:

сорбционно-спектроскопические методики определения свинца иммобилизованными реагентами внедрены в научно-исследовательском институте пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций Министерства чрезвычайных ситуаций Республики Узбекистан (Справка Центра научно-технического обеспечения пожарной безопасности Главного управления пожарной безопасности Министерства внутренних дел Республики Узбекистан № 29/11-779 от 12 октября 2017 г.). В результате

разработанные методики позволили с высокой чувствительностью и экспрессностью определять ионы свинца в различных образцах исследования;

методики разделения и обнаружения алюминия, бериллия и вольфрама использованы в практике Центральной лаборатории аналитической химии АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (Справка АО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» №35/GK-01-21 от 20 января 2021 г.). В результате разработанные методики позволили определение и эффективное очищение алюминия, бериллия и вольфрама в составе сточных вод;

сорбционно-флуориметрические методики определения алюминия, иммобилизованными реагентами внедрены в практику химической лаборатории АО «Навоиазот» (Справка АО «Навоиазот» №01-8/5298 от 19 июля 2021 г.). В результате разработанные методики позволили определять ионы алюминия в сточных водах с высокой чувствительностью и экспрессностью;

сорбционно-спектроскопические методы определения алюминия и свинца внедрены в Экспертно-взрывотехническом отделе Главного экспертно-криминалистического Центра Министерства внутренних дел Республики Узбекистан (Справка Главного экспертно-криминалистического Центра Министерства внутренних дел Республики Узбекистан № 21/838 от 18 августа 2021 г.). В результате внедренная методика позволила с высокой чувствительностью и экспрессностью определять следовые количества ионов алюминия и свинца при анализе различных объектов криминалистического исследования;

методы флуоресцентного и сорбционно-флуоресцентного определения токсичных металлов изложены в мультимедийном электронном учебнике «Защита от оружия массового поражения» для военных учебных заведений по направлению военного обучения (Свидетельство о депонировании объектов авторского права Агентства интеллектуальной собственности Республики Узбекистан от 30 сентября 2016 г. № 000261). В результате было достигнуто улучшение содержания занятий, повышение эффективности преподавания при обучении предмета.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования доложены и обсуждены на 29 научно-практической конференции, в том числе 19 международных и 10 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 50 научных работ, в том числе 18 статей, из них 15 в республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, выпущен 1 электронный учебник.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 200 страницах компьютерного текста.[·]

[·] Автор выражают глубокую признательность доктору химических наук, профессору Зельцер Л.Е., которая инициировала подготовку этой работы.

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.

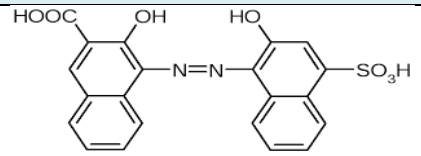
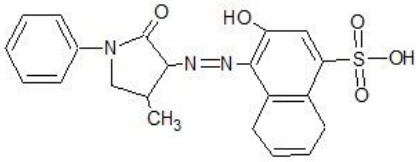
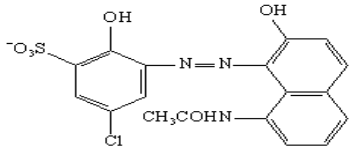
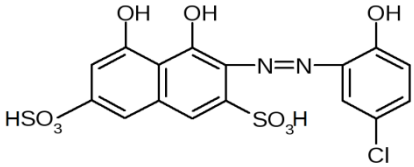
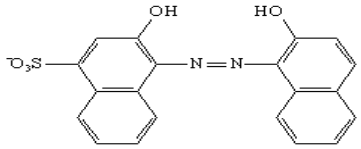
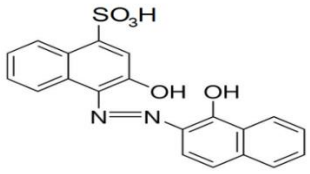
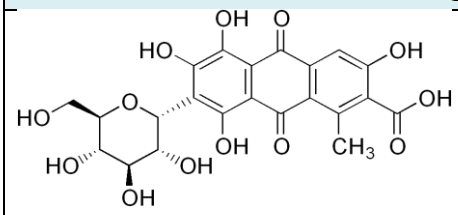
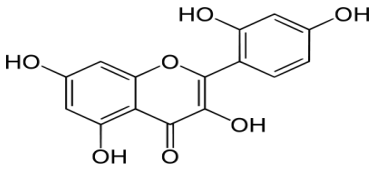
В первой главе диссертационной работы **«Характеристика некоторых тяжелых и токсичных металлов. Аналитические методики их определения** (Обзор литературы)» приведен литературный обзор по областям применения и значения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория, а также приведена критическая оценка современных методов определения токсичных металлов. Обзор литературы включает экстракционно-фотометрические, спектрофотометрические, флуоресцентные, сорбционно-спектроскопические и другие методы анализа, а также аналитические параметры и метрологические особенности, некоторые методы государственного стандарта по обнаружению исследуемых металлов. Показаны проблемы при анализе исследуемых металлов с концентрированием, разделением посторонних ионов в образце, недостаточности методов селективного и чувствительного определения без маскировки мешающих ионов. Рассмотрены работы по применению органических реагентов различных классов соединений, в том числе оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов для определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория. Показана перспективность методов определения исследуемых металлов иммобилизованными реагентами и применения полученных систем в практике аналитической химии. Также систематизированы данные по определению металлов в различных объектах с использованием иммобилизованных реагентов. Анализ приведенных исследований в литературе позволил выбрать цель, задачи и объект исследования.

Во второй главе диссертационной работы, озаглавленной как «**Приборы и материалы, используемые при проведении исследования. Общая методика работы»** перечислены аппаратура и вспомогательные устройства, используемые для изучения спектров люминесценции и поглощения оксиазореагентов, гидроксиантрахинонов, полиоксифлавонов и металло-комплексов, приведен порядок приготовления используемых реагентов.

Описана классификация реагентов, способы приготовления стандартных и рабочих растворов, способы хранения, 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.

Таблица 1.

Структурные формулы и обозначения исследуемых реагентов

Структурная формула	Брутто формула	Номенклатурное название / коммерческое название	Обозначение
Оксиазосоединения			
	$C_{21}H_{14}N_2O_7S$	1-(2-окси-4 сульфо-1-нафтилазо)-2 окси-3 нафтойная кислота/ кальконкарбоновая кислота	R_1
	$C_{20}H_{15}O_5N_4S$	4-(2-окси-4-сульфо-1-нафтилазо)-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5/ эриохром красный В	R_2
	$C_{18}H_{10}ClN_3O_6S$	5-хлор-3-(8-ацетамидо-2 окси-1-нафтилазо) - 2 – оксибензолсульфокислота/ эриохром серый SGL	R_3
	$C_{16}H_{11}ClN_2O_9S_2$	2-(5-хлор-2-оксифенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота/ эриохром синий SE	R_4
	$C_{20}H_{13}N_2O_5S$	1-(2-окси-1-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота/ эриохром сине-черный R	R_5
	$C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$	1-(1-окси-2-нафтилазо)-2-нафтол-4-сульфокислота/ эриохром сине-черный В	R_6
Гидроксиантрахиноны			
	$C_{22}H_{20}O_{13}$	1,3,6-тригидрокси-5-карбокси-3-метил-2-(2,3,4,5-тетрагидрокси) капроил-9,10-антрахинон/ карминовая кислота	R_7
Полиоксифлавоны			
	$C_{15}H_{10}O_7$	3,5,7,2',4'-пентагидрокси-флавон/ морин	R_8

Также настоящая глава посвящена изысканию новых люминесцентных реагентов ряда оксиазосоединений и гидроксиантрахинонов, ранее не применявшихся в практике люминесцентного анализа для определения алюминия, бериллия, свинца и цинка.

Для выполнения поставленной цели были изучены реагенты различных классов и выбраны в качестве объектов исследования: для определения алюминия – кальконкарбоновая и карминовая кислоты, эриохром серый SGL, для определения бериллия – кальконкарбоновая кислота, эриохром красный В, для определения свинца – эриохром красный В и эриохром сине-черный R, для определения цинка – эриохром красный В и эриохром сине-черный В (структурные формулы и обозначения реагентов представлены в таблице 1).

В третьей главе диссертационной работы под названием **«Спектрально-люминесцентное изучение комплексообразования ионов исследуемых металлов с оксиазореагентами и гидроксиантрахинонами»** изложены результаты изучения комплексообразования предложенных реагентов с ионами алюминия, бериллия, свинца и цинка. Комплексообразование изучалось методом ИК- и люминесцентной спектроскопии, спектрофотометрическим и другими методами, а также кванто-химическими расчётами.

В результате проведенных исследований были установлены спектрально-люминесцентные, химико-аналитические характеристики и кислотно-основные свойства реагентов, оптимальные условия комплексообразования флуоресцирующих комплексов (см. рисунок 1, таблицу 5).

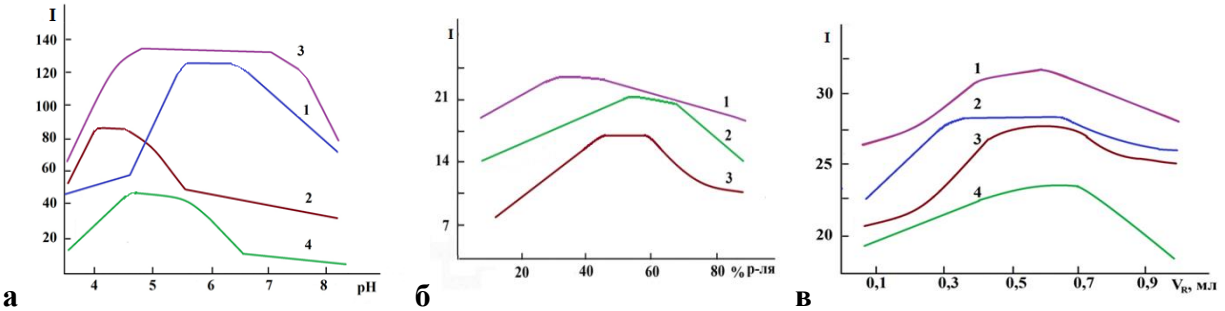


Рис. 1. *Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов от различных факторов: а) от pH среды; б) от присутствия растворителя; в) от концентрации органического реагента*
1 – Al-R_3; 2 – Al-R_{1C}; 3 – Al-R_{1K}; 4 – Al-R_7

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений исследуемых органических реагентов с ионами металлов показало, что наблюдается изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно реагента, а также возрастание интенсивности свечения, что свидетельствует о том, что образование комплексных соединений сопровождается существенной перестройкой основного флуорогена.

Изучение излучательной способности исследуемых реагентов в растворе показало, что все комплексы интенсивно флуоресцируют и могут быть применены в качестве аналитических форм для люминесцентного определения соответствующих элементов.

Для суждения о механизме комплексообразования исследуемых ионов металлов с органическими реагентами были проведены кванто-химические расчеты, использованы результаты ИК-спектроскопического и спектрально-люминесцентного исследований, изучен химизм аналитических реакций,

установлены схемы образования люминесцирующих комплексных соединений. Исследования показали, что соотношение вступающих компонентов в комплексах ионов металлов с реагентами составляет в растворе 1:1, 1:2 или 2:1, а с иммобилизованными реагентами 1:1.

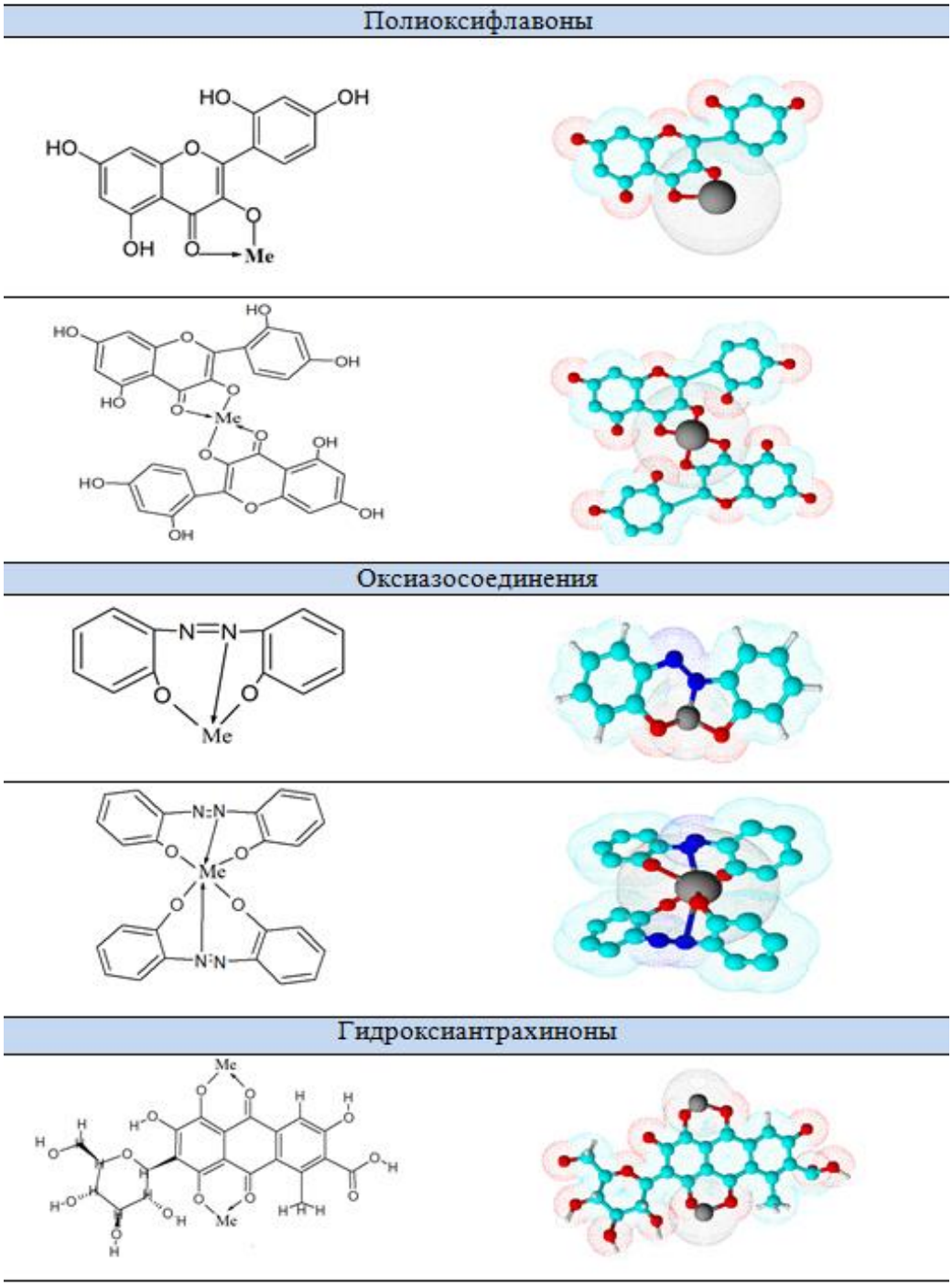


Рис.2. *Схемы-модели и визуализация трехмерных структур люминесцирующих комплексов ионов металлов с полиоксифлавонами, оксиазореагентами и гидроксиантрахинонами с помощью программ ChemSketch и ACD/3Dviewer*

На основании проведенных кванто-химических расчетов по программам Hyper Chem, Chem Sketch и Gaussian, данных ИК- и люминесцентной спектроскопии, а также сопоставления литературных данных установлены основные хелатообразующие группы, участвующие в образовании квазиароматического металл-хелатного цикла.

Установлено, что в образовании квазиароматического металл-хелатного цикла в комплексах: оксиазореагентов с металлами принимает участие – азогруппа, гидроксильные группы; в комплексе полиоксифлавонов с ионами металлов – гидроксильная и карбонильная группы; в комплексе гидроксиантрахинонов с ионами металлов – гидроксильная и карбонильная группы (см. рисунок 2).

Четвертая глава диссертационной работы под названием «**Иммобилизация оксиазосоединений, гидроксиантрахинонов и полиоксифлавонов**» посвящена изучению влияния возбуждения на химико-аналитические характеристики различных классов органических соединений на примере оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов при иммобилизации.

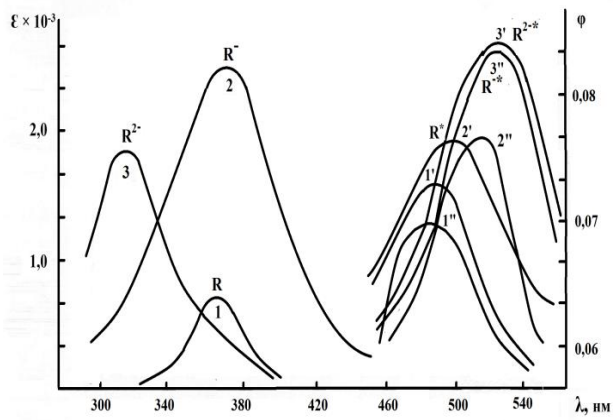
В свете развития твердофазно-люминесцентной спектроскопии методами люминесцентной, ИК-спектроскопии, а также спектрофотометрическим была изучена иммобилизация исследуемых реагентов на сорбентах различного типа. Результаты изучения условий иммобилизации и «нагрузки» носителя реагентом сведены в таблицу 2.

Таблица 2.

Оптимальные условия иммобилизации исследуемых реагентов

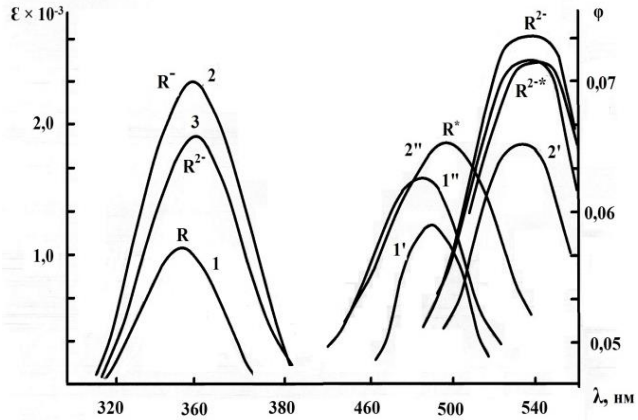
Реагент	**Носитель**	**pH среды**	**Объем буферной смеси, мл**	**«Нагрузка» носителя мкг/гр**	**Время контакта, мин**
Кальконкарбоновая кислота	Amberlit XAD-2	1,0- 3,0	3,00	191,72	10
Эриохром красный B	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5
Карминовая кислота	Floresil	6,5- 7,5	2,00	295,71	5
Морин	Sephadex G 15-120	1 н HCl	2,0	873,72	5
Эриохром сине-черный R	Sephadex G-25	3,0-4,0	3,0	226,38	5
Эриохром серый SGL	Molselect 72 G-25	2,5-3,5	3,0	116,0	5
Эриохром сине-черный B	Molselect 72 G-50	3,5-5,5	3,0	589,5	5
Эриохром синий SE	Molselect 72 G-10	3,0-5,0	3,0	158,7	5

Свойства органических аналитических реагентов определяются как известно, распределением электронной плотности на донорных атомах функционально-аналитических групп. Существенное перераспределение электронной плотности в молекулах иммобилизованных органических реагентов, вызванное фотовозбуждением с одной стороны и процессом иммобилизации с другой, определяет значительное изменение характеристик протолитического равновесия, а, следовательно, реакционной способности при комплексообразовании.



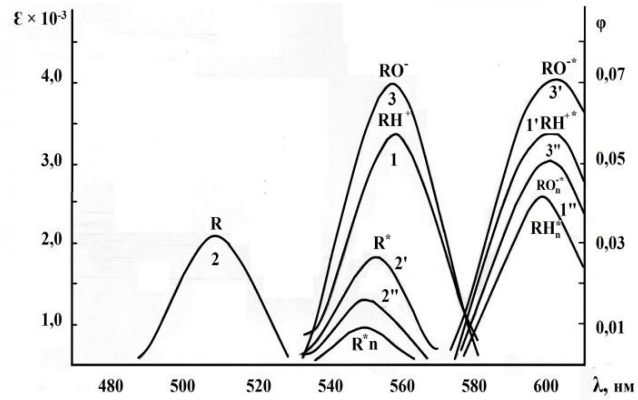
Морин

1 – pH=1,0; 2 – pH=5,0; 3 – pH =8,0;
1′ – pH=3,0; 2′ – pH=4,0; 3′ – pH =7,0;
1″ – pH=2,0; 2″ – pH=3,0; 3″ – pH =7,0



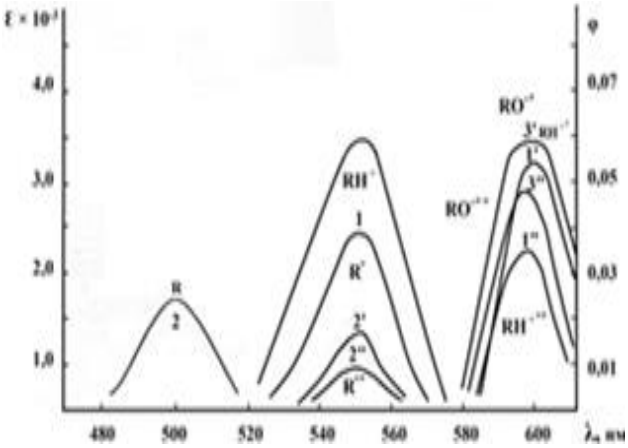
Карминовая кислота

1 – pH =1,0; 2 – pH=2,0; 3 – pH=8,0
1′ – pH=3,0; 2′ – pH=4,0; 3′ – pH=7,0
1″ – pH=2,0; 2″ – pH=3,0; 3″ – pH=7,5



Кальконкарбоновая кислота

1 – pH=0; 1′ – pH=2,0; 1” – pH=2,0;
2 – pH=2,0; 2′ – pH=5,0; 2” – pH=5,0;
3 – pH=3,5; 3′ – pH=5,5; 3″ – pH=4,5



Эриохром сине-черный R

1 – pH=0; 2 – pH=2,0; 3 – pH=8,5
1′ – pH=2,0; 2′ – pH=5,0; 3′ – pH=5,5
1″ – pH=2,0; 2″ – pH=5,0;3″ – pH=4,3

Рис.3. *Спектры поглощения (1-3) и люминесценции в растворе (1′-3′) и в иммобилизованном состоянии (1″-3″) реагентов*

Таблица 3.

Спектрально-люминесцентные характеристики различных форм исследуемых реагентов

Реа-гент	pH			Форма реагента	λ возб, нм	λ фл, нм	
	Основ-ное состоя-ние	Возбуж-денное состоя-ние	Возб. иммобили-зованное состояние			Возбуж-денное состоя-ние	Возб. иммоби-лизован-ное сос-тояние
(R_1)	8,5 2,0	4,5 2,0	5,5 5,0	$RO^-(RO^-)$* R(R)*	560 507	605 545	605 545
(R_5)	5,5 5,0	4,3 2,0	8,5 5,0	$RO^-(RO^-)$* R (R)*	544 503	592 545	592 545
(R_7)	5,0 1,0	4,0 3,0	3,0 2,0	$RO^-(RO^-)$* R(R)*	350 350	520 495	500 495
(R_8)	4,0 3,0	3,0 2,0	5,0 1,0	$RO^-(RO^-)$* R (R)*	370 360	500 490	510 490

Таблица 4.

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

Реа-гент	Определено методом Комаря			Определено методом Ферстера			Определено графическим методом		
	pK	pK*	pK*имм	pK	pK*	pK*имм	pK	pK*	pK*имм
(R_1)	3,98 9,26	2,00 7,96	1,36 7,37	4,02 9,47	2,25 7,82	1,25 7,12	4,03 9,32	2,12 7,70	1,30 7,45
(R_7)	6,36	3,40	2,42	6,40	3,38	2,63	6,45	3,28	2,45
(R_8)	5,32 8,65	3,00 7,20	2,32 7,20	5, 48 8, 82	3,20 7, 12	2,40 7, 25	5,70 9,00	3,50 7,40	2,00 7,30
(R_5)	-0, 98 8,78	2,50 5,84	2,40 4, 67	-0,90 8,70	2,50 5,70	2,50 4,60	-1,20 8,50	2,40 6,00	2,30 4,20

Исследование кислотно-основных свойств исследуемых органических реагентов в растворе и в иммобилизованном состоянии в интервале pH от 0 до 12 показало, что в исследуемом интервале кислотности исследуемые реагенты находятся в виде следующих равновесных форм: молекулярной, однократно-ионизированной, двукратно-ионизированной и протонированной, причем с изменением кислотности существенно различаются спектральные характеристики в основном состоянии, в возбужденном состоянии различие незначительно, а в возбужденном иммобилизованном состоянии практически не различаются (см. рисунок 3 и таблицу 3).

Константы депротонирования функционально-аналитических групп являются важнейшими физико-химическими характеристиками реагентов, определяющими оптимальные условия и селективность их взаимодействия с ионами металлов, устойчивость образующихся комплексов и другие аналитические свойства.

Результаты проведенных исследований по определению констант ионизации исследуемых реагентов свидетельствуют о том, что электронодонорные свойства реагентов увеличиваются на 2,69-4,1 порядка по сравнению с основным, а в возбужденно-иммобилизованном состоянии на 0,74-1,5 порядка по сравнению с возбужденным (см. таблицу 4).

Этот факт свидетельствует о том, что в процессе иммобилизации органических реагентов, как и при фотовозбуждении происходит перераспределение электронной плотности в молекуле люминофора, что подтверждает предложение об образовании химических (водородных и др.) связей между полярными группами реагента и носителя.

Таким образом, процессы иммобилизации и возбуждения молекул реагентов вносят значительный вклад в изменение их протолитических свойств, что существенным образом определяет кислотность образования люминесцирующих комплексов алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория с иммобилизованными реагентами.

Для суждения о механизме иммобилизации органических реагентов на различных носителях были использованы данные кванто-химических расчетов, ИК-спектроскопического и спектрально-люминесцентного исследований. Исследование проведено на примере наиболее используемых в практике органических реагентов из числа нами изученных – оксиазосоединений. Результаты ИК-спектроскопического анализа позволили обнаружить характерные группы реагента и матриц. В ИК-спектрах нативных реагентов и в ИК-спектрах иммобилизованных реагентов обнаружены частоты колебаний соответствующих групп: OH, N=N, C=O. Следует отметить, что в области валентных колебаний SO_3H, OH групп иммобилизованных реагентов проявляется отличие от подобной характеристики реагентов в растворе. Полоса SO_3H группы смещается на 39-45 $см^{-1}$. В иммобилизованном состоянии полоса, относящаяся к валентным колебаниям OH-группы становится шире и смещается на 100-120 $см^{-1}$. Полученные данные указывают на образование многочисленных межмолекулярных водородных связей гидроксильных групп носителя с сульфогруппами оксиазосоединений.

Неизменность спектрально-люминесцентных характеристик иммобилизованных соединений по сравнению с реагентами в растворе подтверждают предположение об образовании водородных связей, особенно принимая во внимание установленные изменения протолитических свойств реагентов при их иммобилизации.

Результаты ИК-, люминесцентной спектроскопии, а также кванто-химических расчетов позволили предложить возможный механизм иммобилизации оксиазореагентов на полидекстрановые носители за счет водородных связей между гидроксильными группами носителя и сульфогруппами реагента (см. рисунок 4).

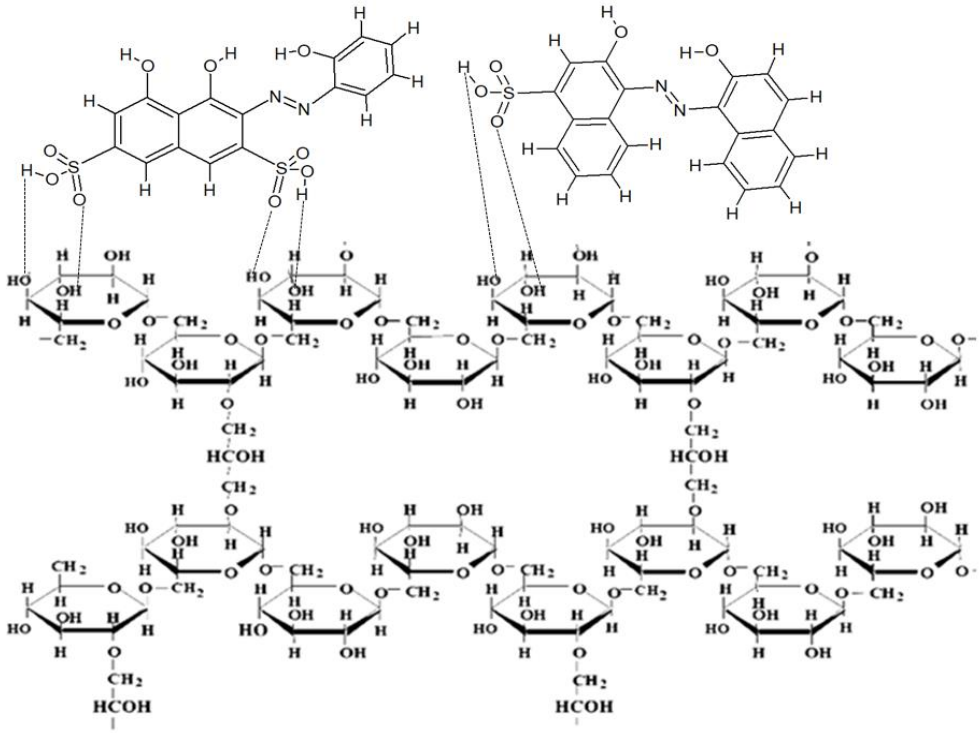


Рис. 4. *Возможный механизм иммобилизации оксиазосоединений на полидекстрановые носители*

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что иммобилизация органических реагентов может быть применена для улучшения метрологических характеристик реакций комплексообразования иммобилизованных органических реагентов по сравнению с аналогичными реакциями в растворах.

Пятая глава диссертационной работы называется «**Спектрально-люминесцентное изучение комплексообразования иммобилизованных оксиазосоединений, гидроксиантрахинонов и полиоксифлавонов с исследуемыми ионами».** Изменение кислотно-основных свойств иммобилизованных реагентов в возбужденном состоянии, изменение жесткости молекул, пространственных факторов обуславливает особенность хелатообразования реагентов в возбужденном иммобилизованном состоянии.

Комплексообразование изучалось ИК-спектроскопическим, спектрально-люминесцентным и другими методами. В результате этих исследований были установлены основные спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики образования люминесцирующих комплексов в иммобилизованном состоянии (см. рисунок 5, таблицу 5).

В результате анализа спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений иммобилизованных оксиазосоединений, гидрокси-антрахинонов и полиоксифлавонов с ионами алюминия, бериллия, свинца, цинка вольфрама и тория, отмечено возрастание интенсивности люминесценции комплексов, а также изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно

иммобилизованных реагентов, что дает основание заключить, что комплексообразование сопровождается значительной перестройкой функционально-аналитического ядра молекулы флуорофора за счет закрепления реагента на твердом носителе, что приводит к увеличению жесткости молекулы реагента и изменениям в электронной структуре молекулы реагента. Это подтверждается увеличением квантового выхода комплексных соединений с иммобилизованным реагентом по сравнению с комплексами в растворе. С этим связано снижение предела обнаружения исследуемых металлов с использованием предлагаемых новых аналитических систем.

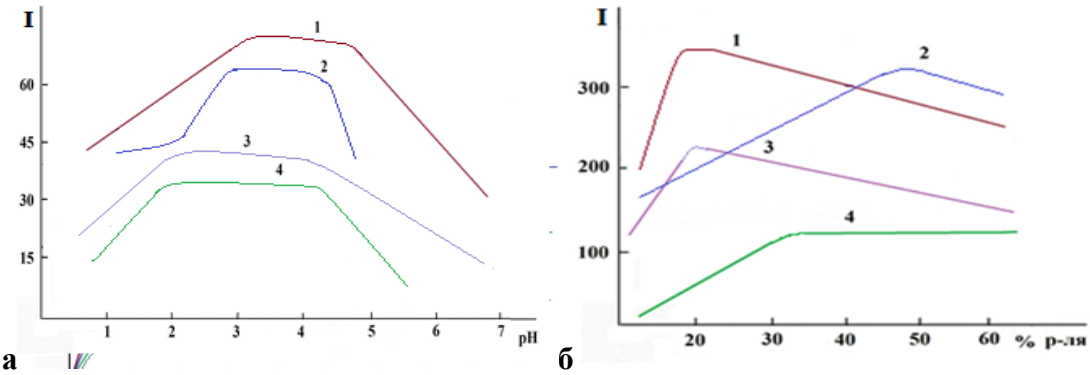


***Рис. 5**. Зависимость интенсивности флуоресценции комплексов от различных факторов: а) от pH среды; б) от количества растворителя*
1 – Al-$R_{3имм}$; 2 – Al-$R_{1имм}$; 3 – Al-$R_{4имм}$; 4 – Al-$R_{7имм}$

Изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений, установление оптимальных условий реакций комплексообразования исследуемых металлов с реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии, позволяет провести сравнение основных аналитических параметров образования люминесцирующих комплексов в растворе и с применением иммобилизованных органических люминофоров. Результаты приведены в таблице 5.

Сравнение оптимального значения кислотности исследуемых металлов с иммобилизованными реагентами относительно растворов показывает смещение оптимального pH в кислую область для комплексов иммобилизованных реагентов на 1-3 единицы pH. Это связано с усилением протонодонорных свойств комплексообразователей в условиях иммобилизации. Важно отметить, что доля органической фазы в результате иммобилизации реагентов уменьшилась в 2-4 раза. Время развития флуоресценции сократилось для всех комплексов в 2-10 раз, т.е. увеличилась экспрессность разработанных методик (см. таблицу 5).

Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений органических реагентов с ионами исследуемых металлов в растворе и в иммобилизованном состоянии показало, что квантовый выход увеличился для комплексов с иммобилизованными реагентами по сравнению с реагентами в растворе, что связано с увеличением жесткости структуры молекулы органических реагентов в иммобилизованном состоянии.

В результате проведенного корреляционного анализа получены корреляционные соотношения между акцепторными свойствами лигандного центра комплексов в возбужденном состоянии ΔpK, lgβ и спектрально-люминесцентными характеристиками (φ).

Приведен ряд возрастания значений квантового выхода люминесценции (φ) комплексов исследуемых ионов металлов с реагентами в зависимости от ΔpK: R_1-Al < R_4-Al < R_3-Al; R_1-Be < R_2-Be; R_2-Zn < R_5-Zn; R_2-Pb < R_5-Pb; $R_{4имм}$-Al < $R_{3имм}$-Al; $R_{1имм}$-Be < $R_{2имм}$-Be; $R_{5имм}$-Zn < $R_{2имм}$-Zn; $R_{5имм}$-Pb < $R_{2имм}$-Pb. Приведенные значения φ находятся в удовлетворительной корреляции (R^2=0,98) с ΔpK, что подтверждает их правильность (см. рисунок 6).

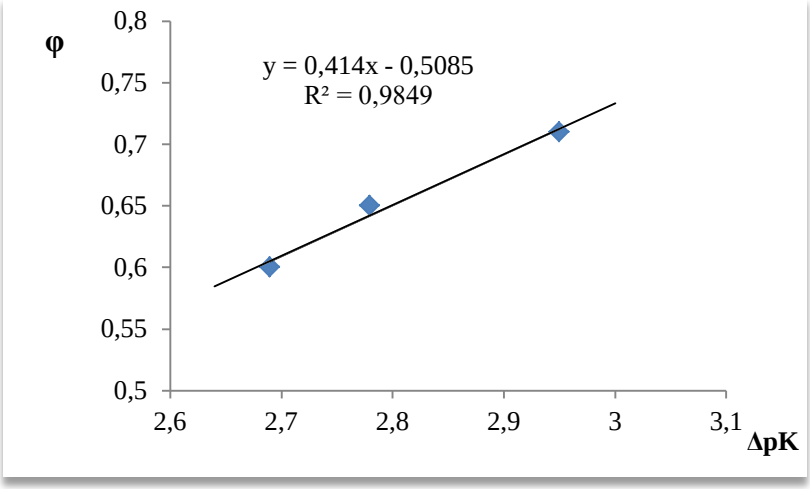
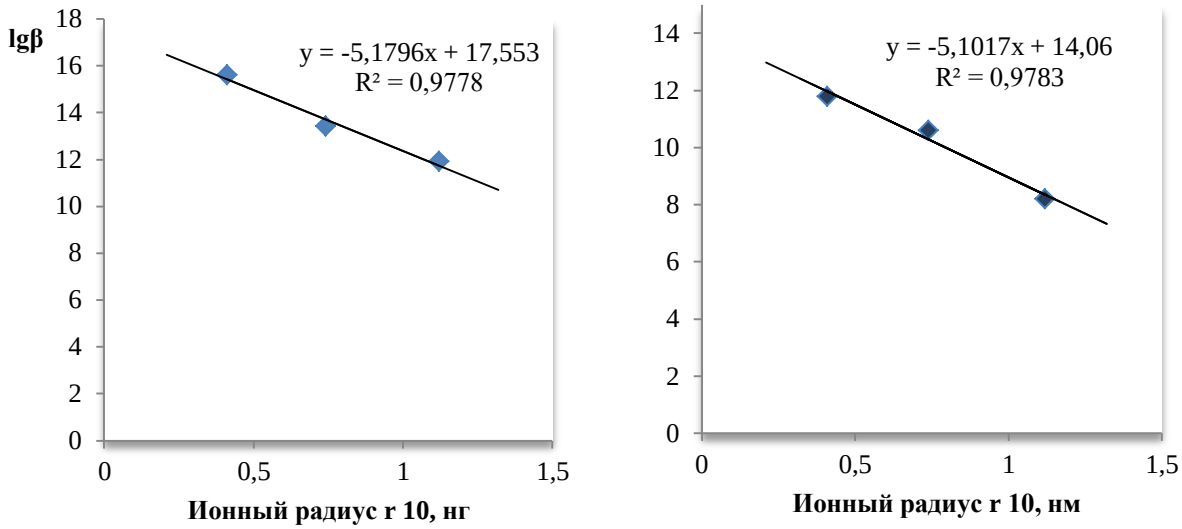


Рис.6. *Корреляционная зависимость φ комплексных соединений от ΔpK для ряда:* R_1*-Al* < R_4*-Al* < R_3*-Al*

Квантовый выход возрастает симбатно изменению акцепторных свойств в том ряду родственных соединений различных классов, что находится в соответствии с известным положением об уменьшении безизлучательных переходов с увеличением прочности химических связей. То есть, квантовый выход люминесценции комплексов возрастает с увеличением устойчивости и акцепторных свойств функционально-аналитических групп комплексов в возбужденном состоянии.

В результате проведенного корреляционного анализа получены корреляционные соотношения между lgβ комплексов и спектрально-люминесцентными характеристиками (φ).

Приведен ряд возрастания значений квантового выхода люминесценции (φ) комплексов исследуемых ионов металлов с органическими реагентами в зависимости от увеличения lgβ комплексов: R_1-Be < R_1-Al; R_2-Pb < R_2-Zn < R_2-Be; R_8-Th < R_8-W; R_7-Be < R_7-Al; $R_{1имм}$-Be < $R_{1имм}$-Al; $R_{2имм}$-Pb < $R_{2имм}$-Zn<$R_{2имм}$-Be; $R_{8имм}$-Th < $R_{8имм}$-W; $R_{7имм}$-Be < $R_{7имм}$-Al. Приведенные значения констант устойчивости комплексов находятся в удовлетворительной корреляции (R^2=0,97) с ионным радиусом металлов, что подтверждает их правильность (см. рисунок 7).



а **б**

Рис.7. *Корреляционная зависимость lgβ от ионного радиуса для ряда комплексов R_2-Pb < R_2-Zn < R_2-Be в растворе(а) и в иммобилизованном состоянии (б)*

Ценность аналитических форм в люминесцентном анализе определяется фотоиндуцированным изменением донорно-акцепторных свойств комплексообразующих групп люминофоров, которое является отражением перераспределения электронной плотности в возбужденном состоянии, изменения зарядов на атомах, образующих химические связи с ионами металлов. Естественно, что чем больше величина фотоиндуцированных изменений, тем выше реакционная способность, значительнее различия в прочности образующихся металл-хелатных связей в возбужденных комплексных соединениях.

Учитывая вышеизложенные данные, можно заключить, что влияние возбуждения приводит к значительному улучшению химико-аналитических параметров оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов в возбужденном состоянии на твердой матрице.

Шестая глава диссертации называется «**Сорбционно-люминесцентные методы определения исследуемых металлов».** На основе изученных реакций комплексообразования разработаны методы количественного определения исследуемых металлов реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии. Определены метрологические параметры определения исследуемых металлов. Методом математической статистики оценена правильность проводимых определений.

Результаты проведенных исследований позволили провести сопоставление метрологических параметров определения исследуемых металлов. Показано, что чувствительность определения исследуемых металлов с применением иммобилизованных реагентов снижена: для бериллия в 5-13 раз; для алюминия в 10-50 раз; для свинца в 8-10 раз, для цинка в 16-41 раз; для вольфрама с морином в 80 раз, для тория с морином в 4 раза по сравнению с определением алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория предлагаемыми реагентами в растворе.

Таблица 5.

Сопоставление параметров методик определения ионов алюминия,бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория с исследуемыми реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии

Компекс	$\lambda_{возб.}$, нм		$\lambda_{фл.}$, нм		pH		% об.органической фазы		ПРО, нг		Время развития флуор., мин.	
	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_1-Be	388	420	453	490	9,0-11,0	7,5-10,0	40	15	7,0	0,7	20	10
R_2-Be	440	465	530	530	5,5-7,5	3,5-7,0	60	-	8,0	0,6	10	-
R_7-Be	466	554	582	620	4,0-4,5	5,0-8,0	33	32	100	20	20	5
R_1-Al	480	510	553	555	4,0-4,6	3,0-4,0	50	50	1500	40	15	10
R_7-Al	450	460	530	525	4,5-5,5	2,0-4,0	57	28,6	140	14	20	10
R_3-Al	490	495	545	525	5,0-7,5	2,0-4,0	30	15	10	2	8	5
R_4-Al	490	480	550	515	5,5-7,5	3,0-5,0	20	15	4	0,1	40	15
R_2-Pb	460	465	520	520	5,5-6,5	3,5-5,0	28,5	14,2	7	0,7	10	5
R_5-Pb	480	490	540	520	4,0-4,5	3,0-4,0	57,1	28,5	28	2,8	20	10
R_2-Zn	440	460	530	525	5,5-7,5	3,0-5,5	20	15	12,0	1,6	20	5
R_6-Zn	490	490	530	515	4,5-8,0	3,5-6,5	40	10	487	26	15	10
R_8-W	436	436	520	535	5,5	1M HCl	40	-	20	0,1	20	-
R_8-Th	430	430	510	540	2-5,5	0,1M HCl	40	-	4	1	20	-

Показано положительное влияние иммобилизации на избирательность реакций оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов с ионами исследуемых металлов. Особо следует подчеркнуть возможность определения исследуемых металлов в присутствии 500-1000 кратных количеств тушителей люминесценции, значительное улучшение селективности определения по отношению к сопутствующим элементам.

Результаты сравнения метрологических характеристик методик показали преимущества иммобилизации: повышение чувствительности и улучшение избирательности при иммобилизации органических реагентов.

Оценка конкурентоспособности разработанных сорбционно-люминесцентных методик показала, что разработанные методики по метрологическим характеристикам (правильность, воспроизводимость, избирательность, нижняя граница определяемых содержаний, предел обнаружения, экспрессность и др.) нисколько не уступают давно известным и широко применяемым аналитическим методикам их определения, а полученные при этом результаты отличаются хорошей надежностью и достоверностью, что свидетельствует о высокой конкурентоспособности разработанных сорбционно-спектроскопических методик определения исследуемых металлов.

Седьмая глава диссертации «**Аналитическое применение сорбционно-люминесцентных методов определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория в анализе различных объектов»** содержит результаты применения разработанных методик для определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория в объектах окружающей среды и пищевых продуктах.

Разработанные методики количественного сорбционно-флуориметрического определения алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория применены к анализу объектов окружающей среды, пищевых продуктов.

Результаты проведенных исследований приведены в таблицах 6, 7. Полученные результаты показали, что относительное стандартное отклонение при определении исследуемых металлов в объектах окружающей среды и пищевых продуктах не превышает 0,24, что свидетельствуют о том, что разработанные сорбционно-люминесцентные методы отличаются высокой точностью и воспроизводимостью.

Предлагаемые сорбционно-люминесцентные методы с использованием иммобилизованных реагентов отличаются от аналогичных люминесцентных более низким пределом обнаружения, а также более высокой избирательностью по отношению к сопутствующим элементам в исследуемых образцах.

Таблица 6.

Результаты определения бериллия в образцах природных и сточных вод промышленных зон иммобилизованными реагентами

n = 5 P = 0,95 Vобщ = 100 см^3

Анализируемый образец	Реагент-металл	Найдено бериллия (x+Δx), г/л по градуировочному графику	Sr	Найдено металла контрольным методом ** x, г/л
Минеральная вода				
проба № 1	Be-R*$_1$	(2,33+0,11) ×10^{-7}	0,04	2,15×10^{-7}
	Be-R*$_2$	(2,36+0,16) ×10^{-7}	0,06	
проба № 2	Be-R*$_1$	(0,87+0,20) ×10^{-7}	0,12	0,79×10^{-7}
	Be-R*$_2$	(0,84+0,08) ×10^{-7}	0,03	
Сточная вода				
Алмалыкский пром. р-н				
проба № 1	Be-R*$_1$	(1,98+0,05) ×10^{-6}	0,02	2,07×10^{-6}
проба № 2	Be-R*$_2$	(0,45+0,14) ×10^{-6}	0,05	0,39×10^{-6}
Зарафшанский пром. р-н				
проба № 1	Be-R*$_1$	(1,76+0,20) ×10^{-6}	0,07	1,68×10^{-6}
проба № 2	Be-R*$_2$	(0,38+0,11) ×10^{-6}	0,04	0,47×10^{-6}

R - иммобилизованный реагент*

*** - люминесцентный метод с морином*

Таблица 7.

Результаты определения алюминия в сточных водах промышленных зон иммобилизованными реагентами

n = 5 P = 0,95 Vобщ = 300 мл

Анализируемый образец	Система	Найдено металла (x+Δx), г/кг по градуировочному графику	Sr	Найдено металла контроль-ным методом **x, г/кг
Зарафшанский пром. р-н				
проба № 1	Al-R*$_1$	(7,68+0,22) ×10^{-4}	0,08	7,12×10^{-4}
	Al-R*$_7$	(6,93+0,07) ×10^{-4}	0,1	
проба № 2	Al-R*$_1$	(4,65+0,06) ×10^{-4}	0,05	4,58×10^{-4}
	Al-R*$_7$	(4,43+0,14) ×10^{-4}	0,12	
Средне-чирчикская пром. зона				
проба № 1	Al-R*$_1$	(1,20+0,10) ×10^{-3}	0,13	1,08×10^{-3}
	Al-R*$_7$	(1,32+0,09) ×10^{-3}	0,09	
проба № 2	Al-R*$_1$	(1,38+0,08) ×10^{-4}	0,12	1,32×10^{-4}
	Al-R*$_7$	(1,44+0,06) ×10^{-4}	0,04	

R - иммобилизованный реагент*

*** - спектрофотометрический метод с эриохромцианином R*

Таким образом, проведенные исследования подтвердили значительное улучшение химико-аналитических параметров реагентов ряда оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов и их реакций с ионами алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория, используя метод иммобилизации органических реагентов на носителях, позволили установить закономерности улучшения и особенности кислотно-основных свойств реагентов и их комплексов, а также обосновать возможности их рационального и эффективного использования в неорганическом анализе для разработки сорбционно-люминесцентных методов определения алюминия и бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены новые твердофазно-люминесцентные реакции комплексообразования оксиазосоединений, гидроксиантрахинонов и полиоксифлавонов с ионами алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория;

2. Оптимизированы условия иммобилизации кальконкарбоновой кислоты на Amberlit XAD-2, эриохром красного B на Molselect 72 G-15, эриохром серого SGL на Molselect 72 G-25, эриохром синего SE на Molselect 72 G-10, эриохром сине-черного R на Sephadex G-25, эриохром сине-черного B на Molselect 72 G-50, карминовой кислоты на Floresil, морина на Sephadex G 15-120 и предложен возможный механизм иммобилизации оксиазореагентов на полидекстрановые носители за счет водородных связей между гидроксильными группами носителя и сульфогруппами реагента.

3. Установлены закономерности влияния электронного возбуждения на химико-аналитические характеристики различных классов органических соединений на примере оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов в растворах и в иммобилизованном состоянии, определено существенное различие области существования молекулярных и ионных форм оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксиантрахинонов в основном и возбужденном состояниях.

4. Определены основные спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики фотопротолитических реакций образования люминесцирующих комплексов в растворе и в иммобилизованном состоянии, на основании данных люминесцентного, ИК-спектроскопического изучения и квантово-химических расчетов предложен механизм их образования и доказано, что фотоиндуцированное изменение свойств донорно-акцепторных групп иммобилизованных реагентов составляет 2,69-4,1 порядка по сравнению с основным, 0,74-1,5 порядка по сравнению с возбужденным состоянием.

5. Предложены в качестве новых люминесцентных реагентов для определения алюминия – кальконкарбоновая и карминовые кислоты, эриохром серый SGL; для бериллия – кальконкарбоновая и карминовые эриохром красный B; для свинца – эриохром красный B и эриохром сине-черный R; для цинка – эриохром красный B и эриохром сине-черный B.

6. Установлена корреляционная закономерность между свойствами комплексов в возбужденном состоянии (акцепторными свойствами лигандного центра ΔpK, lgβ) и спектрально-люминесцентными характеристиками (φ): квантовый выход люминесценции комплексов возрастает с увеличением акцепторных свойств функционально-аналитических групп комплексов и устойчивости комплексов в возбужденном состоянии. Найден ряд возрастания значений квантового выхода люминесценции (φ) комплексов исследуемых металлов с органическими реагентами в зависимости от ΔpK: R_1-Al<R_4-Al<R_3-Al; R_1-Be<R_2-Be; R_2-Zn<R_5-Zn; R_2-Pb<R_5-Pb; $R_{4имм}$-Al<$R_{3имм}$-Al; $R_{1имм}$-Be<$R_{2имм}$-Be; $R_{5имм}$-Zn< $R_{2имм}$-Zn; $R_{5имм}$-Pb<$R_{2имм}$-Pb, а также ряд возрастания значений квантового выхода люминесценции (φ) комплексов исследуемых металлов с органическими реагентами в зависимости от увеличения устойчивости комплексов: R_1-Be<R_1-Al; R_2-Pb<R_2-Zn<R_2-Be; R_8-Th<R_8-W; R_7-Be<R_7-Al; $R_{1имм}$-Be<$R_{1имм}$-Al; $R_{2имм}$-Pb<$R_{2имм}$-Zn<$R_{2имм}$-Be; $R_{8имм}$-Th<$R_{8имм}$-W; $R_{7имм}$-Be< $R_{7имм}$-Al. Приведенные значения констант устойчивости комплексов находятся в удовлетворительной корреляции (R^2=0,97) с ионным радиусом металлов, что подтверждает их правильность.

7. Предложены высокочувствительные и селективные сорбционно-люминесцентные методы для обнаружения ионов алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Предел обнаружения при применении иммобилизованных органических реагентов снижен для бериллия в 5-13 раз; для алюминия в 10-50 раз; для свинца в 8-10 раз; для цинка в 16-41 раз; для тория в 4 раза; для вольфрама в 80 раз по сравнению с определением в растворе.

8 . Разработанные сорбционно-люминесцентные методики определения ионов алюминия, бериллий, свинца и вольфрама апробированы и внедрены в лаборатории Научно-исследовательского института пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций Министерства чрезвычайных ситуаций РУз, Экспертно-взрывотехнического отдела Главного экспертно-криминалистического Центра Министерства внутренних дел РУз, АО «Навоиазот», АО «Мубарекский газоперерабатывающий завод».

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES DSc.27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

USMANOVA KHILOLA

ELABORATION OF SORPTION-LUMINESCENT METHODS FOR DETERMINATION OF CERTAIN METALS IN THE ENVIRONMENTAL OBJECTS USING IMMOBILIZED ORGANIC REAGENTS

02.00.02 - Analytical chemistry

DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR SCIENCE (DSc) ON CHEMICAL SCIENCES

Tashkent - 2021

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the SupremeAttestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2021.4.DSc/K115.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan and at the University of Public Safety of the Republic of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online ik-kimyo.nuu.uz andon the website of "ZiyoNET" information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific supervisor:	**Smanova Zulayxo** Doctor of chemical Sciences, professor
Official opponents:	**Abdurahmanov Ergash** Doctor of chemical Sciences, professor
	Shabilalov Azadjon Doctor of chemical Sciences, professor
	Yakhshiyeva Zukhra Doctor of chemical Sciences, docent
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on «___» _____2021 in «_____» at the meeting of Scientifical councel DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, street Universitetical 4. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan (registration number_____) (Address: 100174, 4 University str. Ph.: (99871) 227-12-24; fax: (99871)246-53-21, (99871)246-02-24)

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2021 year

Protocol at the register № _____dated «____» _____ 2021 year

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

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific Council
on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

N. Qutlimurotova
Deputy Chairman of Scientific seminar
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Science

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

Purpose of work is an elaboration of express, high sensitive, selective sorption-luminescent methods for the determination of aluminum, beryllium, lead, zinc, tungsten and thorium, using immobilized organic reagents in environmental media.

The object of research is various objects of the environment, as well as standard samples of natural and waste waters, food products, etc.

The scientific novelty of the research work is as follows:

as new solid-phase luminescent reagents have been proposed: for the determination of aluminum: calconcarbon and carminic acids, eriochrome gray SGL, eriochrome blue SE; for the determination of beryllium: calconcarbon and carminic acids, eriochrome red B; for the determination of lead: eriochrome red B, eriochrome blue-black R; for zinc determination: eriochrome red B, eriochrome blue-black B; for the determination of tungsten and thorium - morin;

for the first time, optimal conditions for the immobilization of calconcarboxylic acid, eriochrome red B, eriochrome gray SGL, eriochrome blue SE, eriochrome blue-black R, eriochrome blue-black B, carminic acid and morin on sorbents of various types have been found, and the positive effect of immobilization on their analytical parameters (selectivity and sensitivity); a possible mechanism of immobilization of oxyazoreagents on carriers has been established;

for the first time, main spectral-luminescent and chemical-analytical characteristics of the formation of luminescent complexes of the studied reagents with ions of aluminum, beryllium, lead, zinc both in solution and in the immobilized state, and tungsten and thorium in the immobilized state have been determined;

the regularities of the influence of electronic excitation on the chemical and analytical properties of various classes of organic compounds have been established using the example of oxyazo compounds, polyoxyflavones and hydroxyanthraquinones in solutions and in an immobilized state; the parameters of photoprotolytic reactions of immobilized oxyazo compounds, polyoxyflavones and hydroxyanthraquinones for various forms of reagents have been determined;

for the first time, a relationship was found between the properties of the complexes in the excited state (acceptor properties of the ligand center Δ pK, lgβ) and the spectral-luminescent characteristics (φ);

new reagent-carrier systems for solid-phase luminescence determination of aluminum, beryllium, lead, zinc, tungsten and thorium have been found.

Implementation of research results. On the basis of the scientific results obtained, the elaborated methods for the determination of the studied metals by immobilized oxyazocompounds, polyoxyflavones and hydroxyanthraquinones:

sorption-spectroscopic methods for the determination of lead with immobilized reagents have been introduced at the Research Institute of Fire Safety and Emergency Situations of the Ministry of Emergency Situations of the Republic of Uzbekistan (Certificate of the Central Department of Fire Safety of the Ministry

of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan No. 29/11-779 dated 12.10.2017). As a result, the introduced technique made it possible to determine lead ions with high sensitivity and rapidity in various samples of the study;

methods for the separation and detection of aluminum, beryllium and tungsten were used in the practice of the Central Laboratory of Analytical Chemistry of LLC Mubarak Gas Processing Plant (Certificate of the Mubarak Gas Processing Plant No. 35/GK-01-21 dated January 20, 2021), which made it possible to determine and effectively purification of aluminum, beryllium and tungsten in waste water;

sorption-fluorimetric methods for the determination of aluminum, beryllium and tungsten by immobilized reagents have been introduced into the practice of the chemical laboratory of Navoiazot JSC (Certificate of Navoiazot Joint Stock Company No. 01-8/5298 dated July 19, 2021), which made it possible to carry out analyzes for the determination of aluminum, beryllium and tungsten in waste water;

sorption and spectroscopic methods for the determination of aluminum and lead have been introduced in the Expert Explosives Department of the Main Forensic Expert Center of the Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan (Certificate of of the Main Forensic Expert Center of the Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan No. 21/838 dated August 18, 2021). As a result, the introduced technique made it possible with high sensitivity and rapidity to determine the trace amounts of aluminum and lead ions in the analysis of various objects of forensic research;

methods of fluorescent and sorption-fluorescent determination of toxic metals are set out in the multimedia electronic textbook "Protection against weapons of mass destruction" for military educational institutions in the direction of military training (Certificate of deposit of copyright objects of the Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan dated September 30, 2016 No. 000261). As a result, an improvement in the content of classes was achieved, an increase in the effectiveness of teaching in teaching the subject.

The structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, seven chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The work is presented on 200 pages of computer text.[·]

[·] The author expresses deep gratitude to Doctor of Chemical Sciences, Professor L.E. Zeltser, who initiated the preparation of this work.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
Список опубликованных работ
List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Усманова Х.У., Жураев И.И., Сманова З.А. Sorbption-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in analysis of natural waters. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. №3-4. Австрия. -2016. № 3-4. -P.145-147. (02.00.00, № 2).
2. 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, № 1).
3. Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-люминесцентное определение некоторых тяжелых металлов с помощью иммобилизованного морина. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. -2016. -№ 6. -С.59-61. (02.00.00, № 8).
4. Усманова Х.У. Сорбционно-люминесцентное определение цинка новым иммобилизованным реагентом. // Вестник НУУ. Естественные науки. -2016. № 3/1. -С.296-298. (02.00.00, № 12).
5. Усманова Х.У., Сманова З.А., Жураев И.И. Рахимов С.Б. Иммобилизованный реагент для люминесцентного определения ионов алюминия. // Самаркандский научный вестник. Точные и естественные науки. -2017. -№ 1 (101). -С.129-132. (02.00.00, № 9).
6. Усманова Х.У. Улучшение химико-аналитических параметров некоторых оксиазосоединений как реагентов на ионы бериллия. // Композиционные материалы. Научно-технический и производственный журнал. - 2017. -№ 2. -С.17-19. (02.00.00, № 4).
7. Сманова З.А., Усманова Х. Определение бериллия методом твердофазной спектроскопии. // Вестник НУУ № 3/2. Естественные науки. -2017. - С.469-471. (02.00.00, № 12).
8. Л.Е.Зельцер, З.А.Сманова, Х.У.Усманова. Чувствительные слои для оптических сенсорных устройств на алюминий. // Композиционные материалы. Научно-технический и производственный журнал. -2018. -№ 2 (71). -С.109-111. (02.00.00, № 4).
9. Сманова З.А., Усманова Х.У. Иммобилизация оксиазосоединений для улучшения метрологических параметров сорбционно-спектроскопического определения некоторых металлов. // Узбекский химический журнал. -2018. -№ 3. -С.89-95. (02.00.00, № 6).

10. Усманова Х.У, Сманова З.А. Применение иммобилизованного Эриохром сине-черного R для определения свинца. // Самаркандский научный вестник. Точные и естественные науки. -2018. -№ 5. -С.89-91. (02.00.00, № 9).

11. Усманова Х.У., Джамалов Х.Т., Сманова З.А. Применение иммобилизованных люминесцентных реагентов для определения цинка. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. - 2018. -№ 6. -С.69-74. (02.00.00, № 8).

12. Усманова Х.У., Джамалов Х.Т., Норматов Б.Р., Сманова З.А. Сорбционно-флуориметрическое определение ионов свинца полимерными иммобилизованными реагентами и их применение в анализе природных вод. // Композиционные материалы. Научно-технический и производственный журнал. -2019. -№ 2. -С.10-12. (02.00.00, № 4).

13. Усманова Х.У., Рахимов С.Б., Эрматова О.А., Зияев Д.А., Сманова З.А. Определние вольфрама методом твердофазной спектроскопии с применением иммобилизованного морина. // Ўзбекистон кимё журнали. -2020. -№ 3. -С.73-80. (02.00.00, № 6)

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

15. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш., Сманова З.А. Изучение иммобилизации эриохром красного В на полимерные носители. // Композиционные материалы. Научно-технический и производственный журнал. -2020. -№ 3. -С.60-66. (02.00.02, № 4).

16. 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. -2020. -№ 10 (76). -С.20-24. (02.00.02, № 2).

17. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш., Рахимов С.Б., Зельцер Л.Е., Сманова З.А.Иммобилизованные органические люминесцентные реагенты и возможности применения их для определения некоторых элементов. // Самаркандский научный вестник. Естественные науки. -2020. -№ 3 (121). -С.25-33. (02.00.00, № 9).

18. Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-люминесцентное определение цинка в объектах окружающей среды. // Science and world, International scientific journal. -2016. -№ 2 (30). -V. I. -P.103-104 (Global Impact factor IF.-0,325).

19. Usmanova H.U., Bobojonov H.S., Smanova Z.A. Sensitive layers for optical sensory devices for aluminium. // International jornal of psychosocial Rehabilitation. -2020. -V.24. -Iss.8. -P.5817-5822. (Scopus) Global Impact factor IF.-0,08.

20. Усманова Х.У. Самодельные взрывчатые вещества. разработка экспрессных методов определения следовых количеств компонентов самодельных взрывчатых веществ. // Вестник ВТИ. -2019. -№3А (ДСП). -С.124-128.

21. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш., Клементьев В.Н. Пиротехнические смеси, используемые в качестве зарядов СВУ и их идентификация. // Вестник ВТИ. -2019. -№ 4А (ДСП). -С.107-112.

22. Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-люминесцентное определение алюминия в объектах окружающей среды. // Тезисы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы отраслей химической технологии». (Бухара, 10-12 ноября 2015 г.). -Бухара, БухДУ. -2015. -С.167.

23. Usmanova H., Ahmedova N., Smanova Z. Sorption-luminescence determination of ions of certain metals immobilized organic reagents. // Research journal «European Research» prepared by using the XIX International scientific and practical Conference «European Research: innovation in Science, Education and Technology». (United Kingdom, London, 28-29 August 2016). London. -2016. -№ 8 (19). - P.24-25.

24. Usmanova H., Jurayev I., Smanova Z. Method of determination of wolframium with morin. // Научно-исследовательский журнал «International Scientific Review» по материалам International Scientific Review of prospects of Modern Science and Education. XII Internetional Science Conference. (Boston. USA, 7-8 April, 2016). -Boston. -2016. -P.22-24.

25. Усманова Х.У., Сманова З.А. Сорбционно-люминесцентное определе-ние ионов цинка оксиазореагентами. // Сборник статей по материалам XLV международной научно-практической конференции «Научная дискуссия: инновации в современном мире». -Москва: «Итнернаука». -№ 1 (44). -Часть 1. -2016. -С.7-11.

26. Усманова Х.У., Жураев И.И., Сманова З.А. Сорбционно-флуоресцентное определение вольфрама. // Материалы II международной научной конференции «Современная химия: успехи и достижения». (г. Чита, апрель 2016 г.). -Чита: «Молодой ученый». -2016. -С.23-24.

27. Усманова Х.У. Применение иммобилизованных оксиазореагентов для определения бериллия в объектах окружающей среды. // Сборник статей

VII международной научно-практической конференции «Evrasia science». -Москва: «Актуальность.РФ». -2017. -С.218-222.

28. Сманова З.А., Усманова Х.У., Мадусманова Н.К. Иммобилизованные люминесцентные реагенты для определения токсичных металлов в объектах окружающей среды. // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. (Москва, 8-13 октября 2017 г.). –Москва, ГЕОХИ РАН. -2017. -С.13.

29. Усманова Х.У. Улучшение химико-аналитических свойств оксиазосоединений методом иммобилизации. // Материалы Всероссийской научной конференции «Современные проблемы органической химии». (Новосибирск, 5-9 июня 2017 г.). – Новосибирск, НИОХ СО РАН. -2017. -С.303.

30. З.А.Сманова, Х.У.Усманова. Спектроскопическое исследование комплексообразования ионов алюминия и бериллия с иммобилизованными реагентами. // Тезисы докладов XIV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». (г. Туапсе, 24-30 сентября 2017 г.) -Краснодар, Кубанский гос. ун-т. -2017 г. -С.273.

31. Усманова Х.У. Экспрессные методы определения свинца в объектах окружающей среды. // 5th International Conference «New Functional Materials and High Technology». (Tivat, Montenegro, 25-29 September 2017). -Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences. -2017. -С.128.

32. Усманова Х.У. Изучение сорбции эриохром красного на Molselect 72 G-15. // Материалы II Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа». (г. Плёс, 28 июня – 30 июня 2017). –Плёс, Иван. гос. хим.-технол. ун-т. -2017. -С.169-170.

33. Kh.Usmanova. Chemical sensors and sorbtion-fluorometric methods of toxic elements determination in environmental. // IX международной научно-технической конференции; «Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса», меджународная конференция. (Навои, 12-14 июня 2017 г.). -Навои, НГМК. -2017. -С.243.

34. Усманова Х.У. Использование иммобилизованной карминовой кислоты для сорбционно-флуориметрического определения алюминия и бериллия в объектах окружающей среды. // 6th International Conference «New Functional Materials and High Technology». (Tivat, Montenegro, 17-21 September 2018). -Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology. -2018. -P.175-177.

35. Усманова Х.У., Сманова З.А. Изучение влияния сорбции на химико-аналитические свойства окчиазосоединений, иммобилизованных на полимерные носители. // Материалы конференции III Всероссийской научной

конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». (26-30 июня 2018 г. Иваново). -Плёс, Иван. гос.хим.-технол. ун-т. -2018. -Т.1. -С.216-217.

36. Сманова З.А., Усманова Х.У. Твёрдофазно-люминесцентное опеределение ионов алюминия иммобиизованными оксиазосоединениями. // Тезисы докладов XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений». (г.Туапсе, 30 сентября - 6 октября 2018 г.).- Краснодар, Кубанский гос. ун-т. - 2018 г. -С.305-306.

37. Smanova Z.A., Usmanova Kh.U., Abdullaeva S.E., Djamalov H.T. Sensitive layers for optical sensory devices of heave metals. // International Scientific and Practical Conference «Problems and solutions of advanced scientific research». (Indonesia, 10 May 2019). Indonesia. -2019. -P.242-248.

38. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Иммобилизованные люминесцентные реагенты для определения токсичных элементов в объектах окружающей среды. // International scientific journal «Global science and innovations 2020: CENTRAL ASIA». Сер. «Химические науки». (Нур-Султан, июнь-июль 2020 г.). -Нур-Султан: «Бобек». -2020. - № 4(3). -С.43-46.

39. Х.Ш.Бобожонов, Х.У.Усманова, З.А.Сманова. Влияние полимерных матриц на химико-аналитические свойства органических реагентов при иммобилизации. // Сборник докладов и тезисов Международной Узбекско-Белорусской научно-технической конференции «Композиционные и металлополимерные материалы для различных отраслей промышленности и сельского хозяйства». (Ташкент, 21-22 мая 2020 г.). -Ташкент: «Фан ва тараккиёт». -2020. -С.144-147.

40. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманова З.А. Иммобилизация оксиазосоединений для улучшения метрологических параметров сорбционно-люминесцентного определения некоторых металлов. // International scientific journal «Global science and innovations 2020: CENTRAL ASIA». Сер. «Химические науки». (Нур-Султан, 15-17 декабря). -Нур-Султан: «Бобек». -2020. - № 6(11). -С.75-78.

41. Усманова Х.У. Экологический мониторинг некоторых металлов в объектах окружающей среды. // «Озиқ-овқат ва кимё саноатида чиқиндисиз ва экологик самарадор технологияларни қўллаш» мавзусида Республика миқёсидаги илмий-амалий анжуман материаллари тўплами. (14 март, 2017 йил, Наманган шаҳри). -Наманган, НамМПИ. -2017. -С.18-19.

42. Usmanova Kh. The stydy of complexation of metals with immobilized organic reagents. // Н.Т.Турабовнинг 70-йиллик юбилейига бағишланган «XXI аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истиқболлари» илмий-амалий анжуман материаллари. (Тошкент, 2018 йил 10 декабр). -Тошкент, ЎзМУ. -2018. -С.32-33 б.

43. Усманова Х.У. Чувствительные слои для оптических сенсорных устройств. // «Кимё саноатида инновацион технологиялар ва уларни ривожлантириш истиқболлари» республика илмий-амалий анжуманининг мақолалари тўплами. (Урганч, 2017 йил, 20-21 апрель). -Урганч, Урганч дав. ун-ти. -2017. -С.183-184.

44. Усманова Х.У. Твёрдофазная люминесценция в тест-методах анализа объектов окружающей среды. // Академик А.Ғ.Ганиевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V республика илмий-амалий анжуманининг материаллари тўплами. (Термиз, 2017 йил 26-28 апрель). -Термиз, Термиз дав. ун-ти. -2017. -С.541-542.

45. Сманова З.А., Усманова Х.У. Иммобилизованный на Molselect 72 G-50 эриохром сине-черный В как реагент для сорбционно-спектроскопического определения цинка. // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» республика илмий-амалий анжумани. (Тошкент, 2018 йил 11 май). -Тошкент: ЎзМУ. -2018. -С.14.

46. Сманова З.А., Усманова Х.У. Использование иммобилизованных органических реагентов для сорбционно-флуориметрического определения цинка и свинца в объектах окружающей среды. // «Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни» мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари. (Самарқанд, 2018 йил 24-25 май). -Самарканд, СамДУ. -2018. -I қисм. -С.75-76.

47. Сманова З.А., Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш. Атроф-муҳит объектларидан рух ионини люминисцент методда аниқлашда қўлланиладиган иммобилланган органик реагентни танлаш. // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 90 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» VI республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. (Термиз, 2020 йил 24-26 апрель). -Термиз, Термиз дав. ун-ти. -2020. -371-372 б.

48. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш. Экспрессные методы определения свинца в объектах окружающей среды. // «Ўзбекистонда илмий-амалий тадқиқотлар» мавзусидаги республика 15-кўп тармоқли илмий масофавий онлайн конференция материаллари тўплами. -Тошкент: Tadqiqot. -2020. -№15. -С.155-156.

49. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У. Разработка чувствительных слоев оптических сесорных датчиков на свинец и цинк. // Ўзбекистон Республикаси Фавқулодда вазиятлар вазирлиги академияси «Ҳаётий фаолият хавфсизлигини таъминлашда инновацион ёндашув, илмий ишланмалар ва замонавий технологиялар» II Республика ёш олимлар илмий-амалий анжумани. -Тошкент, ЎзР ФВВ Академияси. -2020. -С.118-121.

50. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У. Эриохром қизил В реагентини полимер толага иммобилланишини ўрганиш. // «Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари» мавзусида республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. (Бухоро, 2020 йил 4-5 декабрь) -Бухоро, БухДУ. -2020. -59-60 б.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди ва ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнларини мослиги текширилди.

Босишга руҳсат этилди: 17.11.2021
Бичими: 84x60$^{1}/_{16}$ «Times New Roman»
гарнитураси рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи 4. Адади 100. Буюртма № ___.
(712302071
«ЎзР Жамоат хавфсизлиги университети» босмахонасида чоп этилди.
Манзил: Тошкент вилояти, Зангиота тумани, Чиғатой-Оқтепа ҚФЙ.