

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МАДАТОВ УТКИРЖОН АБДИРАХИМОВИЧ

**ХРОМ ВА МАРГАНЕЦ ИОНЛАРИНИ АНИҚЛАШНИНГ
СОРБЦИОН-СПЕКТРОСКОПИК УСУЛЛАРИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент – 2022

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

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

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

Мадатов Уткиржон Абдирахимович

Хром ва марганец ионларини аниқлашнинг сорбцион-
спектроскопик усулларини ишлаб чиқиш..... 3

Мадатов Уткиржон Абдирахимович

Разработка сорбционно-спектроскопических методов определения
ионов хрома и марганца..... 21

Madatov Utkirjon Abdirakhimovich

Elaboration of sorption spectroscopic methods for determination of
chromium and manganese ions 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МАДАТОВ ЎТКИРЖОН АБДИРАХИМОВИЧ

**ХРОМ ВА МАРГАНЕЦ ИОНЛАРИНИ СОРБЦИОН-
СПЕКТРОСКОПИК АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент – 2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/К181 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме) Илмий кенгаш веб-саҳифада (www.ik-kimyo.nuu.uz) ва “ZiyoNET” Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Султонов Марат Мирзаевич
кимё фанлари доктори, доцент

Тиллайёв Санжар Усмонович
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил “___” _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент ш, Университет кўчаси, 4.
Тел.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; e-mail: chem0102@mail.ru .

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақам билан рўйхатга олинган). Тел.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21;

Диссертациянинг автореферати 2022 йил “___” _____ да тарқатилди.

(2022 йил “___” _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т.Шарипов

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

Д.А. Гафурова

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

Н.Х.Қутлимуратова

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

КИРИШ (фалсафа доктори диссертацияси аннотацияси (PhD))

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда технологиялар ва ишлаб чиқаришнинг ривожланиши хром ва марганец металлларини амалиётга қўлланилиши ва қўлланилишига бўлган талабни кундан-кунга ошишига олиб келмоқда. Маълумки, хром ва марганец металлургияда, кимёвий ва оловбардош материаллар саноатида, гальваник элементлар, керамика, бўёқлар, глазурь, эмаль, органик ва ноорганик синтезда кўп ишлатилади. Шунинг учун уларни атроф-муҳит объектлари таркибида концентрланиши натижасида бир қанча салбий оқибатларга олиб келади. Шу сабабдан хром ва марганец ионларини аниқловчи арзон, портатив, тезкор, юқори метрологик параметрларга эга бўлган услуб яратиш долзарб.

Жаҳонда кимёгар олимлар томонидан хром ва марганец ионлари билан комплекс ҳосил қилувчи органик реагентлар ёрдамида аниқлаш услубларини ишлаб чиқиш ҳамда уларни ривожлантириш борасида кенг қамровли изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада сўнгги йилларда толасимон ташувчиларга органик реагентларни иммобиллашда аналитик фаол гуруҳларнинг иштирок этиш механизмини аниқлаш, комплекс ҳосил бўлишида функционал фаол гуруҳларни танлаш ва янги услубларни яратиш долзарб муаммолардан бири ҳисобланади. Атроф-муҳитнинг турли объектларидан хром ва марганец ионларини аниқлашда толали сорбентга иммобилланган органик реагентлар ёрдамида танлаб таъсир этувчан, тезкор, юқори сезгирликка эга бўлган замонавий усулларни ишлаб чиқиш алоҳида аҳамият касб этади.

Республикамизда кимё саноатини ривожлантиришда атроф-муҳит объектлари таркибидаги хром ва марганец ионларини аниқлашнинг “гибрид” услубларини яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Олиб борилаётган дастурий чора-тадбирлар асосида мазкур йўналишда маълум ютуқларга эришилган, айниқса, оқава сувлар, рудалар, чиқинди маҳсулотлар таркибида хром ва марганец ионларини сифат ва миқдорий назорат қилиш бўйича кенг қамровли ишлар олиб борилмоқда. 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 хром ва марганец каби металлларнинг кенг ишлатилиши сабабли, уларни аниқлаш учун замонавий, янада ишончли, тезкор ва арзон усулларни ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 2 мартдаги ПФ-5953-сон “Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили”да амалга оширишга оид Давлат дастури тўғрисидаги Фармони ҳамда 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш Ҳаракатлар стратегияси” ҳақидаги Фармони ва 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон “Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг

инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII “Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар” устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда хром ва марганец ионларини рудалар ва ишлаб чиқариш корхоналари атрофидаги сув ва тупроқ таркибидан аниқлашнинг кўпгина спектроскопик усуллари мавжуд.

Кўпгина олимлар томонидан биттада ҳам концентрлаш, ҳам аниқлаш мумкин бўлган қаттиқ ташувчиларга иммобилланган органик реагентлардан фойдаланган қаттиқ фаза сифатида янги ёндашувлардан бири бўлиб, сезгирлиги ва ишончилиги билан барча талабларга жавоб беради. Бу йўналишда Ю.А.Золотов, Г.Д.Брыкина, Г.М.Мясоедова, Н.М. Кузмин, Э.А.Скрипников С.Б.Саввин, Б.М.Кондратенок, Е.И.Моросанова, В.Г.Амелин ва бошқа олимлар спектроскопик ва флуоресцент усулларни ишлаб чиқишган, бу усулларда турли ташувчилар сифатида силикагел сорбентлар, табиий цеолитлар, полиэтилен плёнкалар, целлюлоза нитрати, поликапроамид гелли мембраналар, модификацияланган кремнеземлар ва бошқалардан фойдаланилган.

Ўзбекистонда оғир металл ионларини аниқлашнинг тезкор ва содда усулларини ишлаб чиқиш билан Б.Д.Кабулов, Р.Х.Шестерова, А.М.Насимов, А.М.Геворгян., И.П. Джиянбаева., Э.Абдурахмановлар шуғулланишган. Хром ва марганец ионларини аниқлашда иммобилланган органик реагентларни қўллаш ҳалақит берувчи ионларнинг кескин камайиши, тезкорликнинг ошишига имкон беради.

Диссертация мавзуси диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий тадқиқот ишлари режасининг № Ф.22.7 “Селектив органик реагентлар синтези” (2012-2016 йй.), А.12.53 “Атроф муҳит объектларида экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниқлаш усулларини ишлаб чиқишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар” (2015-2017 йй.) ва № ФЗ-20171024243 “Кобальт ва темир ионларини аниқлашда иммобилланган азореагентларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш” (2018-2019 йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади саноат, табиий объектлар таркибидаги хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усулларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентларини ППД-1 толасига иммобиллашнинг оптимал шароитлари: муҳитнинг таъсири, толанинг статик ва динамик алмашилиш сифимлари, боғ ҳосил қилишда иштирок этаётган органик реагентнинг аналитик фаол функционал гуруҳларини, иммобиллаш механизмини аниқлаш;

толага иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ҳамда ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси билан хром ва марганец ионларини комплекс ҳосил қилишининг оптимал шароитлари: эритма муҳити, Бугер-Ламберт-Бер қонунинига бўйсунуши, ҳалақит берувчи ионларнинг таъсирини аниқлаш;

комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константалари, таркиби, комплекс ҳосил бўлиш механизмини аниқлашда квант-кимёвий ҳисоблаш, ИҚ ва нур ютиш ҳамда қайтариш спектроскопияси, рентгено-флуоресцент усулларининг танланган органик реагентларнинг аналитик хоссалари билан боғлиқлигини аниқлаш;

Хром (III) ва марганец (II) ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усулини ишлаб чиқиш:

ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усулини хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашда турли модел, бинар, учламчи ва мураккаб аралашмалари, оқава сувлар ҳамда кимё саноати чиқинди маҳсулотлари намуналарига қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти саноат корхоналари чиқиндилари, тупроқ, табиий ва оқава сувлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети хром ва марганец ионлари, уларнинг бирикмалари, ПАН асосидаги модификацияланган толалар, сульфо-, азо-, карбоксил-, гидроксил- гуруҳлар тутган органик реагентлар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Оптик (спектрофотометрик, сорбцион-спектрофотометрик, нур қайтариш спектроскопияси, рентген-флуоресцент) анализ усуллари, элемент анализи, ИҚ-спектроскопияси ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ҳамда ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентларининг фаол функционал ва аналитик гуруҳлари толали сорбентларга иммобиллашнинг ва комплекс ҳосил бўлишнинг квант-кимёвий ҳисоблашлари (Gaussian дастури) ёрдамида аниқланган;

толага органик реагентларнинг иммобилланиш ва металл ионлари билан комплекс ҳосил қилиш оптимал шароитлари топилди, улар асосида хром(III) ҳамда марганец (II) ионларини эритма муҳити кислотали бўлганда комплекс ҳосил қилишига ҳалақит берувчи ионларнинг таъсири камайганлиги исботланган;

комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константалари Комарь ва Толмачёв усули ёрдамида, комплекс таркиби эса $Me:R=1:1$ нисбатда реакцияга киришиши Асмуснинг тўғри чизиқлар, изомоляр сериялар, тўйинтириш усуллари ёрдамида исботланган;

хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашда иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоқислотанинг икки натрийли тузи ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталари ёрдамида сорбцион-спектрофотометрик усули ишлаб чиқилган;

ишлаб чиқилган усул турли модел, бинар, учламчи, мураккаб аралашмалар, табиий ва оқова сувлар ҳамда кимё саноати чиқинди маҳсулотлари намуналарида хром ва марганецни аниқлашга қўлланилган, натижада метрологик параметрлари юқорилиги исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоқислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислота реагентларини ППД-1 толасига иммобиллашнинг ва комплекс ҳосил бўлишининг оптимал шароитлари аниқланган;

хром (III) ва марганец (II) ионларини иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоқислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталар билан аниқлашда ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усулини қуйи аниқланиш чегараси спектрофотометрик усулига нисбатан бир неча марта камайганлиги исботланган;

хром (III) ва марганец (II) ионларини иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоқислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислота билан сорбцион-спектрофотометрик усулида атроф-муҳит объектлари бўлган табиий ва оқова сувлари ҳамда тупроқ таркибидан аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги олинган натижаларни “киритилди-топилди”, “қўшимчалар қўшиш”, квант-кимёвий ҳисоблашлар ва бошқа усуллар билан тасдиқланганлиги, атроф-муҳит объектларининг реал намуналари ДСТ усуллари билан солиштирилганлиги ва математик статистик усуллари ёрдамида қайта ишланганлиги билан асосланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти полимер ташувчиларга органик реагентларни иммобиллашнинг оптимал шароитлари аниқланганлиги, уларни хром (III) ва марганец (II) ионларига танлаб таъсир этувчанлигини ошириш имкониятлари кўрсатиб берилди, бегона ҳалақит берадиган ионларнинг таъсири камайтирилди, шунингдек реагентларнинг иммобилланиши ҳисобига хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашнинг аналитик ва метрологик параметрлари яхшиланганлиги билан ифодаланган.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик усуллари табиий ва саноат

объектлари анализда қўлланилиши аналитик кимёнинг муаммоларини ечишга хизмат қилиш билан ифодаланган.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши: Саноат оқава сувларида хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлаш ва тозалашнинг янги сорбцион-спектроскопик усулини ишлаб чиқиш бўйича олиб борилган тадқиқот натижалари асосида;

иммобилланган органик реагентлар ёрдамида хром ва марганец ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик усули Олмалик кон-металлургия комбинати акциядорлик жамиятининг “Марказий аналитик лабораторияси” амалиётига жорий қилинган. (“Олмалик кон-металлургия комбинати” АЖ нинг 2021 йил 11-октябрдаги 1263/1-сон маълумотномаси). Натижада оқава сувларда хром (III) ва марганец (II) ионларини тезкор аниқлаш имконини берган;

хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлаш ва ажратиш усули Навоий кон-металлургия комбинатининг амалиётига жорий қилинган (“Навоий кон-металлургия комбинати” ДК нинг 2021 йил 11 июнь 02-06-04/6195-сон маълумотномаси). Натижада оқава сувлар таркибидаги оғир металлларнинг ионларини аниқлаш ва самарали тозалаш имконини берган;

хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик усулидан ФЗ-20171024243 рақамли “Кобальт ва темир ионлари билан иммобилизацияланган азореагентларнинг физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ этиш” мавзусидаги амалий лойиҳада саноат чиқиндилари таркибидаги рангли металлларни аниқлашда фойдаланилган. (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 22 декабрдаги 89-03-5424-сон маълумотномаси). Натижада саноат чиқиндилари таркибидаги оғир ва заҳарли металл ионларини аниқлашнинг тест усулини ишлаб чиқиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари асосида 11 та, шундан, 4 та халқаро ва 7 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ҳамда муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация иши бўйича жами 17 та илмий иш нашр этилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 6 та, шундан, 5 та республика миқёсида, 1 та халқаро журналда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 119 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация ишининг долзарблиги ва зарурати, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари келтириб ўтилган, тадқиқотнинг объекти ва предмети ёритилган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги айтиб ўтилган, тадқиқотларнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари келтирилган, олинган

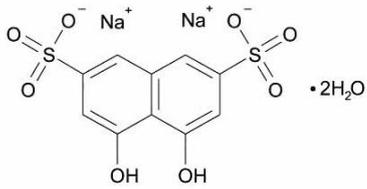
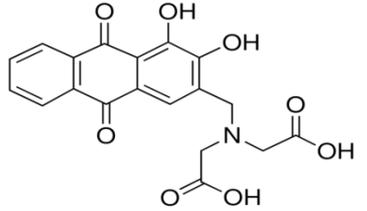
натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти ёритиб берилган, тадқиқот натижаларининг жорий этилиши бўйича маълумотлар келтирилган, диссертация ишига доир илмий мақолалар ҳамда тезислар чоп этилган, диссертациянинг тузилиши тўғрисидаги маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“Хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлаш усуллари”** номли биринчи бобида хром ва марганец ионларини физик-кимёвий усуллар ёрдамида турли хил толасимон сорбентлар билан аниқлаш, шунингдек, оғир ва заҳарли ҳисобланган хром (III) ва марганец (II) ионларини турли хил объектлардан 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ҳамда ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентлари ёрдамида сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш усуллари ва натижалари умумлаштирилган. Органик реагентларни толасимон сорбентларга иммобиллаш, улар асосида кўплаб оғир ва заҳарли металлларни, шу билан бирга хром ва марганец ионлари ҳам етарлича ўрганилмаганлиги кўрсатилган.

Бу эса тадқиқот объектини кўрсатади, табиати турлича бўлган бир қанча сорбентлардан фойдаланиш, уларни сорбцион-спектрофотометрик ва визуал-тест усуллари қўлланилиши, оптик ва электрокимёвий сенсорлардан фойдаланилиши ҳақида кўплаб маълумотларнинг таҳлиллари умумлаштирилган. Бундан ташқари хром ва марганец ионларини табиий ва бир қанча ҳудудлар ичимлик сувларидан аниқлашнинг оптик, электрокимёвий ва бошқа кўплаб замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ўрганилиб усулларнинг бир-бирига нисбатан бир қанча аналитик кўрсаткичлари солиштирилиб маълумотлар умумлаштирилди.

Диссертациянинг **“Хром ва марганеци ионларини аниқлашда ишлатиладиган асбоблар, материаллар ва реактивлар эритмалар ва реагентларни тайёрлаш усуллари”** номли иккинчи бобида толасимон сорбентларга иммобилланган органик реагентлар олиш учун турли хил синфга мансуб таркибида фаол-функционал гуруҳ тутган органик бирикмалардан ҳамда ЎзМУ Полимер моддалар кимёси кафедраси ходимлари томонидан ПАН асосида синтез қилинган толалардан фойдаланилди (1-жадвал). Бундан ташқари тадқиқот жараёнида фойдаланилган асбоблар ва таҳлил усуллари органик реагентлар, металл тузларининг стандарт ва ишчи эритмаларини ДавСТ усуллардан фойдаланган ҳолда тайёрлаш, намуналарни танлаш, уларни таҳлилга тайёрлаш усуллари келтирилган. Иммобилизация жараёнини олиб боришда толанинг статик ва динамик алмашилиш сиғимларини сорбция ҳамда десорбция ишларини амалга ошириш, моддалар таркибини аниқлаш ишлари келтирилган. Ишда фойдаланилган органик реагентларнинг тузилиш формулалари 1-жадвалда келтирилган.

Органик реагентларнинг тузилиш формулалари

№	Реагент номи	Техник номи. Брутто формуласи	Реагентнинг тузилиш формуласи
1	1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи	$C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot 2H_2O$ 400,29 г/моль	
2	Ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси	$C_{19}H_{15}NO_8$ 385г/моль	

Арзон маҳаллий хомашёлардан ПАН асосида синтез қилиб олинган – толасимон сорбентларга иммобилланган органик реагентларнинг физик-кимёвий хоссалари тадқиқ қилинди. Синтез қилиб олинган толасимон сорбентларга иммобиллашнинг мақбул шароитлари 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвал

Органик реагентларни иммобилланишининг қулай шароитлари
($m_H=0,2$ гр.)

Реагент	Ташувчи	pH	Буфер аралашма ҳажми, мл	Ютилиш максимуми, λнм	Вақт, мин.
ДНДК	ППД-1	3,0	5,00	356	5-30
АМДК	ППД-1	4,0	5,00	440	5-40

Кейинги изланишларда оптимал ташувчи сифатида танлаб олинган ППД-1 толага иммобилланган 1,8-диоксинафталин 3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ҳамда ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентларидан фойдаланилди, улар хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлаш учун қўлланилди.

Диссертация ишининг “Хром ва марганец ионларининг комплекс ҳосил қилиш ва иммобилланиш шароитларини оптималлаштириш” номли учинчи бобида реагентларнинг оптик ва физик-кимёвий хусусиятлари, улар ёрдамида хром ва марганец ионлари билан комплексларини олишнинг мақбул шароитлари келтирилган (3-4-жадвал).

Фойдаланилаётган органик реагентларда мавжуд турли хил ФФГ ва ААГ таъсири ўрганилиб бир вақтнинг ўзида ППД-1 толасига органик реагентлар иммобилланганда ҳам ушбу фаол гуруҳлар танлаб таъсир этувчанлик қобилиятини йўқотмайди.

3-жадвал

Реагентларни ППД-1 толасига иммобилланишининг вақтга боғлиқлиги ДНДК ($\lambda=356$ нм), АМДК ($\lambda=440$ нм)

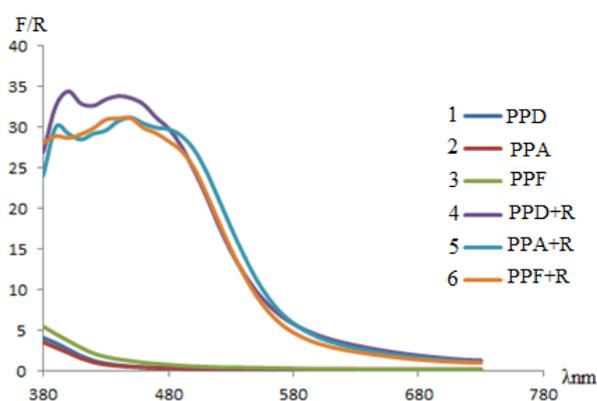
t мин.	5	10	15	20	25	30	40	50
ДНДК	0,05	0,1	0,16	0,2	0,23	0,24	0,24	0,24
АМДК	0,04	0,15	0,2	0,24	0,26	0,27	0,28	0,28

4-жадвал

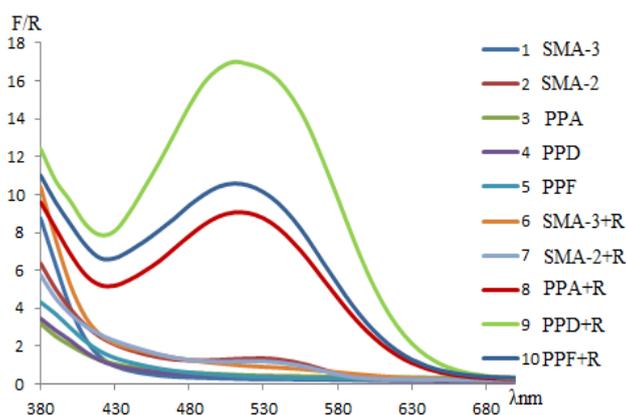
Оптимал буфер эритма танлаш

Буфер эритма	pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R%													
ДНДК(1,8-диоксинафталин 3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи	Универсал	32	56	80	62	53	34	17	8	-	-	-	-
	Цитратли	-	20	30	45	38	35	-	-	-	-	-	-
	Фосфатли	-	-	-	-	14	18	19	12	-	-	-	-
	Тартратли	-	-	2	17	24	29	50	44	27	-	-	-
АМДК (ализарин-3-метиламино-N,N- дисирка кислотаси	Универсал	15	34	57	76	62	27	11	-	-	-	-	-
	Цитратли	-	8	18	25	19	14	-	-	-	-	-	-
	Фосфатли	-	-	-	-	23	39	34	19	-	-	-	-
	Тартратли	-	-	6	10	18	25	32	24	15	-	-	-

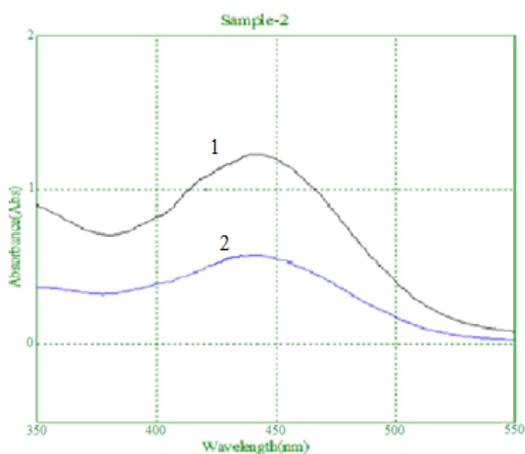
Олиб борилган изланиш натижаларидан маълум бўлдики, ААГ борлиги, ушбу реагентларнинг хром ва марганец ионларини аниқлашда танлаб таъсир этувчанлиги ҳамда сезгирлигини оширди.



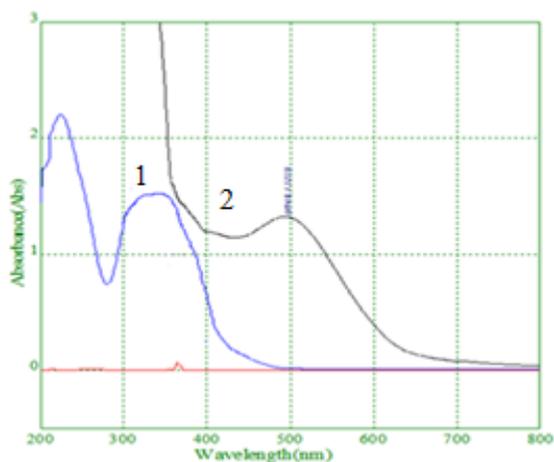
1-расм. ДНДК турли толаларда иммобилланишигача (1-3) ундан кейинги (4-6) нур қайтариш спектрлари ($C_R=0,2M$, $\lambda_R=440$ нм, $pH=3-3.5$). $m_{\text{сорб.}}=0,2000г$, $V=10мл$, $t=5$ мин).



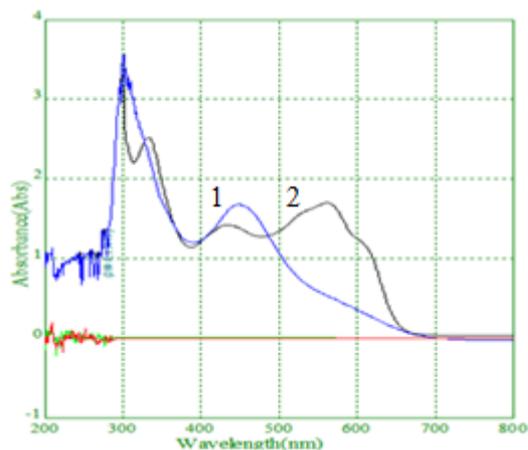
2-расм. АМДК турли толаларда иммобилланишигача (1) ундан кейинги (2) нур қайтариш спектрлари ($C_R=0,2M$, $\lambda_R=510$ нм, $pH=4$, $m_{\text{сорб.}}=0,2000$ г, $V=10$ мл, $t=5$ мин).



3-расм. АМДКнинг ППД-1 толага иммобилланишидан олдинги (1) ва кейинги (2) ютилиш спектрлари ($m_{\text{сорб}}=0,2000$ г, $V=10$ мл, $t=5$ мин).



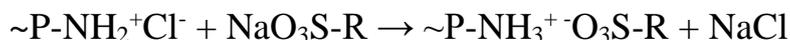
4-расм. ДНДК (1) ва унинг хром (III) билан комплексининг ютилиш спектри (2) $\lambda=356, 494$ нм.



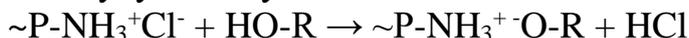
5-расм. АМДК(1) ва унинг марганец (II) билан комплексининг ютилиш спектри (2) $\lambda=440, 570$ нм.

Юқорида олинган спектрофотометрик таҳлил натижаларидан шундай хулосага келиш мумкинки, реагентларнинг нур ютилиш ва қайтариш спектрларининг таҳлили асосида (1-5 расм) спектрларида аналогия кузатилди. Ёруғлик ютилиши максимумларининг батохром силжиши органик реагентларнинг бир неча хил муҳитларда фарқли диссоциланишига боғлиқ экан. Хром(III) ва марганец (II) ионларини аниқлашда реакция кучли ва кучсиз кислотали муҳитда ишлаш даркор, сабаби бошқа муҳитда қайтмас реакция кетади ва оқибатда керакли бўлган аналитик сигнални олиш имкони йўқолади.

ДНДК ва АМДК реагентлар иммобилланишда энг мақбул ташувчи сифатида ППД-1 ҳисобланади. Бу реагентларнинг функционал гуруҳлари ҳамда ташувчи сорбент гуруҳлари ўртасида кимёвий боғланиш ҳисобига амалга ошади. Ўрганилаётган ДНДК ва АМДК реагентларнинг сульфогуруҳ, карбоксил гуруҳларининг ташувчи сорбентда мавжуд ион ҳолатдаги аминогуруҳлари билан қуйидаги механизм асосида реакцияга киришиши исботланди:

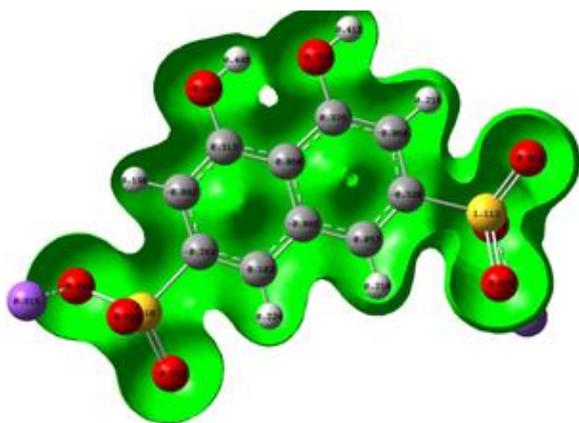


ДНДК реагенти учун эса қуйидаги механизми таҳлил қилинди

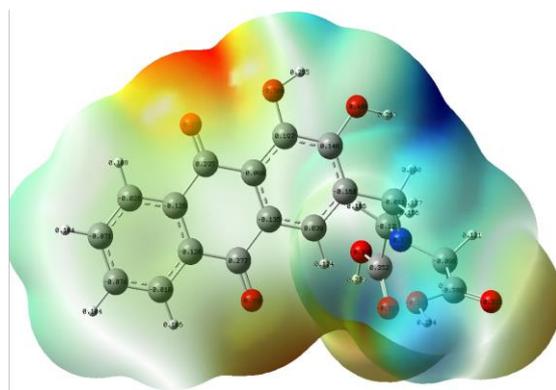


Тавсия этилган схема асосида реакциянинг кетишига иммобилланган ташувчилардаги ИҚ-спектрларининг ютилиш соҳаларининг силжиши кўрсатади, ушбу ютилиш соҳалари реакцияда иштирок этаётган ташувчиларнинг ФФГ ва иммобилланган органик реагентларига таъллуқли. Иммобилланган реагентларнинг ҳамда уларнинг аниқланаётган металл ионлари билан ҳосил қилган комплекслари структурасини ўрганишдаги электрон ва ИҚ-спектроскопияси таҳлил натижалари ушбу механизмни исботлади.

Квант-кимёвий усуллари ёрдамида реагентларнинг электрон булут зичликлари максимумларининг қийматлари топилди. Кислотали шароитда танлаб олинган реагентларнинг протонланиши асосида координацион боғ вужудга келади. Танлаб олиб иммобилланган реагентларда бир қанча потенциал марказлар мавжуд бўлади, булар азот, кислород атомларида электроманфийлик юқорироқ бўлганлиги сабабли металл атомларига кучли электростатик тортишувга эга.



6-расм. 1,8-диоксинафталин 3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузининг квант-кимёвий ҳисоблаш натижаси.



7-расм. Ализарин-3-метиламино- N,N-дисирка кислотасининг квант- кимёвий ҳисоблаш натижаси.

Юқорида фойдаланилаётган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-нинг икки натрийли тузида энг катта электрон булут зичлик сульфо гуруҳида эканлиги аниқланди, ва ушбу гуруҳ актив бўлганлиги сабабли толага иммобилланади, металл ионлари билан боғланиб комплекс ҳосил қилиши реагентдаги гидроксогуруҳлар ҳисобига амалга ошади.

Хром (III) ва марганец (II)ни иммобилланган ДНДК ва АМДК реагентлари билан комплексларининг натив реагентларнинг структураси, ташувчи сорбентларга иммобилланиш химизми ИҚ-спектрларнинг таҳлилларидан аниқланди. Органик реагентларнинг аниқланаётган металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларининг инфрақизил спектрлари ИК-Фурье спектрометрларида “Nicolet Justrument Corporation” (АҚШ), “Nicolet IS50: FT-IR Grows”, Шимадзу “IRAffinity-1” (Япония) олинди.

Диссертациянинг “**Хром (III) ва марганец (II) ионларини аниқлашнинг аналитик ва метрологик тавсифлари**” номли тўртинчи

бобида аниқланаётган металл ионларининг иммобилланган ДНДК ва АМДК органик реагентлари ёрдамида комплекс ҳосил бўлишнинг аналитик хусусиятлари аниқланди ва метрологик параметрлари топилган.

5-жадвал

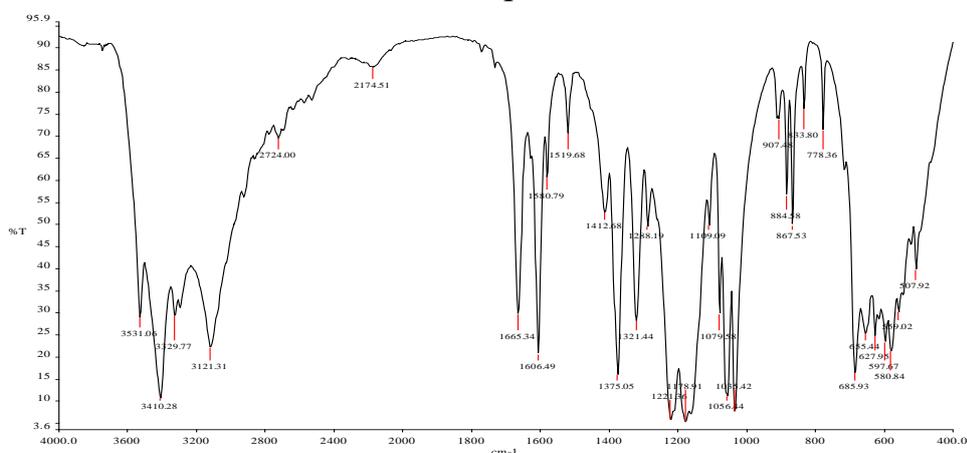
Комплекс ҳосил бўлишнинг оптимал шароитлари

№	ДНДК (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи)				АМДК (ализарин-3-метиламино-N,N- дисирка кислотаси)			
	λ_R , нм	λ_{CrR} , нм	$\Delta\lambda$	1 мм	λ_R , нм	λ_{MnR} , нм	$\Delta\lambda$	1 мм
1	356	494	138	10	440	570	130	10

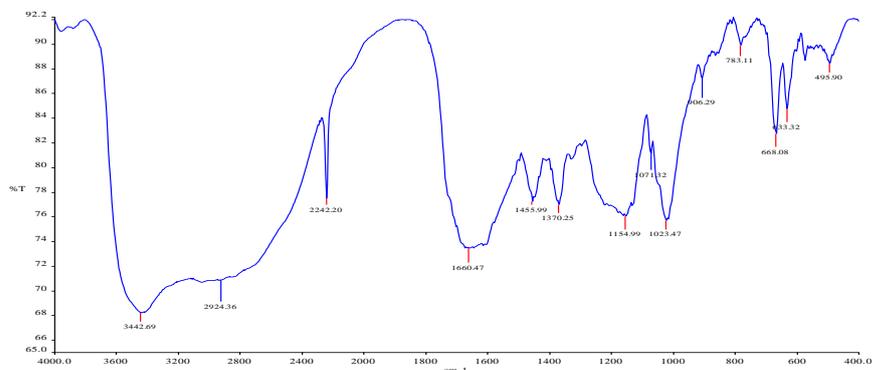
Толага иммобилланган органик реагентлар ёрдамида ўрганиланаётган металл ионларини аниқлашда аналитик сигналга реагентнинг муҳити, сарфланадиган вақти, табиати ҳамда бошқа кўплаб омиллар таъсир этиши адабиётлардан маълум. Шунинг учун тавсия этилаётган металл ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш шароитларини оптималлаштириш орқали ишлаб чиқилган усулнинг селективлигини ва сезгирлигини оширишга шу орқали эришилди. Бегона ҳалақит берадиган ионларнинг таъсир доираси камайтирилди. Ишлаб чиқилган усулнинг оптимал шароитлари 5-жадвалда келтирилган.

1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи реагентнинг ИҚ-спектрида 3129-3531 cm^{-1} соҳаларда –ОН гуруҳига тегишли бўлган ютилиш чўққилари кузатилган. 1056-1412 cm^{-1} C-S=O, -C=O боғларига тегишли ютилиш максимумлари кузатилган. 1109-833 cm^{-1} соҳа оралиғида ДНДК реагентнинг иккита фенил гуруҳига тегишли ароматик ҳалқа ютилишлари кузатилган.

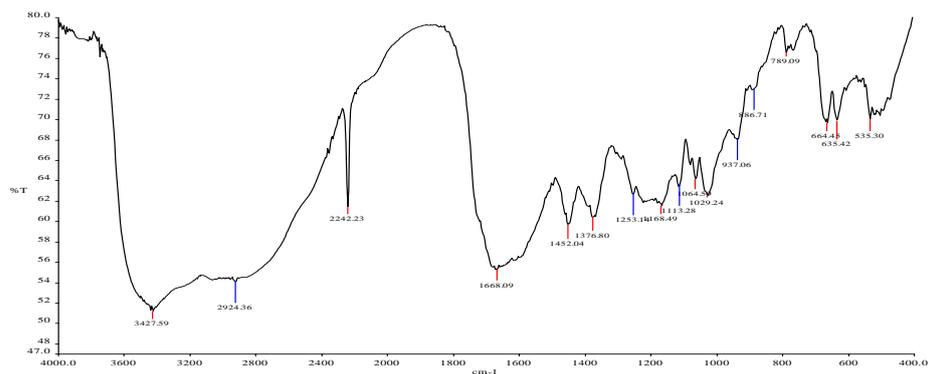
ППД-1 сорбентига иммобилланган ДНДК реагентнинг ИҚ-спектрида ютилиш чўққиларининг 3600-3300 cm^{-1} жуда кенг соҳада ҳосил қилганини кўришимиз мумкин. Бу кенгайишлар ташувчи ва ДНДК реагентининг молекулалараро водород боғлари ҳисобига ҳамда донор-акцептор боғлари ҳисобига иммобилланганидан далолат беради.



6-расм. 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи реагентининг ИҚ-спектри.



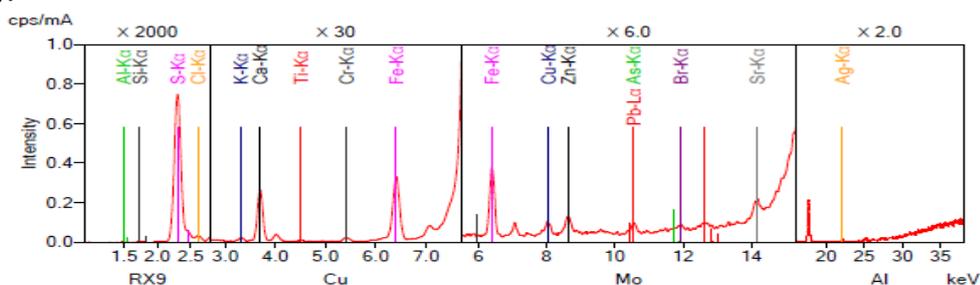
7-расм. Имобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокисло танинг икки натрийли тузи реагентининг ИҚ-спектри.



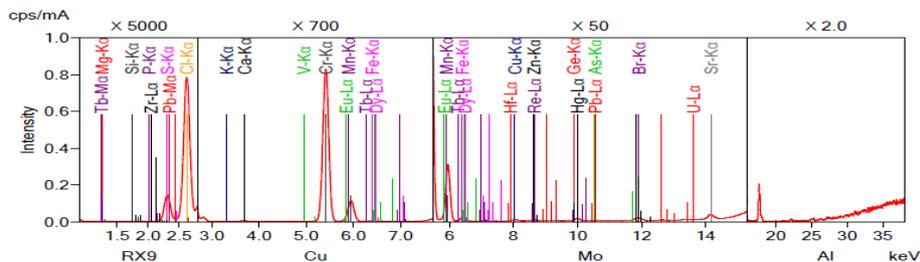
8-расм. ППД-1 толасига имобилланган ДНДК реагенти билан Cr (III) иони ҳосил қилган комплексининг ИҚ-спектри.

ППД-1 толасига имобилланган АМДК реагентнинг ИҚ-спектри ва АМДК реагентнинг ИҚ спектрлари солиштириш натижасида фарқли равишда 3550 см^{-1} соҳасида боғланмаган -OH гуруҳларига тегишли ютилиш максимумларининг 3294 см^{-1} соҳага сурилиб, молекулалараро боғ ҳосил бўлгани ҳисобига жуда кенгайган ҳолда чиққанини кузатишимиз мумкин. ППД-1 толасига имобилланган ДНДК реагенти билан Cr^{3+} иони ҳосил қилган комплексининг ИҚ-спектрида $533\text{-}664\text{ см}^{-1}$ соҳада Cr-O , Cr-N боғларига тегишли валент тебранишлари кузатилган.

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усулнинг тўғрилигини текшириш учун имобилланган ализарин-3-метиламино- N,N -дисирка кислотаси ҳамда 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи реагентлари ва улар асосида Cr ва Mn ионларини олинган комплекс бирикмаларнинг рентген-флуоресцент спектрлари олинган (9, 10 расмлар).



9-расм. ммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузининг рентген-флуоресцент спектри.

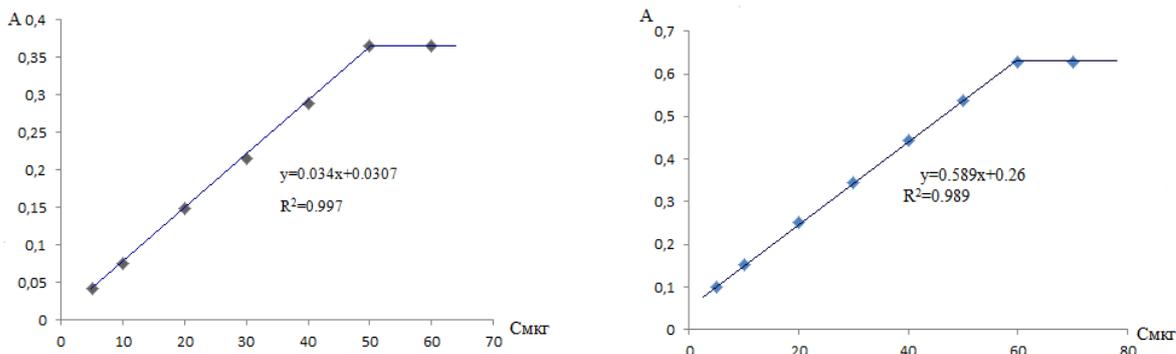


10-расм. Имобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфо кислотанинг икки натрийли тузи реагентининг хром (III) ни билан комплексининг рентген-флуоресцент спектри.

ППД-1 толага имобилланган толани ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентининг рентген-флуоресцент спекрларида ППД-1 толасида мавжуд бўлган Cl^- ионига тегишли юқори интенсивликдаги чўққисини кўришимиз мумкин. Имобилланган ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси билан марганец(II)нинг бирикишидан олинган комплекс бирикманинг рентген-флуоресцент таҳлилида марганец ионига тегишли интенсив чўққининг пайдо бўлишини полимерли ташувчида марганец билан янги комплекс бирикманинг ҳосил бўлганлигидан дарак беради.

Имобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфо кислотанинг икки натрийли тузи билан хром комплексининг рентген-флуоресцент спектрида аналогик ҳолат кузатилди.

Хром ва марганец ионларини имобилланган 1,8-диоксинафталин 3,6-дисульфо кислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентлари ёрдамида ҳосил бўладиган комплекс бирикмаларининг Бугер-Ламберт-Бер қонунига бўйсунуш чегараси аниқланди (13-расм).



13-расм. Имобилланган ДНДК, АМДК ёрдамида мос равишда хром ва марганец ионларини аниқлашнинг градуировкали графиклари.

Юқоридаги графиклардан кўриниб турибдики, Бугер-Ламберт-Бер қонунига бўйсунуш соҳаси 25 мл эритмада 0,2-2,4мкг/мл гача бўлган ораликда кузатилди. Корреляция коэффиценти эса 1 га яқин.

Хром (III) ва марганец(II) ионларини эритмаларда индивидуал равишда аниқлашда “киритилди-топилди” усулидан фойдаланилди, олинган таҳлил натижалари киритилган қийматларга мос келиши, нисбий стандарт четланишининг 0,33 дан ошмаганлиги кузатилди. Ушбу ишлаб чиқилган

усулнинг аниқлиги, қайта тикланувчанлиги ва тўғрилигидан дарак беради (6-жадвал).

Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усулларни хром (III) ва марганец (II) ионларини табиий объектларда иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоқислотасининг икки натрийли тузи ҳамда ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталари ёрдамида аниқлаш ва қўллаш имкониятларини синаш мақсадида иккиламчи, учламчи ва мураккаб аралашмаларда таҳлил ишлари олиб борилди. Хром (III) ва марганец (II) ионларини сунъий аралашмалар ҳамда реал объектлар таркибидан аниқлаш натижалари 6 ва 8-жадвалларда келтирилган.

6-жадвал

№	Комплекс бирикма таркиби	Комплекс бирикманин λ_{\max} nm	Таҳлил вақти	Нисбий стандарт четланиш қийматлари	Қуйи аниқлаш чегараси, мкг/мл
1	Cr:ДНДК 1:1	494	15	0,19	0,2
2	Mn:АМДК 1:1	570	15	0,12	0,2

7-жадвал

Хром(III) ионини сунъий аралашмалардан сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш натижалари (P=0,95; n=5)

Таҳлил қилинадиган аралашма таркиби, мкг	Топилди Cr, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	Sr
Cr(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15);	0,93±0,09	0,08	0,084
Cr (1,0)+Mn(2,0)+ Cd(4,0);	0,96±0,18	0,16	0,081
Cr (1,0)+Mn(2,0)+ Cu(1,0);	1,03±0,21	0,19	0,096
Cr (1,0)+Mn(1,0)+Cd(13,0)+Cu(10,0);	1,06±0,12	0,11	0,112
Cr (3,0)+Mn(5,0)+ Fe(15,0)+Zn(10,0);	2,87±0,68	0,59	0,121
Cr (0,5)+Mn(3,0)+Cd(2,0)+Cu(10,0)+Fe(30,0)	0,57±0,63	0,55	0,172

8-жадвал

Сунъий аралашмалардан марганец (II) ни “киритилди-топилди” усулида аниқлаш натижалари (n=5, P=0,95)

№	Киритилди, мкг/мл ($\bar{x} \pm \Delta X$)	Топилди, мкг/мл ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
1	1,1	1,11±0,072	4	0,04	0,036
2	2,2	2,25±0,089	5	0,09	0,040
3	4,4	4,47±0,180	5	0,15	0,045
4	8,8	8,77±0,195	4	0,26	0,029
5	17,6	17,62±0,148	5	0,38	0,021

Диссертациянинг “Ишлаб чиқилган хром ва марганец ионларини сорбцион-спектроскопик аниқлаш усуллариининг қўлланилиши” номли бешинчи бобида аниқланаётган ионларнинг ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усуллариини табиий объектлар намуналари таркибидан Cr^{3+} ва Mn^{2+} ни аниқлашга қўлланилган.

Ишлаб чиқилган усул бўйича олинган натижаларнинг тўғрилиги ва қайта тикланувчанлиги “қўшимчалар қўшиш” ва “киритилди топилди” усулларида табиий сувларнинг реал намуналарида аниқлаш орқали текширилди. Олинган натижалар 9-11-жадвалларда келтирилди.

9-жадвал

Хром (III) ионини Зарафшон дарё сувидан сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш натижалари (P=0,95)

Ион	киритилди, мг/л	топилди, мг/л	n	Sr
Cr+3	0,025	0,023±0,0015	4	0,05
	0,25	0,252±0,0125	5	0,04
	0,50	0,492±0,0132	5	0,02
	1,00	0,985±0,0384	4	0,03

Юқорида келтирилган жадваллардаги маълумотлардан маълумки хром ионини турли дарё ва оқава сувлардан аниқлашда ишлаб чиқилган усулнинг самарадорлигидан далолат беради.

10-жадвал

(“Навоий КМК”) Оқава сувида хром ионини аниқлаш натижалари (P=0,95)

№	Топилган Cr^{3+} , мкг/дм ³ ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
1	0,215±0,064	4	0,04	0,186
2	0,224±0,037	5	0,03	0,134
3	0,257±0,061	5	0,05	0,195
4	0,447±0,095	4	0,06	0,134
5	0,662±0,098	5	0,08	0,121

11-жадвал

Марганец ионини турли тупроқ намуналарида аниқлаш натижалари (n=5, P=0.95)

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

9,10-жадвалларда берилган маълумотлардан кўришиб турибдики, хром ва марганец ионларини табиий объектлар таркибидан иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислотаси реагентлари ёрдамида аниқлашда ишлаб чиқилган сорбцион-спектроскопик усулнинг аналитик ва метрологик кўрсаткичлари бирмунча яхшиланганлигидан далолат беради.

ХУЛОСА

1. Хром(III) ва марганец(II) ионларини сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш учун диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталар аналитик реагентлар сифатида тавсия этилди.
2. Хром ва марганец ионларини 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталар ёрдамида аниқлашнинг мақбул шароитлари таклиф қилинди.
3. 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталар реагентларнинг электрон булут зичликлари ярим эмперик усуллар ёрдамида аниқланди. Толали сорбентларга органик реагентларни иммобиллашда $-\text{SO}_3\text{H}$ ва COO^- гуруҳлар, металл ионлари билан комплекс ҳосил бўлишида эса $-\text{OH}$ ва $-\text{N}=\text{}$ иштирок этиши изоҳланди.
4. Хром ва марганец ионларини толага иммобилланган реагентлар билан ҳосил қилган комплексларининг тузилиши, механизми ИҚ-, нур ютиш, нур қайтариш, рентген-флуоресцент спектроскопия анализ усуллари билан исботланди, комплекснинг таркиби изомоляр сериялар ва Асмуснинг тўғри чизиқли усуллари ёрдамида $\text{Me}:\text{R}=1:1$ эканлигини аниқлаш имконини кўрсатади.
5. Хром ва марганец ионларини иммобилланган 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотанинг икки натрийли тузи ва ализарин-3-метиламино-N,N-дисирка кислоталар ёрдамида сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш усули ишлаб чиқилди, олинган натижаларнинг нисбий стандарт четланишлари қиймати 0,33 дан ошмаганлиги билан изоҳланади.
6. Ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик анализ усули Олмалиқ ва Навоий кон-металлургия комбинатларининг марказий лабораторияларидан синовдан ўтди ва стандарт намуналар, тупроқ, саноат оқова сувлари таркибидан Cr (III) ва Mn (II) ионларини аниқлашда тавсия этилди.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

МАДАТОВ УТКИРЖОН АБДИРАХИМОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА И МАРГАНЦА**

02.00.02-Аналитическая химия

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

Тошкент – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.PhD/K181

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель

Сманова Зулайхо Асаналиевна,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Султанов Марат Мирзаевич
доктор химических наук, доцент

Тиллайев Санжар Усманович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация

Ташкенский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2022 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) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №_____). Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2022 г.
(протокол рассылки №_____ от «_____» _____ 2022 г.)

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире развитие технологий и производства приводит к возрастающей потребности в применении хрома и марганца на практике. Известно, что хром и марганец используются в металлургической, химической, огнеупорной промышленности, в производстве гальванических элементов, керамики, получения красок, глазурей и эмали, органическом и неорганическом анализе. По этой причине концентрирование и накопление их в окружающей среде приводит к ряду негативных последствий. Поэтому создание малозатратных, портативных, быстродействующих методов с высокими метрологическими параметрами для определения ионов хрома и марганца остается актуальным.

Ученые химики всего мира проводят обширные исследования по разработке и развитию методов обнаружения ионов хрома и марганца с использованием комплексобразующих органических реагентов. В связи с этим, в последние годы одной из актуальных задач является определение механизма взаимодействия аналитико-активных групп в процессе иммобилизации органических реагентов на волокнистых носителях, подбор функционально-активных групп при образовании комплексов и создание новых методов определения ионов металлов. При обнаружении ионов хрома и марганца из различных объектов окружающей среды особое значение имеет создание современных селективных, экспрессных, высокочувствительных методов с использованием избирательных органических реагентов, иммобилизованных на волокнистых сорбентах.

В нашей стране в развитии химической промышленности особое внимание уделяется созданию «гибридных» методов определения ионов хрома и марганца в окружающей среде. На основе проводимых программных мероприятий достигнут значительный прогресс в этом направлении, в частности, ведется большая работа по контролю качества и количества ионов хрома и марганца в сточных водах, рудах, отходах производства. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены задачи «дальнейшего ускорения производства готовой продукции на основе переработки местного сырья, освоения принципиально новых видов продукции и технологий, совершенствования на новый уровень качества». В связи с широким применением в химической промышленности, народном хозяйстве таких металлов, как хром и марганец, актуальной является разработка современных, более надежных, быстродействующих и дешевых методов их обнаружения.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, указанных в постановлениях президента Республики Узбекистан от 2 марта 2020 года № ПП-5953 «О государственной программе по реализации в год развития науки, просвещения и цифровой экономики», от 7 февраля 2017 года № ПП-4947 «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию

химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности» и 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. Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В мире существует множество спектроскопических методов для обнаружения ионов хрома и марганца в составе руд, вод и почв производственных предприятий.

Многими учеными предложены методы, использующие для концентрирования и определения на иммобилизованных носителях органических реагентов, которые являются одним из новых подходов и отвечают всем требованиям по чувствительности и надежности. В этом направлении Ю.А.Золотов, Г.Д. Брыкина, Г.М.Мясоедова, Н.М. Кузьмин, Е.А.Скрипников, С.Б.Саввин, Б.М. Кондратенко, Е.И.Моросанова, В.Г.Амелин и др. разработаны спектроскопические и флуоресцентные методы, в которых в качестве различных носителей использовались силикагелевые сорбенты, природные цеолиты, полиэтиленовые пленки, нитрат целлюлозы, поликапроамидные гелевые мембраны, модифицированные сплавы кремнезема и др.

В Узбекистане разработкой быстрых и простых методов обнаружения ионов тяжелых металлов занимались Б.Д.Кабулов, Р.Х.Шестерова, А.М.Насимов, А.М. Геворгян, И.П.Джиянбаева Э.Абдурахманов. Применение иммобилизованных органических реагентов при обнаружении ионов хрома и марганца позволяет резко уменьшить мешающее влияние посторонних ионов, что увеличивает экспрессность анализа.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных и прикладных проектов плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана: Ф.22.7 «Синтез селективных органических реагентов» (2012-2016 гг.), А.12.53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях при разработке методов фотометрического и сорбционно-фотометрического определения экотоксикантов в объектах окружающей среды» (2015-2017 гг.) и ФЗ-20171024243 «Исследование физико-химических свойств иммобилизованных азореагентов при определении ионов кобальта и железа» (2018-2019).

Целью исследования является разработка сорбционно-спектроскопических методов определения ионов хрома (III) и марганца (II) в промышленных и природных объектах.

Задачи исследования:

найлены оптимальные условия иммобилизации реагентов динатриевой соли 1,8-диоксифталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-

N,N-диуксусной кислоты на волокне ППД-1: влияние среды, статическая и динамическая обменная ёмкость волокна, аналитико-активные функциональные группы реагента, участвующие в образовании связи, механизм иммобилизации;

найлены оптимальные условия комплексообразования ионов хрома и марганца с реагентами динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислотой: pH, среды, подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера, определены мешающие ионы;

определение константы устойчивости комплекса, состава и механизма комплексообразования, а также аналитических свойств органических реагентов кванто-химическими расчетными методами, ИК-, отражательной, электронной спектроскопией, рентгено-флуоресцентными методами по определению;

разработка сорбционно-спектрофотометрического метода определения Cr^{3+} и Mn^{2+} ;

применение разработанного сорбционно-спектрофотометрического метода определения ионов хрома и марганца в образцах модельных, бинарных, тройных и более сложных смесей, сточных водах и отходах химического производства.

Объектами исследования явились промышленные отходы, почва, природные и сточные воды.

Предметом исследования явились органические реагенты, ионы хрома и марганца, их соединения, модифицированные волокна на основе ПАН, сульфо-, азо-, карбоксил- гидроксил- содержащие органические реагенты.

Методы исследования. Использовались оптические (фотометрия, спектрофотометрия, сорбционно-спектрофотометрические, отражательная спектроскопия, рентгенофлуоресцентные) методы анализа, элементный анализ, ИК-спектроскопия и квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определены квантово-химическими расчетными методами реакционноспособность функционально-активных и аналитико-активных групп реагентов динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты, участвующих в иммобилизации и комплексообразовании (программа Гауссиан);

найлены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования органических реагентов с ионами металлов на волокнистом носителе, на основании чего доказано уменьшение влияния посторонних ионов в кислой среде, мешающих образованию комплексов с ионами хрома и марганца;

методами насыщения, изомолярных серий и Асмуса доказан состав комплекса, равный 1:1, константы устойчивости рассчитаны методами Комаря и Толмачёва;

разработан сорбционно-спектрофотометрический метод с использованием иммобилизованных ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты,

динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты для определения ионов хрома (III) и марганца (II);

разработанный метод применен к анализу ионов хрома (III) и марганца (II) в природных и сточных водах, отходах химической промышленности и доказано улучшение метрологических параметров их определения.

Практические результаты исследования:

определены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования на волокне ППД-1 реагентов динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты с ионами Cr^{3+} и Mn^{2+} ;

нижний предел обнаружения сорбционно-спектрофотометрического метода, разработанного для определения ионов хрома (III) и марганца (II) с иммобилизованной динатриевой солью 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислотой уменьшилось в несколько раз по сравнению со спектрофотометрическим;

иммобилизованные реагенты динатриевая соль 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислота применены для сорбционно-спектрофотометрического определения ионов хрома (III) и марганца (II) при анализе сточных вод и почв.

Достоверность результатов исследования основана на том, что полученные результаты подтверждались методами «введено-найдено», «добавок», квантово-химическими расчетами и другими методами на реальных образцах объектов окружающей среды, сравнивались ГОСТ методами и обрабатывались с использованием методов математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в определении оптимальных условий иммобилизации органических реагентов на полимерных носителях, возможности повышения селективности и чувствительности к ионам хрома (III) и марганца (II), снижения влияния посторонних мешающих ионов, а также улучшения аналитических и метрологических параметров обнаружения ионов хрома и марганца.

Практическая значимость исследований заключается в применении сорбционно-спектрофотометрических методов определения ионов хрома (III) и марганца (II) при анализе природных и промышленных объектов, содержащих данные металлы служащих для решения задач аналитической химии.

Внедрение результатов исследования. По результатам исследований разработку нового сорбционно-спектроскопического метода определения и очистки ионов хрома (III) и марганца (II) в промышленных стоках:

в АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» испытан сорбционно-спектрофотометрический метод определения ионов хрома и марганца с использованием иммобилизованных органических реагентов, который внедрен в практику «Центральной аналитической лаборатории»

Алмалыкского ГМК. (Справка АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» № 1263/1 от 11.10.2021). В результате дана возможность быстрого обнаружения ионов хрома (III) и марганца (II) в сточных водах;

метод обнаружения и разделения ионов хрома (III) и марганца (II) внедрен в практику «Центральной аналитической лаборатории» Навоийского горно-металлургического комбината (Справка АО «Навоийский горно-металлургический комбината» № 02-06-04/6195 от 11.06.21). В результате дана возможность определения и эффективной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов;

сорбционно-спектрофотометрический метод определения ионов хрома (III) и марганца (II) применен в прикладной работе № ФЗ-20171024243 «Исследование физико-химических свойств иммобилизованных азоагентов с ионами кобальта и железа» при определении цветных металлов в составе шламов. (справка от Министерства высшего и среднего специального образования республики Узбекистана № 89-03-5424 от 22 декабря 2020 года). В результате разработан тест-метод обнаружения ионов хрома (III) и марганца (II) в промышленных отходах.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были освещены и обсуждены на 11, в том числе 4 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Опубликовано 17 научных работ по теме диссертации в рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан изданиях для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций: 6 статей, в том числе 5 статей в республиканском, 1 научная статья в международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составил 119 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во вводной части описываются актуальность и необходимость диссертационной работы, цели и задачи исследования, объект и предмет исследования, соответствие приоритетам науки и техники Республики Узбекистан, научная новизна и практические результаты исследований, теоретическая и практическая значимость результатов. Приводятся сведения о внедрении результатов исследований, публикации научных статей и тезисов по диссертации, сведения о структуре диссертации.

Первая глава диссертации озаглавлена «**Методы определения ионов хрома (III) и марганца (II)**», где приводятся данные с использованием физико-химических методов определения ионов хрома и марганца различными волокнистыми сорбентами, а также методы и результаты сорбционно-спектрофотометрического определения с использованием реагентов динатриевой соли 1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты, ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусная кислота. Показано, что

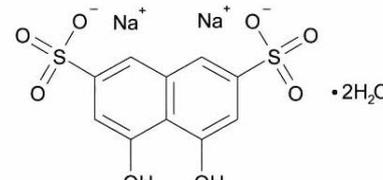
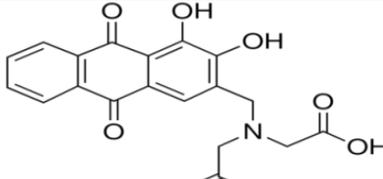
иммобилизация органических реагентов на волокнистые сорбенты для определения многих тяжелых и токсичных металлов, в том числе ионов хрома и марганца, недостаточно изучены.

Обобщены данные по анализу большого числа источников по использованию сорбентов различной природы, их применения в сорбционно-спектрофотометрических и визуально-тестовых методах, оптических и электрохимических сенсорах, что указывает на актуальность исследования. Кроме того, изучены оптические, электрохимические и многие другие современные физико-химические методы определения ионов хрома и марганца в природной и многозональной питьевой водах, проведено сравнение и обобщение ряда аналитических показателей.

Во второй главе диссертации «Используемые приборы, материалы и реактивы при определении хрома и марганца, способы приготовления растворов и реагентов» для получения органических реагентов, иммобилизованных на волокнистых сорбентах использованы органические соединения, относящиеся к разным классам и имеющие в своем составе функционально-активные группы, а также методики получения волокон, синтезированных на основе ПАН, сотрудниками кафедры химии полимеров НУУз (таблица 1). Кроме того, приведены инструментальные методов анализа, применяемые в исследованиях, методики приготовления органических реагентов, приготовление стандартных и рабочих растворов солей металлов по ГОСТ методике и методики подготовки проб к анализу. В процессе иммобилизации рассчитывали статическую и динамическую обменную емкость сорбента (СОЕ и ДОЕ), сорбцию и десорбцию при определении металлов. Структурные формулы органических реагентов, использованные в работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные формулы органических реагентов

№	Название реагента	Техническое название, Брутто формула	Структурная формула реагента
1	динатриевая соль 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты	$C_{10}H_6Na_2O_8S_2 \cdot 2H_2O$ 400,29 г/моль	
2	ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусная кислота	$C_{19}H_{15}NO_8$ 385г/моль	

Исследованы физико-химические свойства динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты, иммобилизованных на волокнистых сорбентах,

синтезированных на основе ПАН, из дешевого местного сырья. Оптимальные условия иммобилизации синтезированных волокнистых сорбентов приведены в табл. 2.

Таблица 2

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

Реагент	носитель	pH	Объем буферной смеси, мл	λ_{max} нм Максимальное поглощение,	Время, мин.
ДНДК	ППД-1	3,0	5,00	356	5-30
АМДК	ППД-1	4,0	5,00	440	5-40

В исследованиях использовали реагенты ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусная кислота и динатриевая соль 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты, иммобилизованных на волокне ППД-1, выбранном в качестве оптимального носителя, для определения ионов хрома (III) и марганца (II).

В третьей главе диссертации «Оптимизация условий комплексообразования и иммобилизации ионов хрома и марганца» описаны оптические и физико-химические свойства реагентов, приведены данные по оптимальным условиям получения комплексов с ионами хрома и марганца (табл-3-4).

Изучено влияние различных ФАГ и ААГ, используемых органических реагентов, установлено, что даже при иммобилизации органических реагентов на волокне ППД-1 функционально-активные группы не теряют своей избирательной активности.

Таблица 3

**Зависимость иммобилизации реагентов на волокне от времени ППД-1
($\lambda = 356$ нм, АМДК, $\lambda = 440$ нм)**

t мин.	5	10	15	20	25	30	40	50
ДНДК	0,05	0,1	0,16	0,2	0,23	0,24	0,24	0,24
АМДК	0,04	0,15	0,2	0,24	0,26	0,27	0,28	0,28

Таблица 4

**Выбор оптимального буферного раствора
($I=1$, $t=5$, $\lambda=356, 440$)**

Буферный раствор	pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		R%											
ДНДК	Универсальный	32	56	80	62	53	34	17	8	-	-	-	-
	Цитратный	-	20	30	45	38	35	-	-	-	-	-	-
	Фосфатный	-	-	-	-	14	18	19	12	-	-	-	-
	Тартратный	-	-	2	17	24	29	50	44	27	-	-	-

AMDK	Универсальный	15	34	57	76	62	27	11	-	-	-	-	-
	Цитратный	-	8	18	25	19	14	-	-	-	-	-	-
	Фосфатный	-	-	-	-	23	39	34	19	-	-	-	-
	Тартаратный	-	-	6	10	18	25	32	24	15	-	-	-

Результаты исследований показали, что присутствие ААГ повышает селективность и чувствительность этих реагентов при обнаружении ионов хрома и марганца.

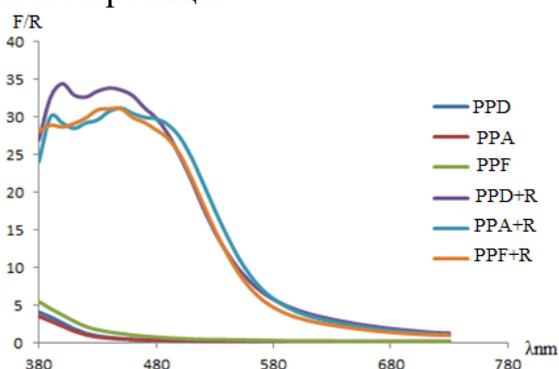


Рис 1. Функция Кубелки Мунка реагента ДНДК до и после иммобилизации на различных типах носителей ($C_R = 0,2M$, $\lambda_R = 440$ нм, $pH = 3$, $m_{сорб} = 0,2000$ г, $V = 10$ мл, $t = 5$

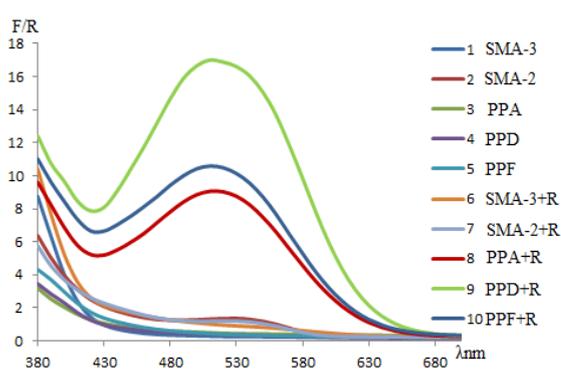


Рис 2. Функция Кубелки Мунка реагента АМДК до и после иммобилизации на различных типах носителей ($C_R = 0,2M$, $\lambda_R = 510$ нм, $pH = 4$, $m_{сорб} = 0,2000$ г, $V = 10$ мл, $t = 5$ мин).

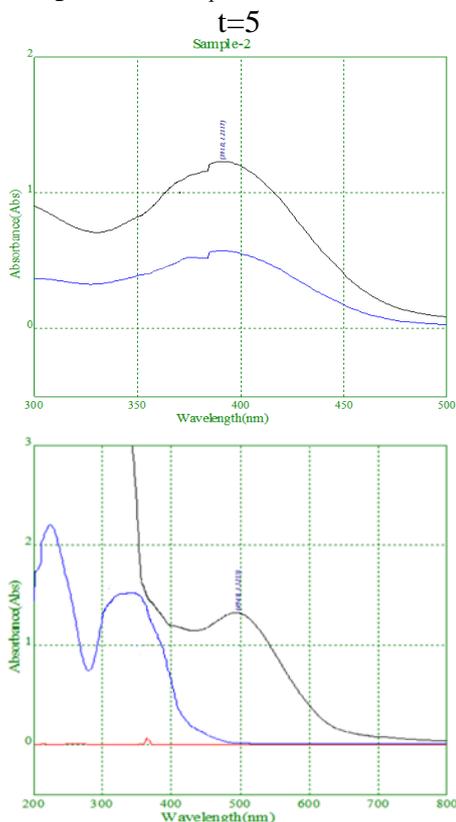


Рис 4. Спектр поглощения реагента ДНДК (1) комплекса с ионами хрома (III) (2) ($\lambda_R = 356$, $\lambda_{MeR} = 494$ нм)

Рис 3. Спектры поглощения реагента АМДК до (1) и после (2) иммобилизации на волокно ППД-1 ($m_{сорб} = 0,2000$ г, $V = 10$ мл, $t = 15$ мин).

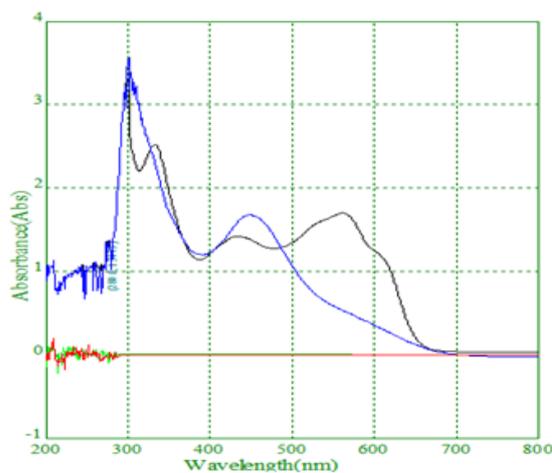
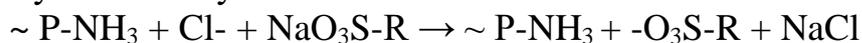


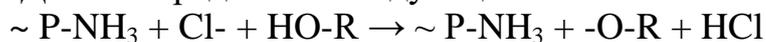
Рис.5. Спектр поглощения реагента АМДК (1) и его комплекса с ионами марганца(II) (2) ($\lambda_R = 440$, $\lambda_R = 570$ нм)

Из результатов спектрофотометрического и спектроскопии диффузного отражения анализа можно Анализ спектров поглощения и отражения реагентов показывает их (рис.1-5) аналогию. Батохромный сдвиг максимумов светопоглощения обусловлен различной диссоциацией органических реагентов в различных средах. При определении ионов хрома (III) и марганца (II) реакция должна протекать в сильно и слабокислой среде, т.к. в щелочной среде протекает необратимая реакция и в результате отсутствует возможность получения нужного аналитического сигнала.

Наилучшим носителем для иммобилизации реагентов ДНДК и АМДК является сорбент ППД-1. Взаимодействие реагента и носителя происходит за счет химической связи между ААГ группами реагентов и носителя. Доказано, что сульфогруппы исследуемых реагентов ДНДК и АМДК взаимодействуют с аминогруппами карбоксильных групп, присутствующих в сорбенте-носителе, по следующему механизму:



Для реагента ДНДК был предложен следующий механизм иммобилизации:



Согласно предложенному механизму о протекании реакции свидетельствует сдвиг областей поглощения в ИК-спектрах иммобилизованных носителей, которые принадлежат ФФГ и иммобилизованным органическим реагентам носителей, участвующих в реакции. Результаты анализа электронной и ИК-спектроскопии при изучении строения иммобилизованных реагентов и их комплексов с детектируемыми ионами металлов подтвердили предполагаемый механизм иммобилизации.

С помощью квантово-химических методов были найдены значения максимальных плотностей электронных облаков реагентов. На основе протонирования выбранных реагентов в кислых средах в результате электростатического притяжения электронной пары образуется координационная связь. Выбранные иммобилизованные реагенты имеют ряд потенциалных центров, в которых наибольшая электроотрицательность у атомов азота и кислорода и поэтому они обладают более сильным электростатическим притяжением к атомам металлов.

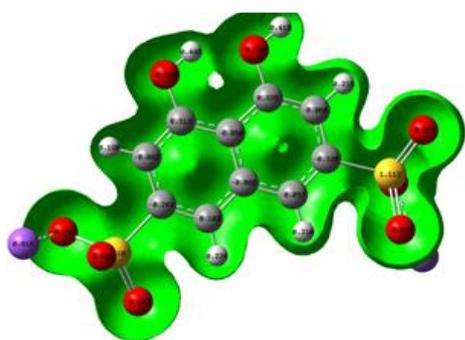


Рис. 6. Результаты квантово-химических расчетов динатриевой соли 1,8-диоксиафталин-3,6-дисульфокислоты.

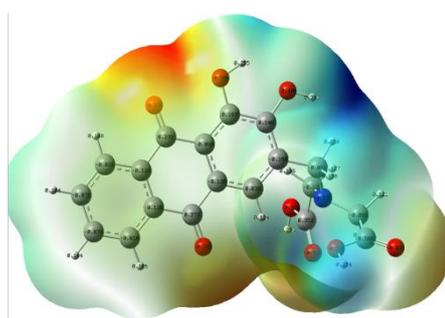


Рис. 7. Результаты квантово-химических расчетов ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты.

В структуре реагента динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты наибольшая плотность электронного облака оказалась у сульфогруппы и поскольку эта группа активна, реагенты иммобилизуются на волокне за счет этих групп, присутствующие в реагенте гидроксильные группы участвуют в комплексообразовании с ионами металла.

Строение комплексов иммобилизованных реагентов с ионами хрома (III) и марганца (II), химизм иммобилизации сорбентов-носителей определяли ИК-спектроскопическими и спектрофотометрическими методами. Инфракрасные спектры комплексов, органических реагентов, иммобилизованных соединений получали на спектрометрах IR-Fure Nicolet Justrument Corporation (США), Nicolet IS50: FT-IR Grows, Shimadzu IRAffinity-1 (Япония).

В четвертой главе диссертации «**Аналитические и метрологические характеристики методов сорбционно-спектроскопические определения ионов хрома (III) и марганца (II)**» исследованы аналитические свойства и комплексообразования ионов металлов с использованием иммобилизованных и нативных органических реагентов ДНДК и АМДК, определены метрологические параметры.

Таблица 5

Оптимальные условия комплексообразования

№	ДНК (динатриевая соль 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты)				АМДК (ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусная кислота)			
	λ_R	$\lambda_{Cr R}$	$\Delta\lambda$	1 мм	λ_R	$\lambda_{Mn R}$	$\Delta\lambda$	1 мм
1	356	494	138	10	440	570	130	10
2								

Из литературы известно, что на аналитический сигнал влияют рН среды, время, природа и многие другие факторы при обнаружении ионов металлов. Поэтому оптимизацией условий определения предлагаемых ионов металлов повышена селективность и чувствительность разработанных сорбционно-спектрофотометрических методик. Уменьшено влияние посторонних мешающих ионов, оптимальные условия разработанных методик приведена в таблице 5.

Изучение ИК-спектров реагента динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты показало, что в области 3129-3531 см^{-1} имеются полосы поглощения –ОН групп. В области 1056-1412 см^{-1} наблюдаются максимумы поглощения, относящиеся к С-S=O и -C=O связям. 1109-833 см^{-1} область относится к ароматическим фенильным группам.

В ИК спектре ДНДК иммобилизованного на ППД-1 сорбенте появляется широкая полоса в области 3600-3300 см^{-1} . Уширение в этой области объясняется образованием межмолекулярных водородных связей между ДНДК и носителем, а также донорно-акцепторных связей.

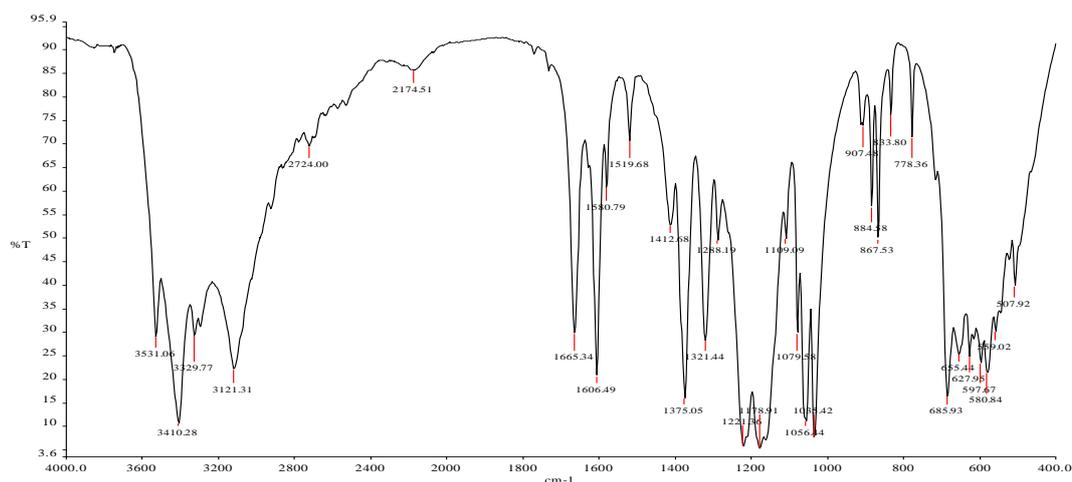


Рис. 6. ИК-спектры динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты

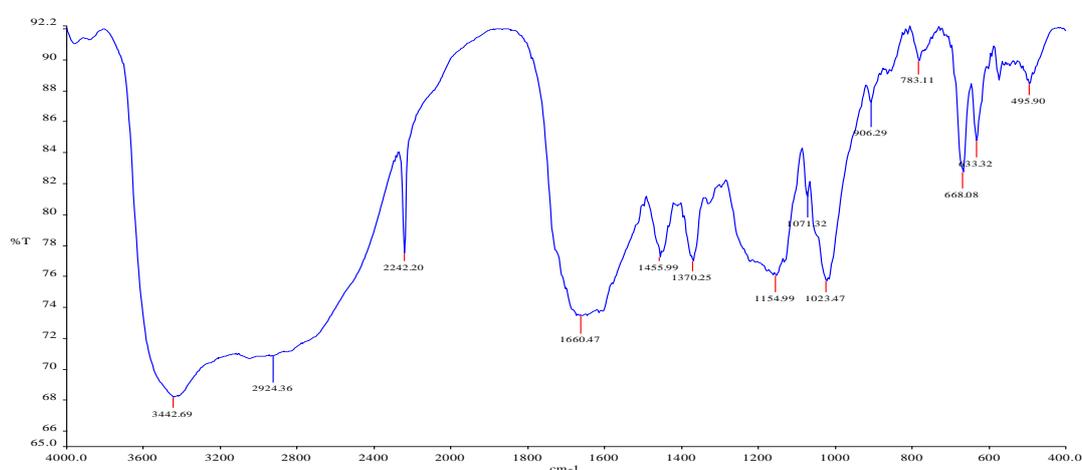


Рис. 7. ИК спектры иммобилизованной динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты

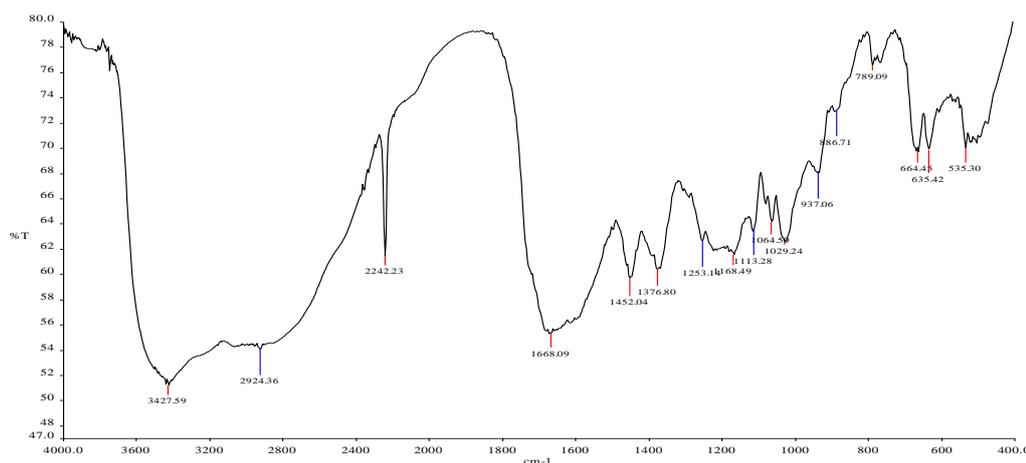


Рис. 8. ИК-спектры комплекса Cr(III) с реагентом ДНДК, иммобилизованным на волокне ППД-1.

В ИК спектрах комплекса хрома (III) с иммобилизованным на носителе ППД-1 реагентом ДНДК появляются в области $533-664\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям Cr-O- и Cr-N- связей. При сравнении ИК-спектров иммобилизованного на волокне ППД-1 реагента в спектре последнего наблюдается максимумы в области 3550 см^{-1} , характерные для -ОН групп,

которые при иммобилизации сдвигаются bathochromно на 3294 см^{-1} и уширяются за счет образования межмолекулярных водородных связей.

Для проверки правильности разработанной сорбционно-спектрофотометрической методики изучены рентгено-флуоресцентные спектры комплексов хрома (III) и марганца (II) с иммобилизованными ДНДК и АМДК и самих иммобилизованных реагентов (рис. 9, 10).

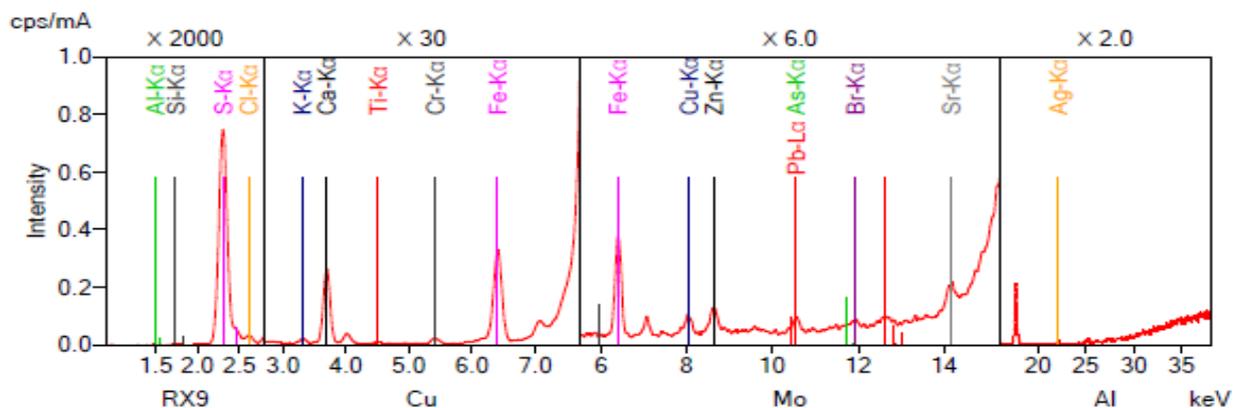


Рис. 9. Рентгенофлуоресцентный спектр иммобилизованной динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты

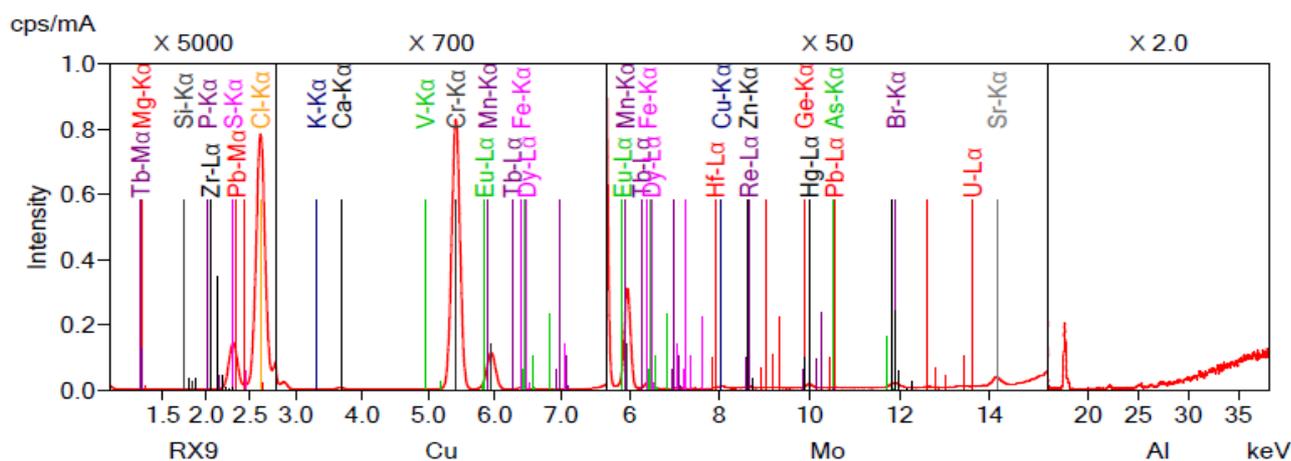


Рис. 10. Рентгенофлуоресцентный спектр комплекса реагента двух натриевых солей иммобилизованной динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты с хромом (III)

Из рентгено-флуоресцентных спектров иммобилизованной ализарин-3-метиламино -N,N-диуксусной кислоты на волокне ППД-1 видно, что имеется интенсивный пик характерный для Cl^- . При анализе спектров иммобилизованной ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты с ионами марганца появляется максимум, характерный для иона металла, что свидетельствует об образовании нового комплексного соединения марганца на полимерном носителе. Аналогичная картина наблюдается и для комплекса хрома с иммобилизованной динатриевой солью 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты.

Определена граница подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера для комплексных соединений ионов хрома и марганца с иммобилизованными

реагентами динатриевой солью 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислотой (рис.13).

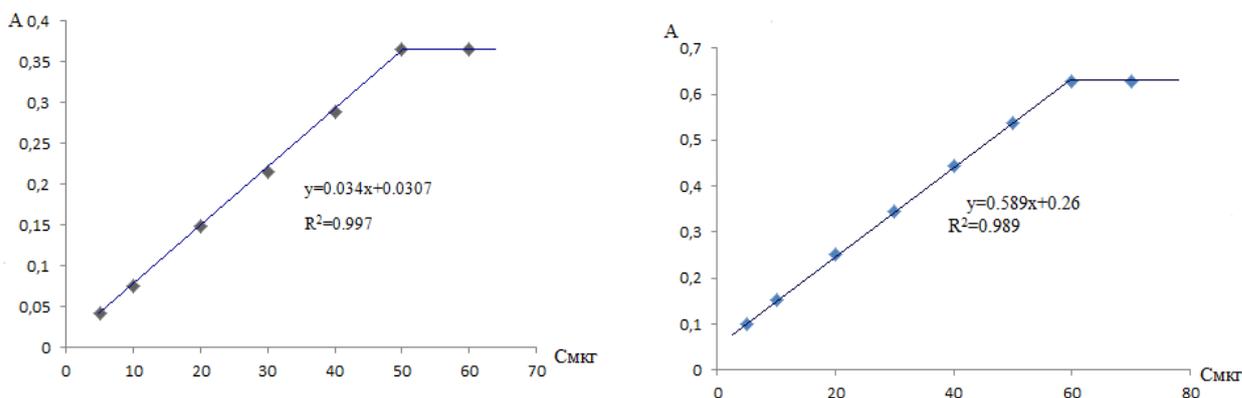


Рис. 13. Градуировочные графики для обнаружения ионов хрома и марганца иммобилизованными ДНДК, АМДК.

Как видно, из приведенных выше графиков, область подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера наблюдается в пределах 0,2-2,4 мкг/мл в 25 мл раствора. Однако при концентрациях выше указанного диапазона происходит отклонение от прямолинейной зависимости.

Возможности применения разработанных сорбционно-спектрофотометрических методов обнаружения ионов хрома (III), марганца (II) в природных объектах с использованием иммобилизованной динатриевой соли 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновой кислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты была проверены на индивидуальных, двойных, тройных и более сложных смесях в целях проверки правильности разработанной методики. Результаты определения ионов хрома (III) и марганца (II) в искусственных смесях и реальных объектах приведены в табл. 6-8.

При индивидуальном определении ионов хрома (III) и марганца (II) в растворах использовали методы «введено-найдено», «добавок», результаты анализа соответствовали введенным значениям, относительное стандартное отклонение не превышает 0,33. Это свидетельствует о точности и правильности разработанного метода.

Таблица 6

№	Состав	λ_{max} nm комплексного соединения	Время анализа	Значения относительного о стандартного отклонения	Нижний предел обнаружения мкг/мл
1	1:1	494	15	0,19	0,2
2	1:1	570	15	0,12	0,2

Таблица 7

Результаты сорбционно-спектрофотометрического определения ионов хрома (III) в сложных искусственных смесях (R = 0,95; n = 5)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Cr, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	Sr
Cr(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15);	0,93±0,09	0,08	0,084
Cr (1,0)+Mn(2,0)+ Cd(4,0);	0,96±0,18	0,16	0,081
Cr (1,0)+Mn(2,0)+ Cu(1,0);	1,03±0,21	0,19	0,096
Cr (1,0)+Mn(1,0)+Cd(13,0)+Cu(10,0);	1,06±0,12	0,11	0,112
Cr (3,0)+Mn(5,0)+ Fe(15,0)+Zn(10,0);	2,87±0,68	0,59	0,121
Cr (0,5)+Mn(3,0)+Cd(2,0)+Cu(10,0)+Fe(30,0)	0,57±0,63	0,55	0,172

Таблица 8

Определение марганца (II) в искусственных смесях (n = 5, R = 0,95)

№	введено, мкг/мл ($\bar{x} \pm \Delta X$)	найдено, мкг/мл ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	Sr
1	1,1	1,11±0,072	4	0,04	0,036
2	2,2	2,25±0,089	5	0,09	0,040
3	4,4	4,47±0,180	5	0,15	0,045
4	8,8	8,77±0,195	4	0,26	0,029
5	17,6	17,62±0,148	5	0,38	0,021

В пятой главе диссертации «Применение разработанных сорбционно-спектроскопического метода определения хрома и марганца» представлены результаты анализа по применению разработанных сорбционно-спектроскопических методов определения ионов металлов. Эти методы нашли применение при анализе хром- и марганецсодержащих сложных смесей и природных объектов.

Достоверность и воспроизводимость результатов, полученных разработанным методом, доказана обнаружением ионов в реальных пробах природных вод методом «добавок». Полученные результаты представлены в таблице 9-11.

Таблица 9

Проверка правильности сорбционно-спектрофотометрической методики методом “введено-найдено”

Ион	введено, мг/л	найдено мг/л	n	Sr
Cr ³⁺	0,025	0,023±0,0015	4	0,05
	0,25	0,252±0,0125	5	0,04
	0,50	0,492±0,0132	5	0,02
	1,00	0,985±0,0384	4	0,03

Таблица 10

Результаты определения ионов хрома сорбционно-спектрофотометрической методики (P = 0,95)

№	Найдено Cr ³⁺ , мкг/дм ³ ($\bar{x} \pm \Delta X$)	n	S	S _r
1	0,215±0,064	4	0,04	0,186
2	0,224±0,037	5	0,03	0,134
3	0,257±0,061	5	0,05	0,195
4	0,447±0,095	4	0,06	0,134
5	0,662±0,098	5	0,08	0,121

Из данных приведенных выше таблиц известно, что разработанный метод обнаружения ионов хрома в различных реках и сточных водах эффективен.

Таблица 11

Результаты определения ионов марганца в разных образцах почвы (P = 0,95)

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

Данные табл. 9 и 10 показывают, что использование иммобилизованных динатриевой соли 1,8-диоксифталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты. улучшают аналитические и метрологические характеристики сорбционно-спектрофотометрического определения ионов хрома и марганца и могут быть применены к анализу природных объектов.

ВЫВОД

1. Предложены иммобилизованные на полимерном носителе ППД-1 органические реагенты динатриевая соль 1,8-диоксифталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты в качестве аналитических реагентов.

2. Найдены оптимальные условия определения ионов хрома и марганца с использованием динатриевой соли 1,8-диоксифталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты.

3. Полуэмпирическими методами определены электронные плотности реагентов динатриевой соли 1,8-диоксифталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино-N,N-диуксусной кислоты. Показано, что в

иммобилизации участвуют $-\text{SO}_3\text{H}$ и $\text{COO}-$ группы, в образовании комплексов с ионами металлов $-\text{OH}$ и $-\text{N}=\text{}$ группы.

4. Строение комплексов хрома и марганца, образованных иммобилизованными на волокне реагентами изучали методами ИК- и электронной спектроскопии, состав комплекса определяли методами изомольных серий и Асмуса, которые равны 1:1.

5. Разработан метод сорбционно-спектрофотометрического определения ионов хрома и марганца с использованием иммобилизованной динатриевой соли 1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты и ализарин-3-метиламино- N,N -диуксусной кислоты, относительное стандартное отклонение результатов составил не более 0,33.

6. Разработанный сорбционно-спектрофотометрический метод опробирован в центральной лаборатории Алмалыкского и Навоийского горно-металлургических комбинатов и рекомендован к анализу стандартных образцов вод и почв, содержащих иона хрома и марганца.

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

INSTITUTE OF THE CHEMISTRY OF PLANT SUBSTANCES

MADATOV UTKIRJON

**ELABORATION OF SORPTION-SPECTROSCOPIC METHODS FOR THE
DETERMINATION OF CHROMIUM AND MANGANESE IONS**

02.00.02 – Analytical chemistry

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

Toshkent – 2022

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2019.2.PhD/K181

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

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

Scientific supervisor:

Smanova Zulaykho

doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Sultonov Marat Mirzayevich

doctor of chemical sciences, docent

Tillayev Sanjar Usmonovich

doctor of chemical sciences, docent

Leading organization:

Tashkent pharmaceutical institute

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

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

The abstract of the dissertation has been distributed on « ____ » _____ 2020 year

Protocol at the register № ____ dated « ____ » _____ 2020 year

Kh. Sharipov

Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences., Professor

D. Gafurova

Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, Professor

N.Qutlimurotova

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the study is to develop sorption-spectroscopic methods for the determination of chromium (III) and manganese (II) ions in industrial and natural objects.

The objects of the study are industrial waste, soil and natural source waters.

The scientific novelty of the research is as follows: immobilization of fibrous sorbents with active functional and analytical groups of diatrium salt of 1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulfonic acid and alizarin-3-methylamino-N,N-dioacetic acid by reagents containing sulfo, carboxyl and azogroups was demonstrated by our methods of quantum-chemical calculations (Gaussian programme);

optimal conditions for immobilization of organic reagents on a fibrous carrier and for chromium (III) and manganese (II) ion complexes formation with metal ions have been found, which proved decreasing the influence of ions preventing formation of chromium and manganese ion complexes in acid medium;

stability constants of complex compounds were calculated by the Komar and Tolmachev methods, and complexes react in the Me:R=1:1 ratio according to Asmus using direct, isomolar series, saturation methods;

the sorption-spectrophotometric method with the use of immobilized alizarin-3-methylamine-N,N-diuacetic acid, diatrium salt of 1,8-dioxynaphthalene-3,6-disulfonic acid for determination of chrome (III) and manganese (II) ions in natural and waste waters, wastes of chemical industry with improved metrological parameters is elaborated.

Implementation of research results. According to the results of research by elaboration of new sorption-spectrophotometric method for determining and purifying chromium (III) and manganese (II) ions in industrial effluents:

sorption-spectrophotometric method of determining chromium and manganese ions using immobilized organic reagents, which is implemented in practice "Central analytical laboratory" Almalyk mining and smelting plant. (Reference of JSC "Almalyk mining and smelting plant" № 1263/1 from 11.10.2021). As a result, it was possible to rapid determination of (III) and manganese (II) ions in waste water;

the method of detection and separation of ions of chromium (III) and manganese (II) was introduced in practics of "Central analytical laboratory" of Navoi mining-metallurgical combinate (Certificate of Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC No. 02-06-04/6195 dated 06/11/21). As a result, it was possible to detect and effectively purify waste water from chromium (III) and manganese (II) ions .

the sorption-spectrophotometric method for determination of chromium (III) and manganese (II) ions was applied in practical project No. FZ-20171024243 "Study of physical and chemical properties of immobilized azoagents with cobalt and iron ions". No. 89-03-5424 dated 22.12.2020). As a result, it was possible to elaborate test method for the detection of chromium and metal manganese ions in industrial waste

Structure and volume of the thesis. The thesis consists of an introduction, five chapters, a conclusions, a list of references and appendices. The volume of thesis is 119 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ

I бўлим

1. Мадатов Ў.А., Турамбетова А.К., Сманова З.А. Сорбционнo-спектрофотометрическое определение ионов марганца // СамДУ илмий ахборотномаси 2020 йил № 3/1 сон. с.96-100. (02.00.00 №9)

2. Мадатов Ў.А., Рузметов У.Ў., Махмадолиев С.Б., Турамбетова А.К., Сманова З.А. Нитрозафенолни аналитик реагент сифатида қўлланилиши // ЎЗМУ хабарлари 2020 № 3/1.87-92 б. (02.00.00, №12)

3. Мадатов Ў.А., Норматов Б.Р., Эрматова О.А., Сманова З.А. Иммуобилизованные азореагенты для определения хрома (III) // Universium 2021 № 1(79) с.35-40.(02.00.00, №2)

4. Мадатов Ў., Рахимов С., Сайфиев М., Сманова З. Марганец (II) ионини сорбцион-спектрофотометрик аниқлаш // ЎЗМУ хабарлари журнали 3/1 сон 302-307 б. (02.00.00, №12)

5. Мадатов У.А., Рахимов С.Б., Орзикулов Б.Т., Янгиева С.Б., Сманова З.А. Иммуобилизован ный реагент динатриевая соль 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты для определения ионов хрома // Композицион материаллар журнали. 2021 № 2 сон 209-213 б. (02.00.00, №4).

6. Madatov U.A., Rakhimov S.B., Normatov B.R., Smanova Z.A. Sorption-spectroscopic determination of manganese (II) ions by immobilized alizarin-3-methylamino N,N-disyric acid. Ўзбекистон кимё журнали 2021 йил 2 сон 70-77 б. (02.00.00, №6).

II бўлим

7. Сманова З.А., Мадатов Ў.А., Рахимов С.Б., Гафурова Д.А. Сорбционнo-спектрофотометрическое определение ионов марганца // Турли физик кимёвий усуллар ёрдамида нефт ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муоммолари Республика илмий-амалий анжуман материаллари . Қарши давлат Университети. 2019 йил 26-27 апрел 270-274б.

8. Сманова З.А., Мадатов Ў.А. Марганец (II) ионини 5-метил, передил 2-азо 2-гидрокси 4-метокси бензол ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш. // Кимёнинг долзарб муоммолари Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий амалий анжумани материаллари. 24-25-май, Тошкент-2019. 155-157 б.

9. Мадатов Ў.А., Рахимов С.Б., Сманова З.А. // Спектрофотометрическое определение содержания хрома (VI) в портландцементе.// Светлой памяти доктора химических наук, профессора Зайцевой Валентины Васильевны. «Симпозиум «химия в народном хозяйстве» 12-февраля 2020 г с.49.

10. Мадатов Ў.А., Рахимов С.Б., Сайфиев М.Н., Сманова З.А.// Марганец (II) ионини сорбцион-спектроскопик аниқлаш.//«Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар» Республика илмий техник анжумани. Урганч давлат университети 2021 йил 19-20 апрел 44-45 б.

11. Мадатов У.А., Исакулов Ф., Мирзаходжаева Л.Б., Сманова З.А. // Нитрозофенолни аналитик реагент сифатида қўлланилиши. International

scientific journal «global science and innovations 2020: CENTRAL ASIA» NUR-SULTAN, KAZAKHSTAN, june-july 2020 . p.14-18.

12. Rakhimov S.B, Madatov U.A, Chorshanbiev Sh.B, Zhuraev I.I, Smanova Z.A // Structure and analytical characteristics of derivative pyridylazo compounds.// International conference problems and solutions of advanced scientific research. LEMS. Andijan 2018. p.396-403.

13. Мадатов У.А., Халилова Л.М., Эрматова О.А., Рахимов С.Б. // Экстракционно-фотометрическое определение хрома с азореагентом 2-(5-метилпиридилазо)-2-гидрокси-5-метоксибензолом.// “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани тўплами Бухоро, 2020 йил 4-5 декабрь 482-483 б

14. Мадатов Ў.А., Сманова З.А.// Марганец (II) ионини имобилланган ализарин-3-метиламино N,N-дисирка кислотаси ёрдамида сорбцион-спектроскопик аниқлаш.// Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари Республика илмий-амалий анжумани материаллари 1-май 2021йил 206-207б.

15. Мадатов Ў.А., Юлчиева С.Т., Атакулова Н.А., Сманова З.А. // Сорбционно-спектрофотометрическое определение ионов марганца (II). // Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети профессори, кимё фанлари доктори Акбаров Ҳамдам Икромович таваллудининг 70 йиллиги ҳамда илмий фаолиятининг 45 йиллигига бағишланган кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани 2021 йил 4-5 февраль 240-241б.

16. Мадатов Ў.А., Сманова З.А., Норбоева М.А.// Хром(III) ионини сорбцион-спектроскопик аниқлаш. // Тошкент кимё-технология институти Тошкент вилояти чирчиқ давлат педагогика институти профессори, кимё фанлари доктори Махсумов Абдухамид Ғофурович таваллудининг 85 йиллиги ҳамда меҳнат ва илмий фаолиятининг 65 йиллигига бағишланган “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани 2021 йил 10-11 март 548-550 б.

17. Madatov U., Rakhimov S., Smanova Z. Sorption-spectroscopic determination of manganese (II) ions by immobilized alizarin-3-methylamino-N,N-disyric acid. // Матеріали III науково-практичної інтернет-конференції з міжнародною участю «фармацевтична наука та практика: проблеми, досягнення, перспективи розвитку» «фармацевтическая наука и практика: проблемы, достижения, перспективы развития» «pharmaceutical science and practice: problems, achievements, prospects» 15-16 квітня 2021 року Харків