

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH
ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI

NAZIROV SHOHJOHON SOBIROVICH

**MURAKKAB ARALASHMALAR TARKIBIDAGI Cu(II), Zn(II) VA
Ni(II) IONLARINI 7-BROM-2-NITROZO-1-GIDROKSINAFTALIN-3,6-
DISULFOKISLOTASI YORDAMIDA SPEKTROFOTOMETRIK
ANIQLASH USULLARINI ISHLAB CHIQISH**

02.00.02-Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Termiz-2025

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati
mundarijasi**

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

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

Nazirov Shohjohon Sobirovich

Murakkab aralashmalar tarkibidagi Cu(II), Zn(II) va Ni(II) ionlarini 7-brom-2-nitrozo-1-gidroksinaftalin-3,6-disulfokislotasi yordamida spektrofotometrik aniqlash usullarini ishlab chiqish..... 3

Назирова Шохжохон Сабирович

Разработка спектрофотометрических методов определения ионов Cu(II), Zn(II) и Ni(II) в составе сложных смесей с использованием 7-бром-2-нитрозо-1-гидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты21

Nazirov Shohjohon Sobirovich

Development of spectrophotometric methods for the determination of Cu(II), Zn(II), and Ni(II) ions in complex mixtures using 7-bromo-2-nitroso-1-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid39

E'lon qilingan ilmiy ishlar ro'yxati

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH
ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TERMIZ DAVLAT UNIVIRSITETI

NAZIROV SHOHJOHON SOBIROVICH

**MURAKKAB ARALASHMALAR TARKIBIDAGI Cu(II), Zn(II) VA
Ni(II) IONLARINI 7-BROM-2-NITROZO-1-GIDROKSINAFTALIN-3,6-
DISULFOKISLOTASI YORDAMIDA SPEKTROFOTOMETRIK
ANIQLASH USULLARINI ISHLAB CHIQISH**

02.00.02-Analitik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Termiz-2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2025.3.PhD/K1025 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Termiz davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (termizdu@umail.uz) va «ZiyoNet» axborot ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Turayev Xayit Xudaynazarovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Sultonov Marat Mirzayevich
kimyo fanlari doktori, professor

Qutlimurodova Nigora Hakimovna
kimyo fanlari doktori, professor

Yetakchi tashkilot:

Umumiy va noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi Termiz davlat universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 raqamli Ilmiy kengash asosidagi bir martalik Ilmiy kengashning «29» XII 2025-yil soat 10⁰⁰ da majlisida bo'lib o'tadi. Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

Dissertatsiya bilan Termiz davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№345 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil «15» XII kuni tarqatildi.
(2025-yil «15» XII da 1 raqamli reyestr bayonnomasi).



A.I.Umbarov
Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik
Ilmiy kengash raisi, t.f.d., prof.

Sh.A. Kasimov
Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik
Ilmiy kengash kotibi, k.f.d., prof.

Z.Z.Yaxshiyeva
Ilmiy darajalar beruvchi bir martalik
Ilmiy kengash qoshidagi bir martalik
Ilmiy seminar raisi, k.f.d., prof.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda ilm-fan, texnika, tibbiyot, atrof-muhit, oziq-ovqat va ishlab chiqarish mahsulotlarining turli xil sanoat chiqindilari hamda og‘ir va zaharli metall ionlari bilan ifloslanishi ijtimoiy-iqtisodiy ahamiyatga ega bo‘lgan kuchli ekologik muammolarni keltirib chiqarayotganligi sababli, ularni kelib chiqishini oldini olish asosiy vazifalardan biri hisoblanadi. Sanoatda og‘ir va zaharli metall ionlaridan oqilona foydalanish hamda ularning mikromiqdorini aniqlashda ekspress, arzon va selektiv bo‘lgan yangi uslublarni ishlab chiqish hamda nazorat qilish bo‘yicha keng qamrovli ishlar olib borilmoqda. Ayniqsa tabiiy suvlar, rudalar, sanoat chiqindi mahsulotlari va boshqa murakkab aralashmalar tarkibidagi Cu(II), Zn, Ni(II) ionlarini miqdoriy aniqlash usullarini ishlab chiqish muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda olib borilayotgan tadqiqotlarda og‘ir va zaharli metall ionlarini eritma holatida yordamida spektrofotometrik aniqlash usullari bilan tabiiy va oqova suvlar tarkibidan aniqlash, rudalar va sanoat chiqindilaridan ajratib olish, ularning tarkibini aniqlashning tanlab ta’sir etuvchan va yuqori sezgir usullarini ishlab chiqish bo‘yicha ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Dunyoning yetakchi olimlari tomonidan og‘ir va zaharli metall ionlarini, jumladan, Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashda yangi kompleks hosil qiluvchi funksional analitik guruhlarini saqlagan organik analitik reagentlarni qo‘llash orqali yuqori sezgirlikni, selektivlikni va ekspresslikni oshirishga alohida e’tibor berilmoqda.

Mamlakatimizda kimyo sanoatini rivojlantirishda atrof-muhit obyektlari tarkibidan Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashning sodda va arzon usullarini yaratishga alohida e’tibor qaratilmoqda. Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasida “Milliy iqtisodiyotning mutanosibligi va barqarorligini ta’minlashda sanoat, ilm fan, ishlab chiqarishni modernizatsiya qilish, texnik va texnologik jihatdan yangilash, mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo‘shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni jadal rivojlantirish” vazifalari belgilab berilgan. Bu borada respublikamizda Cu(II), Zn va Ni(II) kabi metall ionlari kimyo, aviatsiya, tibbiyot va xalq xo‘jaligi sanoatlarida keng qo‘llanilayotganligi sababli, ularni aniqlashning zamonaviy, ishonchli, ekspress va iqtisodiy jihatdan arzon usullarini yaratish muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining¹ 2022-yil 28-yanvardagi № PF-60-sonli “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida” gi Farmonlari hamda 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-sonli “Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi, 2022-yil 10-oktabrdagi PQ-338-sonli “Kimyo va gaz-kimyo sanoatini strategik rivojlantirishning maqsadli dasturini tasdiqlash to‘g‘risida”gi Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28-yanvardagi №PF-60-sonli “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida” gi Farmoni

Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi ustuvor yoʻnalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. “Kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” ustuvor yoʻnalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning oʻrganganlik darajasi: Bu sohada ishlariga eng koʻp havolalar qilingan quyidagi chet el olimlari: A.N.Vernigora, Y.N. Guskova, K.V.Katrich, N.D.Shepina, I.V.Misnik, A.Z.Zalov, Y.Karaman, T.A.Ali, A.F.Mohammed, S.J. Baqir, L.Zhao, E.Tesfaye, A.Sreekanth, T.V.Antonova, S. A. Chernenko, B.Ranganath, O.I.Yurchenko, A.S.Batrak, X.D. Li, Q.Z.Zhai, H.J.Mohammed, R.Khanam, S.Khan, R.Dashora, A.Giri, T.S.Reddy, N.Chandrasekhar, P.A.Borade, A.S. Gupta, V.D. Barhate, V.A.Funtikov, E.V.Shtrans, O.V.Chekun, S.Z.Mohammadi, D.Afzali va boshqalar metall ionlarini, shuningdek, Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini spektrofotometrik aniqlashning rivojlantirilishiga oʻzlarining salmoqli hissalarini qoʻshganlar.

Zamonaviy oʻzbek olimlari ham bu ilmiy yoʻnalishda munosib oʻrin egallab kelmoqda. Xususan, akademik Sh.T.Tolipov va uning shogirdlari R.X. Djiyanbayeva, N.B.Babayev, A.T.Tashxodjayev, T.Q.Xamraqulov, A.M. Gevorgyan, K.Z.Raxmatullayev, I.P. Shesterova, A.M.Nasimov, N.T.Turabov, E.Abduraxmanov, X.X.Turayev, O.F.Fayzullayev, Z.A.Smanova, Z.Z.Yaxshiyeva, va boshqa olimlarning soʻnggi yillarda olib borilgan ilmiy izlanishlar natijasida yangi organik analitik reagentlarning sintezi va ularni amaliyotga joriy etish boʻyicha sezilarli yutuqlarga erishildi. Tadqiqotlar jarayonida taklif etilgan reagentlar yordamida tahlil usullarining sezgirligi, selektivligi va aniqligi yuqori darajaga koʻtarilib, ularning keng qoʻllanish imkoniyatlari ilmiy asosda isbotlandi. Ammo, yangi organik reagentlardan foydalanib Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini spektrofotometrik aniqlash uchun, ekologik va analitik tahlillarda tadqiqotlar, amaliyotda yetarlicha oʻrganilmagan.

Tadqiqotning dissertatsiya bajarilgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari rejalari bilan bogʻliqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Termiz davlat universitetining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining OT-F7-34 “Kompleks hosil qiluvchi polifunksional ionitlar sintezi va ular yordamida baʼzi d-metallarni ajratishning nazariy asoslari” (2017-2020-yy) mavzusidagi fundamental loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini yangi organik reagent yordamida kompleks hosil qilish reaksiyasining spektrofotometrik aniqlash usulida maqbul sharoitlarini aniqlash hamda eksperss uslublarini ishlab chiqishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashda yangi reagent 7-brom-2-nitrozo-1-gidroksinaftalin-3,6-disulfokislotasidan (BNOKS-S,S-3,6) foydalanib turli komplekslarning hosil boʻlish sharoitlarini optimallashtirish va ularning oʻzaro taʼsirini aniqlash;

BNOKS-S,S-3,6 va uning metall ionlari bilan hosil qilgan komplekslarining spektral tavsiflarini aniqlash, shuningdek, haqiqiy molyar soʻndirish koeffisienti, muvozanat konstantalari va barqarorlik konstantalarini hisoblash;

kompleks birikmaning tarkibiy molar nisbati bir nechta mustaqil usullar:

izomolyar serialar, Asmusning to'g'ri chiziqlar va spektrfotometrik titrlash usullari yordamida aniqlash;

hosil bo'lgan komplekslarning taxminiy tuzilish formulalarini kvant-kimyoviy (GaussView 6, Gaussian 09W) hisoblash, UB, IQ va YaMR-¹H-spektroskopiya usullari yordamida taklif etish;

ishlab chiqilgan uslublarning to'g'riligi va qayta tiklanuvchanligini "kiritildi-topildi" usuli yordamida aniqlash, Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini quyi aniqlanish chegarasini o'rnatish, begona ionlar ta'sirini o'rganish hamda olingan natijalarini metrologik baholash;

ishlab chiqilgan uslublarni sun'iy aralashmalar, sanoat qotishmalarining standart namunalari va tabiiy obyektlar analizida qo'llash;

Tadqiqotning obyekti sifatida turli xil tarkibli sun'iy aralashmalar sanoat qotishmalarining standart namunalari va tabiiy obyektlar namunasi tanlangan.

Tadqiqotning predmeti sifatida Cu(II), Zn va Ni(II) hamda ularning atrof-muhit obyektlaridagi birikmalari hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 bilan hosil qilgan kompleks birikmalarni identifikatsiyalashda EMC-30PC-UV spektrofotometrik, UB, IQ-, ¹H-NMR-spektroskopiyasi, kvant-kimyoviy va olingan natijani statistik qayta hisoblash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

Ilk bor yangi organik reagent BNOKS-S,S-3,6 ning molyar so'ndirish koeffitsienti va dissosilanish doimiyliklari Komar usuli bilan mos ravishda $\varepsilon=2704$ va $K_{diss}=6,71 \cdot 10^{-8}$ ($pK=7,17$) ga tengligi isbotlangan;

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashning spektrofotometrik usuli uchun maqbul sharoitlari: suvli eritmada pH 4,0-6,5 oraliqdagi kuchsiz kislotali muhitlarda Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysinishi 0,5-17,5 mkg; nur yutish maksimumlarining batoxrom siljishlari $\Delta\lambda=85-110$ nm gacha hamda Sendel bo'yicha sezgirliklari 0,00092-0,0011 mkg/sm² oraliqlarda bo'lishi aniqlangan;

BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini hosil qilgan komplekslarining haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsientlarining organik reagentga nisbatan batoxrom siljishi $\varepsilon(NiR_2)=50000 < \varepsilon(ZnR_2) = 51282 < \varepsilon(CuR_2) = 58824$ qatori bo'yicha va hosil bo'lgan kompleks birikmalarning barqarorlik doimiyliklari $lg\beta(NiR_2)=18,87 < lg\beta(ZnR_2) = 18,96 < lg\beta(CuR_2)=19,52$ qatorida ortib borishi aniqlangan;

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini tabiiy suvlar, standart namunalari va rudalar tarkibidan aniqlashning nisbiy standart chetlanishi S_r 2,25 % dan oshmaydigan, boshqa alternativ DavST usullariga nisbatan analitik va metrologik tavsiflari yuqori bo'lgan uslublari ishlab chiqilgan;

ishlab chiqilgan uslublar yordamida Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini quyi aniqlanish chegaralari mkg/25,0 sm³ da: CuR₂ uchun 0,196; ZnR₂ uchun 0,247 va NiR₂ uchun 0,249 ga teng ekanligi isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan kompleks hosil bo'lish reaksiyalarida maqbul sharoitlari: nur yutish maksimumi, eritma muhiti,

bufer aralashmalarining tarkibi, quyilish tartibi, vaqtga nisbatan barqarorligi, reagent miqdori va boshqa analitik hamda metrologik tavsiflari aniqlangan;

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini sun'iy aralashmalarda, sanoat qotishmalarining standart namunalarida, tabiiy obyektlar tarkibidan BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan aniqlashning yetarlicha sezgir, ekspress, iqtisodiy jihatdan arzon, tanlab ta'sir etuvchan metodikalari ishlab chiqilgan;

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan sun'iy aralashma va murakkab bo'lgan real obyektlar hamda alyuminiy va mis asosidagi sanoat qotishmalari tarkibidan spektrofotometrik aniqlash usullari yaratilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchligi murakkab aralashmalar tarkibidagi Cu(II), Zn, Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 bilan hosil qilgan kompleks birikmalarni identifikatsiyalashda spektrofotometrik, UB-, IQ- va ¹H-YaMR spektroskopiya kabi zamonaviy fizik-kimyoviy usullar hamda kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan isbotlangan. Tajriba natijalari asosida tahlil qilingan xulosalar matematik statistika usullari bilan qayta ishlangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati: Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati turli obyektlar tarkibidagi Cu(II), Zn va Ni(II) ionlariga nisbatan tanlab ta'sir etuvchanlik oshganligi ko'rsatilganligi bilan asoslanadi. Shuningdek, ishda Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan hosil qilgan komplekslarining yutilish spektrlari tanlangan maqbul sharoitlarda olindi. Nur yutilish kontrastligi ($\lambda_{CuR}=110$ nm, $\lambda_{ZnR}=85$ nm, $\lambda_{NiR}=100$ nm), Sendel bo'yicha sezgirliги (Cu(II)=0,00092 mkg/sm², Zn=0,0010 mkg/sm², Ni(II)=0,0011 mkg/sm²) va Tolmachyovning grafik usuli yordamida komplekslarning haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsientlarini ($\epsilon_{CuR}=58824$ l/mol·sm, $\epsilon_{ZnR}=51282$ l/mol·sm, $\epsilon_{NiR}=50000$ l/mol·sm) aniqlanganligi bilan asoslandi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati ishlab chiqilgan yangi ekologik xavfsiz, selektiv spektrofotometrik uslublarini atrof-muhit obyektlaridan Cu(II), Zn, Ni(II) ionlarini ruxsat etilgan miqdorgacha va undan ancha kichik bo'lgan konsentratsiyalarni individual eritmalardan, sun'iy, binar, tabiiy suv, sanoat qotishmalari va murakkab aralashmalardan aniqlashga imkon beradi, bu esa ushbu og'ir va zaharli metall ionlarining aniq miqdorini turli xil atrof-muhit obyektlaridan aniqlashga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi: murakkab aralashmalar tarkibidagi Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 bilan spektrofotometrik aniqlash usullarini ishlab chiqishda olingan ilmiy natijalar asosida:

ishlab chiqilgan murakkab aralashmalar tarkibidagi Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 bilan spektrofotometrik aniqlash usullari "Dehqonobod kaliy zavodi" AJ ning texnologik suvi tarkibida o'rganilgan metall ionlarining mikromiqdorini aniqlashda qo'llanilgan ("Dehqonobod kaliy zavodi" AJ ning 2024-yil 07-iyundagi 03-02-11/2022-son ma'lumotnomasi). Natijada, ishlab chiqilgan spektrofotometrik usullar texnologik suvi tarkibidagi Cu(II), Zn va Ni(II) ionlar mikromiqdorini aniqlash imkonini bergan;

ishlab chiqilgan spektrofotometrik usullar "Dehqonobod kaliy zavodi" AJ ning sinov laboratoriyasida Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini mikromiqdorini aniqlashda amaliyotga joriy qilingan ("Dehqonobod kaliy zavodi" AJ ning 2024-

yil 07-iyundagi 03-02-11/2022-son ma'lumotnomasi). Natijada ishlab chiqilgan usullar texnologik suvlar tarkibidan Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini mikromiqdorini aniqlashda tanlab tasir etuvchanligini, sezgirligini, ekspressligini, aniqlikni oshirish hamda analitik hamda metrologik tavsiflarini yaxshilash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 8 ta, jumladan 3 ta xalqaro va 5 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi: Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 12 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 4 ta ilmiy maqola, jumladan 2 ta Respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiyaning tarkibi kirish, to'rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 119 betni tashkil etgan.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va uni tanlash zaruriyati asoslab berilgan, tadqiqotning maqsad hamda vazifalari aniq ko'rsatib o'tilgan. Unda tadqiqot obyektlari va predmetlari yoritilib, olib borilgan ishlarning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalar taraqqiyotining ustuvor yo'nalishlariga qanchalik mos kelishi ochib berilgan. Shuningdek, ishning ilmiy yangiligi hamda amaliy natijalari izchil bayon qilinib, olingan ma'lumotlarning ishonchliligi ilmiy jihatdan asoslangan. Dissertatsiya natijalarining nazariy hamda amaliy ahamiyati ko'rsatilib, ularni amaliyotga tatbiq etish istiqbollari yuzasidan xulosalar berilgan. Bundan tashqari, mavzu bo'yicha chop etilgan ilmiy ishlarga hamda dissertatsiyaning tuzilishiga oid ma'lumotlar taqdim etilgan.

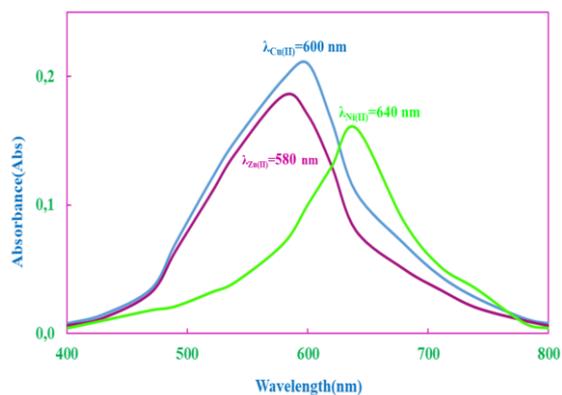
Dissertatsiya ishining **"Cu(II), Zn(II) va Ni(II) ionlarini aniqlashning spektrofotometrik va boshqa fizik-kimyoviy usullari (Adabiyotlar sharhi)"** deb nomlangan birinchi bobida adabiyotlar sharhlari keltirilgan bo'lib, unda Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini suvli muhitlarda har xil xususiyatga ega bo'lgan turli reagentlar yordamida optik va boshqa usullar bilan aniqlashga bag'ishlangan xorijiy va Respublika nashrlarida keltirilgan ilmiy ishlar bayon etilgan. Atrof-muhit, ichimlik va texnologik suvlar hamda sanoat namunalari ushbu metallar miqdorini nazorat qilish zarurligi ko'rsatib o'tilgan. Adabiyotlarda organik analitik reagentlarning yuqori sezgirligi va selektivligi ta'kidlanib, ular turli metall ionlari bilan reaksiyaga kirishib rangli komplekslar hosil qilishi, hatto kichik miqdordagi ionlarni ham ajratishsiz aniqlash imkonini berishi qayd etilgan. Ushbu tahlillar asosida tadqiqotning dolzarbligi, maqsadi va vazifalari belgilangan.

Dissertatsiya ishining **"Kompleks hosil bo'lishining maqbul sharoitlarini o'rnatish, reagent va uning komplekslarini spektrofotometrik tavsiflarini aniqlash"** deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot uchun kerak bo'lgan standart va ishchi eritmalar tayyorlash usullari keltirilib, BNOKS-S,S-3,6 reagenti yordamida metall ionlari bilan sifat reaksiyalari o'tkazilgan. Kompleks hosil bo'lish jarayonlari uchun optimal sharoitlar tanlanib, ularning spektrofotometrik

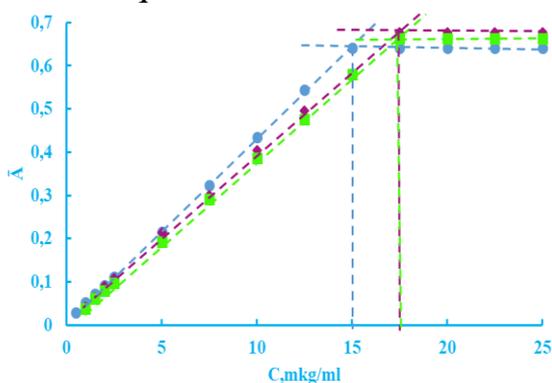
xususiyatlari tavsiflangan. Shuningdek, komplekslarning molyar tarkibiy nisbati aniqlangan, BNOKS-S,S-3,6 reagentining Cu(II), Zn va Ni(II) ionlari bilan hosil qilgan komplekslarining sezgirligi hamda turli konstantalari spektrofotometrik usulda belgilangan.

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmalarni ertmada spektrofotometrik aniqlash usuli ishlab chiqildi. Maqbul sharoitlar nur yutish maksimumi ($\lambda_{\text{Cu(II)}}=600 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Zn}}=580 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Ni(II)}}=640 \text{ nm}$), eritma pH ($\text{pH}_{\text{Cu(II)}}=4,0$, $\text{pH}_{\text{Zn}}=5,3$, $\text{pH}_{\text{Ni(II)}}=6,5$), bufer aralashmalarning tarkibi, quyilish tartibi (reagent-bufer- M^{2+} -bidistillangan suv), vaqtga nisbatan barqarorligi (240 daqiqagacha), reagent miqdori Cu(II)=1,4 ml, Zn=1,2 ml, Ni(II)=1,0 ml va Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunish sohasi (Cu(II)=0,5-15 mkg/25ml, Zn=1,0-17,5 mkg/25ml, Ni(II)= 1,0-17,5 mkg/25ml) aniqlandi (2-rasm).

Komplekslarning tarkibiy mollar nisbati izomolyar seriyalar, Asmusning to'g'ri chiziqlar va spektrofotometrik titrlash metodlari orqali aniqlanib, barcha usullar bo'yicha mos natijalar qayd etildi. Tadqiqotlar metall va reagent orasidagi nisbat M:R=1:2 ekanligini ishonchli tarzda tasdiqladi.



1-rasm. Cu(II), Zn va Ni(II) kompleks birikmalarining maqbul to'liq uzunliklarini tanlash.



2-rasm. Cu(II), Zn va Ni(II) kompleks birikmalar optik zichligining Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunish grafigi.

1-jadval.

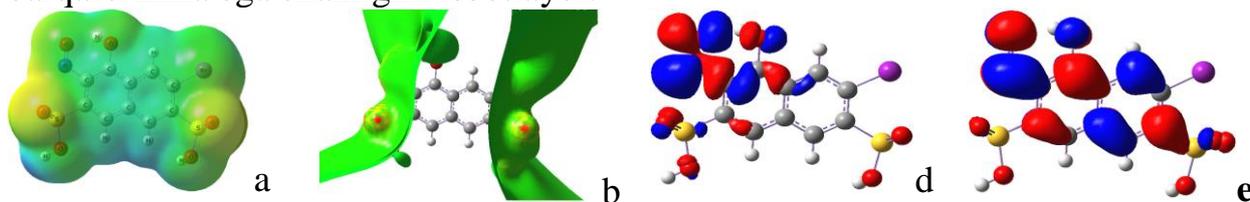
Cu(II), Zn, Ni(II) komplekslarining spektrofotometrik tavsiflari

Analitik tavsiflar	Cu(BNOKS-S,S-3,6) ₂	Zn(BNOKS-S,S-3,6) ₂	Ni(BNOKS-S,S-3,6) ₂
$\Delta\lambda$, nm	110	85	100
S.b.s., mkg/sm ²	0,00092	0,0010	0,0011
ϵ_{haq} , l·mol ⁻¹ ·sm ⁻¹	58824	51282	50000
K_{muv}	15,23	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$\lg\beta$	19,52	18,96	18,87

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagent bilan hosil qilgan kompleksining nur yutilish spektrlari tanlangan maqbul sharoitlarda olindi. Nur yutilish kontrastligi ($\Delta\lambda$), Sendel bo'yicha sezgirligi (S.b.s.), Tolmachyovning grafik usuli yordamida komplekslarning haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsienti (ϵ_{haq}), muvozanat doimiysi, Babkoning suyultirish usuli bo'yicha komplekslarning barqarorlik konstantalari ($\lg\beta$) (1-jadval) va Komar usuli bilan esa reagentning

molyar soʻndirish koeffitsienti ($\epsilon=2704$) hamda dissotsiyalanish konstantasi ($K_{\text{diss}}=6,71 \cdot 10^{-8}$) aniqlandi.

Dissertatsiya ishining “**BNOKS-S,S-3,6 va uning Cu(II), Zn, Ni(II) ionlari bilan komplekslarining fizik-kimyoviy tadqiqotlari hamda aniqlashning selektivligi**” deb nomlangan uchinchi bobida BNOKS-S,S-3,6 reagentining hamda uning Cu(II), Zn(II) va Ni(II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining kvant-kimyoviy va spektroskopik xossalari chuqur oʻrganildi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar (Gaussian 09W, Gauss View 6.0 dasturi (DFT/B3LYP/6-311G)) asosida reagentning optimizatsiyalangan strukturasi, elektrostatik potensial(ESP)(3-rasm), Malliken zaryadlarining taqsimoti, bogʻ uzunliklari va bogʻ tartiblari aniqlanib, kompleks hosil boʻlish jarayonining nazariy asoslari belgilandi. Shuningdek, reagent va komplekslarning energetik koʻrsatkichlari aniqlanib, YuBMO ($-7,09 \text{ eV}$), QBMO ($-4,24 \text{ eV}$) (4-rasm), ionlanish potentsiali ($7,09 \text{ eV}$), elektronga moyillik ($4,24 \text{ eV}$), elektromanfiylik ($5,67 \text{ eV}$), kimyoviy qattqlik ($1,42 \text{ eV}$), kimyoviy yumshoqlik ($0,35 \text{ eV}$), kimyoviy potentsial ($-5,67 \text{ eV}$), elektrofillik indeksi ($11,27 \text{ eV}$) va dipol momenti ($3,06 \text{ debay}$) qiymatlari qayd etildi. Bu koʻrsatkichlar BNOKS-S,S-3,6 reagentining yuqori reaktivlik va barqarorlikka ega ekanligini isbotlaydi.



3-rasm. BNOKS-S,S-3,6 molekulasining ESP(a,b), frontal molekulyar orbitallar:d-YuBMO, e-QBMO.

YaMR- ^1H spektrlari tahlilida esa naftol halqasida 1C atomiga bogʻlangan OH guruhidagi proton signalining yoʻqolishi qayd etilib, bu holat metall ionlari bilan almashinish hisobiga kompleks hosil boʻlishini yana bir bor tasdiqladi (2-jadval).

2-jadval.

BNOKS-S,S-3,6 va uning Cu(II), Zn va Ni(II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining ^1H -YaMR spektral signallarining kimyoviy siljishlari

Proton signallari tavsifi	BNOKS-S,S-3,6	Cu(II) + BNOKS-S,S-3,6	Zn+ BNOKS-S,S-3,6	Ni(II) +BNOKS-S,S-3,6	m.u
1C-OH	9,011	-	-	-	
8C-H	8,922	8,789	8,660	8,539	
Sulfo guruhi OH	8,219	8,192	8,141	8,017	
4C-H	7,891	7,789	7,723	7,660	
5C-H	7,602	7,466	7,439	7,290	

Komplekslarning hosil boʻlish mexanizmini oʻrganish maqsadida IQ va YaMR- ^1H spektrlari tahlillari oʻtkazildi. IQ spektrlari natijasida Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarining reagentning gidroksil guruhidagi vodorod atomi bilan kovalent bogʻlanish hamda nitrozo ($\text{N}=\text{O}$) guruhi orqali donor-akseptor bogʻlanishlar hosil

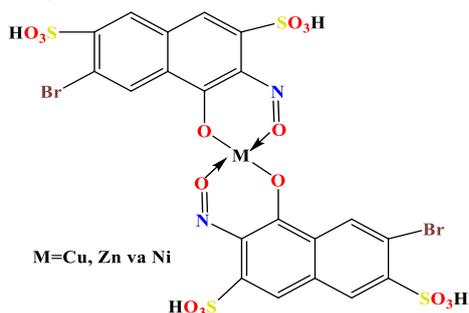
qilishi aniqlanib (3-jadval), M:R=1:2 tarkibli komplekslarning hosil bo'lishi asoslab berildi.

3-jadval.

BNOKS-S,S-3,6 va uning Cu(II), Zn va Ni(II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ-spektrlaridagi yutilish chastotalari

Tebranish tasniflari	BNOKS-S,S-3,6	Cu(II)+BNOKS-S,S-3,6	Zn+BNOKS-S,S-3,6+	Ni(II)+BNOKS-S,S-3,6	cm ⁻¹
v(OH)	3254,88	-	-	-	
δ(OH)	1211,14	-	-	-	
v(N=O)	1623,81	1624,22	1676,10	1626,02	
v _s (C-N)	1086,00	1066,35	1068,36	1058,50	
v _{as} (C-N)	860,34	913,27	882,82	915,29	
v(C-H)	3067,04	3063,13	3027,26	3063,15	
v _s (C-H)	2913,77	2973,13	2922,74	2923,23	
δ(C-H)	1381,02	1328,59	1325,10	1322,07	
v _{as} (C-H)	2835,78	2913,76	2841,70	2856,58	
v(S=O)	959,54	1001,12	967,49	982,19	
v(S-O)	843,72	839,85	825,65	842,70	
v(SO ₃ H)	1299,6,	1274,80	1279,10	1223,77	
v(C-Br)	645,59	654,91	668,75	668,68	
Naftalin haqlasi	727,85	740,23	744,04	738,83	
Obertontebranish	2360,31	2364,80	2360,37	2360,45	
	2341,65	2340,19	2341,70	2341,74	
O-M	-	615,47	499,84	599,78	

Tadqiqot davomida o'rganilgan izomolyar seriyalar metodi, Asmusning to'g'ri chiziqlar metodi, spektrofotometrik titrlash metodi, kvant-kimyoviy hisoblashlar, IQ-spektroskopiya va YaMR-¹H spektroskopiya usullari bir-birini tasdiqladi. Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, M²⁺:R=1:2 tegishli mollar nisbatiga to'g'ri keldi (M=Cu(II), Zn va Ni(II)). Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmalar tuzilishi taklif qilindi.



Tadqiqot natijasida olingan nuqtalarning o'zaro bog'liqligini baholash uchun regression va korrelyatsion tahlil usullari qo'llanildi. Regression tahlil eng kichik kvadratlar usuliga asoslanib, $Y_i = a + bX_i$ tenglamasidagi a va b konstantalarni aniqlash orqali nuqtalarning chiziqchiligi ko'rsatdi. Korrelyatsion tahlil esa tajribaviy nuqtalar o'rtasidagi bog'lanish

darajasini baholash imkonini berdi. Tadqiqot davomida olingan natijalarga ko'ra darajalangan grafik tenglamasi ya'ni

$$\text{Cu(II) bilan BNOKS-S,S-3,6 uchun } Y_i = 2,4 \cdot 10^{-2} X_i + 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Zn(II) bilan BNOKS-S,S-3,6 uchun } Y_i = 1,9 \cdot 10^{-2} X_i + 8,6 \cdot 10^{-3}$$

Ni(II) bilan BNOKS-S,S-3,6 uchun $Y_i = 1,8 \cdot 10^{-2} X_i + 7,7 \cdot 10^{-3}$ ko'rinishga ega bo'ldi.

Cu(II), Zn(II) va Ni(II) ionlarining BNOKS-S,S-3,6 kompleksi bo'yicha darajalangan grafik tenglamaga asoslanib, optik zichlikning konsentratsiyaga

bog'liqligi "kiritildi-topildi" usuli bilan aniqlanib, maqbul sharoitlarda usulning to'g'riligi va qayta tiklanuvchanligi tekshirildi. Olingan natijalar shuni ko'rsatadiki, Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarining olingan miqdori bilan topilgan miqdori bir-biriga to'g'ri keladi, bunda S_r Cu(II) ioni uchun 1,31 %, Zn ioni uchun 1,51 % va Ni(II) ioni uchun 1,87 % dan oshmadi (4-jadval).

4-jadval.

Cu(II) ionining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan aniqlash usulining to'g'riligi va qayta tiklanuvchanligini natijalari

No	Kiritildi Cu(II), mkg	$A_{1,2,3}$	Topildi Cu(II), mkg	\bar{X}_i	S	Sr, %	ΔX	$X \pm \Delta X$
1.	2,0	0,0500	2,04	2,03	0,024	1,18	0,06	2,03±0,06
		0,0490	2,00					
		0,0500	2,04					
2.	4,0	0,0980	4,04	4,08	0,040	0,98	0,10	4,08±0,10
		0,1000	4,12					
		0,0990	4,08					
3.	6,0	0,1500	6,20	6,12	0,080	1,31	0,20	6,12±0,20
		0,1480	6,12					
		0,1460	6,04					
4.	8,0	0,1960	8,12	8,12	0,080	0,99	0,20	8,12±0,20
		0,1980	8,20					
		0,1940	8,04					
5.	10,0	0,2360	9,79	9,86	0,061	0,62	0,15	9,86±0,15
		0,2380	9,87					
		0,2390	9,91					
6.	12,0	0,2860	11,87	11,88	0,061	0,51	0,15	11,88±0,15
		0,2850	11,83					
		0,2880	11,95					
7.	15,0	0,3660	15,20	15,26	0,066	0,43	0,16	15,26±0,16
		0,3670	15,25					
		0,3690	15,33					

Namunalarni tahlil qilishda aniqlashning quyi chegarasini (Q_{\min}) aniqlash muhim ahamiyat kasb etadi (5-jadval). 1-3-tenglamalardagi natijalar shuni ko'rsatadiki, Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan spektrofotometrik aniqlashning quyi chegarasi Cu(II) ioni uchun 0,196 mkg/25ml, Zn ioni uchun 0,247 mkg/25ml, Ni(II) ioni uchun 0,249 mkg/25ml ekanligi aniqlandi.

$$Q_{\min} = \frac{5 \cdot 0,00145 \cdot 25 \cdot 63,546 \cdot 1000}{58824 \cdot 1} = 0,196 \text{ mkg/25ml} \quad (1)$$

$$Q_{\min} = \frac{5 \cdot 0,00155 \cdot 25 \cdot 65,39 \cdot 1000}{51824 \cdot 1} = 0,247 \text{ mkg/25ml} \quad (2)$$

$$Q_{\min} = \frac{5 \cdot 0,00170 \cdot 25 \cdot 58,6934 \cdot 1000}{50000 \cdot 1} = 0,249 \text{ mkg/25ml} \quad (3)$$

Cu(II) ionining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan Q_{\min} ni topish natijalari

No	Kiritildi Cu(II), mkg	$A_{1,2,3}$	\bar{A}	Topildi Cu(II), mkg	$(A_i - \bar{A})$	$(A - \bar{A})^2 \cdot 10^{-8}$	$S_A \cdot 10^{-3}$	\bar{S}_A
1	2,0	0,0500	0,0497	2,04	0,0003	9,0	0,58	0,00145
		0,0490		2,00	-0,0007	49,0		
		0,0500		2,04	0,0003	9,0		
2	4,0	0,0980	0,0990	4,04	-0,0010	100,0	1,00	
		0,1000		4,12	0,0010	100,0		
		0,0990		4,08	0,0000	0,0		
3	6,0	0,1500	0,1480	6,20	0,0020	400,0	2,00	
		0,1480		6,12	0,0000	0,0		
		0,1460		6,04	-0,0020	400,0		
4	8,0	0,1960	0,1960	8,12	0,0000	0,0	2,00	
		0,1980		8,20	0,0020	400,0		
		0,1940		8,04	-0,0020	400,0		
5	10,0	0,2360	0,2377	9,79	-0,0017	289,0	1,53	
		0,2380		9,87	0,0003	9,0		
		0,2390		9,91	0,0013	169,0		
6	12,0	0,2860	0,2863	11,87	-0,0003	9,0	1,53	
		0,2850		11,83	-0,0013	169,0		
		0,2880		11,95	0,0017	289,0		
7	15,0	0,3660	0,3673	15,20	-0,0013	169,0	1,53	
		0,3670		15,25	-0,0003	9,0		
		0,3690		15,33	0,0017	289,0		

BNOKS-S,S-3,6 ning eng muhim xarakteristikalaridan birini tahlil qilishda foydalanish imkoniyati va usulning selektivligi nuqtai nazaridan tushuntirish uchun Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini begona ionlar mavjudligida aniqlandi. Cu(II) ionining (10,0 mkg) BNOKS-S,S-3,6 reagent yordamida spektrofotometrik aniqlashda xalaqit beruvchi begona ionlar ta'siri o'rganildi. Bunda quyidagi ionlar keltirilgan nisbatda Cu(II) ionini aniqlashda xalaqit bermasligi aniqlandi: K^+ , Na^+ , ClO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- , (1:1000); Mg^{2+} , CH_3COO^- , PO_4^{3-} (1:500); Al^{3+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- (1:100); As^{3+} , Pb^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , (1:60); NO_2^- (1:50); Zn(II) (1:18); Ni(II), tiomochevina (1:7,5); Sn^{2+} (1:4); $C_2O_4^{2-}$ (1:2); $S_2O_3^{2-}$, J^- , (1:1). Xalaqit beruvchi ionlar esa quyidagilar Bi^{3+} , Co^{2+} , Fe^{2+} (1:1); Cd^{2+} (1:0,5). Xalaqit beruvchi ionlarni niqoblash yo'li bilan bartaraf etiladi, jumladan, Fe^{2+} ionlari dastlab H_2O_2 yordamida Fe^{3+} ga oksidlanib, so'ngra, Co^{2+} , Fe^{3+} va Cd^{2+} ionlarini SCN^- anioni bilan hamda Bi^{3+} ionini esa Cl^- bilan niqoblash mumkin.

Dissertatsiya ishining to'rtinchi bobi "Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan spektrofotometrik aniqlash usullarining analitik qo'llanilishi" deb nomlangan bo'lib, unda Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagentidan foydalanib spektrofotometrik usulida aniqlash ishlari olib borilgan. Ishlab chiqilgan usullar va olingan tajriba natijalari matematik statistikaning amaldagi tamoyillari asosida qayta ishlanib, natijalarning ishonchliligi ta'minlandi. Taklif etilgan usullar sun'iy aralashmalar, tabiiy va sanoat obyektlari – jumladan, turli texnologik suv namunalari, metall qotishmalar va rudalarni tahlil qilishda samarali qo'llanilishi mumkinligi aniqlandi.

Ishlab chiqilgan uslublarning qo'llanilish jarayonida turli murakkab tarkibli aralashmalarda ionlarning o'zaro xalaqit berishi niqoblovchi reagentlar orqali bartaraf qilindi. Masalan, Cu(II) ionini aniqlashda xalaqit beruvchi begona ionlarni niqoblash uchun F⁻ va CH₃COO⁻ ionlaridan 1:200 nisbatda qo'shildi. Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashda xalaqit beruvchi begona ionlarni niqoblash uchun Cl⁻, NO₂⁻ ionlaridan 1:60 nisbatda qo'shildi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, ishlab chiqilgan usul yetarlicha sezgirliги, aniqligi va selektivligi bilan ajralib turadi (6-jadval).

6-jadval.

Sun'iy aralashma tarkibidan Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlash natijalari

Aralashma tarkibi, mkg	Kiritilgan Cu(II), mkg	A	Topilgan Cu(II), mkg, X _i	S	S _r %	$\bar{X} \pm \Delta X$
K ⁺ , Na ⁺ , Br ⁻ (600); Mn ²⁺ , Ca ²⁺ (70); NH ₄ ⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ (80); TI ³⁺ , Pb ²⁺ (5); CH ₃ COO ⁻ (200); F ⁻ , PO ₄ ³⁻ (200); Fe ²⁺ (2)	10,0	0,2400	9,95	0,209	2,10	10,10±0,26
		0,2490	10,33			
		0,2450	10,16			
		0,2370	9,83			
		0,2470	10,25			
Aralashma tarkibi, mkg	Kiritilgan Zn, mkg	A	Topilgan Zn, mkg, X _i	S	S _r %	$\bar{X} \pm \Delta X$
K ⁺ , Na ⁺ (600); Bi ³⁺ , Co ²⁺ (0,2); NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ (60); Hg ²⁺ (0,02); Ba ²⁺ , NO ₃ ⁻ (800); CH ₃ COO ⁻ (200)	12,0	0,2370	12,01	0,246	2,00	12,12±0,31
		0,2440	12,38			
		0,2400	12,17			
		0,2320	11,75			
		0,2420	12,27			
Aralashma tarkibi, mkg	Kiritilgan Ni(II), mkg	A	Topilgan Ni(II), mkg, X _i	S	S _r %	$\bar{X} \pm \Delta X$
K ⁺ , Na ⁺ (600); Bi ³⁺ , Co ²⁺ (0,2); NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ (60); Hg ²⁺ (0,02); Ba ²⁺ , NO ₃ ⁻ (800); CH ₃ COO ⁻ (200)	12,0	0,2230	11,96	0,252	2,10	12,10±0,31
		0,2300	12,35			
		0,2270	12,18			
		0,2190	12,74			
		0,2290	12,29			

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 bilan ishlab chiqilgan sezgir va selektiv spektrofotometrik uslub sanoat qotishmasining standart namunasini tahlil qilishda qo'llanildi. Tadqiqot davomida AK12MK 203-1, AK12MK 203-5, M 99-5 va M 123-1 markali polimetall va elementar tarkibga ega bo'lgan qotishmalardan foydalanildi.

Namunani analizga tayyorlash: 0,1000 gr AK12MK 203-1 va AK12MK 203-5 qotishmalaridan namuna olib (M123-1 va M99-50 markali qotishma namunalaridan 0,050 g) 50,0 ml li issiqqa chidamli stakanda 10,0-12,0 ml hajmdagi zar suvi eritmasidan (3HCl+HNO₃) qo'shildi, keyin elektro pechida yuqori haroratda namuna to'liq eriguncha qizdirildi va azot oksidlari chiqarib yuborildi. Sovutilgandan so'ng eritma 1000,0 ml (M123-1 va M99-50 markali qotishma namunalari 2000,0 ml) li o'lchov kolbalariga miqdoran o'tkazib belgisigacha bidistillangan suv bilan suyultirilib yaxshilab aralastirildi va ishlab chiqilgan uslublar bo'yicha analiz olib borildi. Olingan natijalar va ularni matematik qayta ishlashni hisoblashlari 7-jadvalda keltirildi.

7-jadval.

**Alyuminiy va misli standart sanoat qotishmalarida Cu(II) ionini aniqlash
uchun olingan natijalarni matematik qayta ishlash**

№	Alikvot qism tarkibidagi Cu(II) miqdori, mkg	A	Topildi Cu(II), mkg, Xi	$\bar{X} \pm \Delta X$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	S _r %
AK12MK 203-1								
1	6,6	0,1610	6,66	6,54±0,27	0,12	0,0144	0,1098	1,68
		0,1560	6,45		-0,09	0,0081		
		0,1570	6,50		-0,04	0,0016		
2	9,9	0,2400	9,95	9,84±0,25	0,11	0,0121	0,1007	1,02
		0,2370	9,83		-0,01	0,0001		
		0,2350	9,75		-0,09	0,0081		
3	13,2	0,3180	13,20	13,05±0,3 3	0,15	0,0225	0,1323	1,01
		0,3130	13,00		-0,05	0,0025		
		0,3120	12,95		-0,1	0,01		
AK12MK 203-5								
1	6,0	0,1480	6,12	6,11±0,25	0,01	0,0001	0,1007	1,65
		0,1500	6,20		0,09	0,0081		
		0,1450	6,00		-0,11	0,0121		
2	9,0	0,2170	9	9,02±0,32	-0,02	0,0004	0,1267	1,40
		0,2210	9,16		0,14	0,0196		
		0,2150	8,91		-0,11	0,0121		
3	12,0	0,2870	11,91	11,95±0,2 8	-0,04	0,0016	0,1116	0,93
		0,2860	11,87		-0,08	0,0064		
		0,2910	12,08		0,13	0,0169		
M 99-5								
1	4,1	0,1010	4,16	4,080±0,2 0	0,08	0,0064	0,080	1,96
		0,0970	4,00		-0,08	0,0064		
		0,0990	4,08		0,00	0		
2	5,6	0,1370	5,66	5,63±0,21	0,03	0,0009	0,0834	1,48
		0,1380	5,7		0,07	0,0049		
		0,1340	5,54		-0,09	0,0081		
3	8,2	0,2000	8,29	8,16±0,28	0,13	0,0169	0,1116	1,37
		0,1950	8,08		-0,08	0,0064		
		0,1960	8,12		-0,04	0,0016		
M 123-1								
1	4,0	0,0954	3,93	3,99±0,14	-0,06	0,0036	0,0552	1,38
		0,0968	3,99		0	0		
		0,0981	4,04		0,05	0,0025		
2	8,0	0,1920	7,95	7,97±0,26	-0,02	0,0004	0,1061	1,33
		0,1950	8,08		0,11	0,0121		
		0,1900	7,87		-0,1	0,01		
3	12,0	0,2900	12,04	12,00±0,2 8	0,04	0,0016	0,1116	0,93
		0,2860	11,87		-0,13	0,0169		
		0,2910	12,08		0,08	0,0064		

Aniqlash uslubi: 25 ml li o'lchov kolbasiga Cu(II) ionini aniqlash uchun 1,4 ml 0,05% li BNOKS-S,S-3,6 reagenti eritmasidan, pH - 4,0, bo'lgan universal bufer eritmasidan 5,0 ml, namuna eritmasidan kerakli miqdorlarda olindi, so'ngra kolba belgisigacha bidistillangan suv qo'shib suyultirildi va yaxshilab

aralastirildi. Kompleks birikma eritmasining optik zichliklari EMC-31PC-UV spektrofotometrida, $\lambda=600$ nm to'liq uzunligida o'lchandi (7-jadval).

Cu(II) ionini BNOKS-S,S-3,6 bilan tarkibi aniq bo'lgan alyuminiy va misli standart sanoat qotishmalarida tarkibidan spektrofotometrik aniqlashda Cu(II) ionining olingan miqdori bilan topilgan miqdori bir-biriga to'g'ri keldi, bunda nisbiy standart chetlanish S_r 1,96 % dan oshmadi. Ushbu ishlab chiqilgan spektrofotometrik usul bilan Cu(II) ionini yuqoridagi tarkibga ega bo'lgan namunalardan aniqlash mumkinligini ko'rsatadi.

Ishlab chiqilgan usul O'zbekiston Respublikasining Surxondaryo viloyatida joylashgan Xandiza konining rudasi tarkibini tahlil qilishda qo'llanildi. Ruda tarkibidagi mis(II), rux va boshqa tegishli elementlar bir vaqtda tahlil qilindi.

Namunani analizga tayyorlash: 0,1000 g ruda namunasidan analitik tarozida tortib olib 50,0 ml li issiqqa chidamli stakanga eritib olindi, keyin issiqqa chidamli stakanda tuz shaklga kelguncha qizdirildi, so'ngra suv bilan yuvildi. Cho'kma filtrlanadi va 5 ml bidistillangan suv bilan 3 marta yuvildi, har safar filtrlanadi hamda filtrat 100,0 ml hajmli o'lchov kolbasiga yig'ildi. Filtrni ochib, undan cho'kmani boshqa stakanga yuvib, 6-8 ml 5 M HCl qo'shib, namunaning erimaydigan qismi filtrlandi. Olingan eritmalar miqdoriy jihatdan 1000 ml o'lchov kolbasiga o'tkazildi va bidistillangan suv bilan belgigacha suyultirildi.

8-jadval.

Xandiza konidan olingan ruda tarkibidagi Cu(II) va Zn ionlarini spektrofotometrik aniqlash natijalari ($m_{\text{namuna}}=0,1000$ g, $n=3$, $P=0,95$)

No	V_{namuna} , ml	Namuna tarkibidagi M^{2+} miqdori, mkg	$A_{1,2,3}$	Topildi Cu(II), mkg	$\bar{X}_i \pm \Delta X$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	Sr%
Cu(II) $\lambda_{\text{Cu(II)}}=600$ nm, $\text{pH}_{\text{Cu(II)}}=4,0$									
1	0,25	2,863	0,0700	2,87	2,83±0,10	0,04	0,0016	0,0400	1,41
			0,0690	2,83		0,00	0,0000		
			0,0680	2,79		-0,04	0,0016		
2	0,50	5,725	0,1350	5,58	5,65±0,15	-0,07	0,0049	0,0612	1,08
			0,1370	5,66		0,01	0,0001		
			0,1380	5,70		0,05	0,0025		
3	1,00	11,45	0,2700	11,20	11,19±0,22	-0,1	0,01	0,0889	0,79
			0,2730	11,33		0,03	0,0009		
			0,2740	11,37		0,07	0,0049		
Zn(II) $\lambda_{\text{Zn(II)}}=580$ nm, $\text{pH}_{\text{Zn(II)}}=5,3$									
1	0,25	3,093	0,0650	2,97	3,02±0,12	-0,05	0,0025	0,0500	1,66
			0,0660	3,02		0,00	0,0000		
			0,0670	3,07		0,05	0,0025		
2	0,50	6,185	0,1250	6,13	6,11±0,20	0,02	0,0004	0,0819	1,34
			0,1260	6,18		0,07	0,0049		
			0,1230	6,02		-0,09	0,0081		
3	1,00	12,370	0,2440	12,39	12,27±0,27	0,12	0,0144	0,1098	0,89
			0,2410	12,23		-0,04	0,0016		
			0,2400	12,18		-0,09	0,0081		

Aniqlash uslubi: 25 ml li o'lov kolbalariga Cu(II) ioni aniqlash uchun 1,4 ml 0,05% li BNOKS-S,S-3,6 reagenti eritmasidan, pH=4,0 bo'lgan universal bufer eritmasidan 5,0 ml va Zn ioni aniqlash uchun 1,2 ml 0,05% li BNOKS-S,S-3,6 reagenti eritmasidan pH 5,3 bo'lgan universal bufer eritmasidan 5,0 ml, ma'lum miqdorda namuna eritmasidan alikvotlar olib qo'shildi, shu bilan birgalikda Fe³⁺ niqoblash maqsadida 10,0 ml F⁻ dan foydalanib hisoblangan konsentratsiyalarda niqoblovchi qo'shildi, so'ngra kolbalarni belgisigacha bidistillangan suv qo'shib suyultirildi. Eritmaning optik zichliklari EMC-31PC-UV spektrofotometrida, Cu(II) ioni aniqlash uchun $\lambda=600$ nm va Zn ioni aniqlash uchun $\lambda=580$ nm to'lqin uzunliklarda, nur yutish qalinligi $\ell=1,0$ sm li kyuvetalarda solishtirma eritmalarga nisbatan o'lchandi. Olingan natijalar 8-jadvalda keltirilgan.

8-jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinib turibdiki, Cu(II) va Zn ionlarini BNOKS-S,S-3,6 bilan Xandiza konining rudasi tarkibini spektrofotometrik aniqlashda Cu(II) va Zn ionlarining yuqorida ko'rsatilgan miqdori bilan topilgan miqdori bir-biriga to'g'ri keladi, bunda nisbiy standart chetlanish (S_r) Cu(II) ioni uchun 1,41 % dan va Zn ioni uchun S_r 1,66 % dan oshmadi. Ushbu ishlab chiqilgan spektrofotometrik usul bilan Cu(II) va Zn ionlarini yuqoridagi tarkibga ega bo'lgan ruda namunalardan aniqlash mumkinligini ko'rsatadi.

Ishlab chiqilgan uslublar optimal sharoitlarda "Dehqonobod kaliy zavodi" AJ ning laboratoriyasida texnologik suvi tahliliga qo'llanildi.

Aniqlash usuli: Cu(II) ioni aniqlash uchun 25,0 ml hajmli o'lov kolbasiga 0,05 % li 1,4 ml BNOKS-S,S-3,6 reagent eritmasi, pH=4,0 bo'lgan universal bufer eritmasidan 5,0 ml, namuna eritmasidan 10,0 ml va 1,0 mkg dan 4,0 mkg gacha standart Cu(II) eritmasi qo'shildi hamda bidistillangan suv bilan belgisigacha suyultirildi hamda aralashtirildi. Tayyorlangan eritmalarning optik zichligi solishtirma eritmaga nisbatan EMC-31PC-UV spektrofotometrida, $\lambda =600$ nm da, qalinligi $\ell=1,0$ sml kyuvetada o'lchandi. Olingan natijalar 9-jadvalda keltirildi.

9-jadval.

"Dehqonobod kaliy zavodi" AJ texnologik suvi tarkibida Cu(II) ionini spektrofotometrik aniqlash natijalari (n=5, P=0,95)

N _o	Kiritildi, Cu(II), mkg	A _{o'rt}	Namuna tarkibidagi Cu(II) miqdori, mkg	$\bar{X} \pm \Delta X$	S	S _r %
1	-	0,2378	9,86	9,86±0,08	0,0658	0,67
2	1	0,2616	9,86	10,86±0,12	0,1000	0,92
3	2	0,2852	9,84	11,84±0,10	0,0820	0,69
4	3	0,3088	9,82	12,82±0,13	0,1057	0,82
5	4	0,3328	9,82	13,82±0,13	0,1063	0,77

Aniqlash usuli: Zn ioni aniqlash uchun 25 ml li o'lov kolbasiga 1,2 ml 0,05% li BNOKS-S,S-3,6 reagenti eritmasidan, pH=5,3 bo'lgan universal bufer eritmasidan 5 ml, namuna eritmasidan 4,0 ml va har xil miqdorda 1,0 dan 4,0 mkg gacha standart Zn eritmasi qo'shildi hamda bidistillangan suv bilan belgisigacha suyultirildi hamda aralashtirildi. Tayyorlangan eritmalarning optik zichligi

solishtirma eritmaga nisbatan EMC-31PC-UV spektrofotometriada $\lambda=600$ nm, qalinligi $\ell=1,0$ sm kyuvetada o'Ichandi. Olingan natijalar 10-jadvalda keltirildi.

Aniqlash usuli: Ni(II) ionini aniqlash uchun 25,0 ml hajmli o'Ichov kolbasiga 0,05 % li 1,0 ml BNOKS-S,S-3,6 reagent eritmasi, pH=6,5 bo'lgan universal bufer eritmasidan 5,0 ml, namuna eritmasidan 10 ml va har xil miqdorda 1,0 dan 4,0 mkg gacha standart Ni(II) eritmasi qo'shildi hamda bidistillangan suv bilan belgisigacha suyultirildi hamda aralastirildi. Tayyorlangan eritmalarning optik zichligi solishtirma eritmaga nisbatan EMC-31PC-UV spektrofotometriada 640 nm, qalinligi $\ell=1,0$ sm li kyuvetada o'Ichandi. Olingan natijalar 11-jadvalda keltirildi.

10-jadval.

“Dehqonobod kaliy zavodi” AJ texnologik suvi tarkibida Zn ionini spektrofotometrik aniqlash natijalari (n=5, P=0,95)

No	Kiritildi, Zn, mkg	$A_{o'rt}$	Namuna tarkibidagi Zn miqdori, mkg	$\bar{X} \pm \Delta X$	S	$S_r\%$
1	-	0,2340	11,85	11,85±0,14	0,1109	0,94
2	1	0,2528	11,84	12,84±0,15	0,1170	0,91
3	2	0,2714	11,82	13,82±0,14	0,1117	0,81
4	3	0,2912	11,86	14,86±0,14	0,1138	0,77
5	4	0,3102	11,86	15,86±0,09	0,0704	0,44

11-jadval.

“Dehqonobod kaliy zavodi” AJ texnologik suvi tarkibida Ni(II) ionini spektrofotometrik aniqlash natijalari (n=5, P=0,95)

No	Kiritildi, Ni(II), mkg	$A_{o'rt}$	Namuna tarkibidagi Ni(II) miqdori, mkg	$\bar{X} \pm \Delta X$	S	$S_r\%$
1	-	0,0975	4,99	4,99±0,09	0,0698	1,40
2	1	0,1157	5,00	6,00±0,10	0,0783	1,31
3	2	0,1333	4,98	6,98±0,10	0,0822	1,18
4	3	0,1512	4,97	7,97±0,12	0,0963	1,21
5	4	0,1696	4,99	8,99±0,13	0,1010	1,12

Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini BNOKS-S,S-3,6 reagent yordamida aniqlash uchun ishlab chiqilgan spektrofotometrik usullar yuqori sezuvchanlikka, selektivlik va takrorlanuvchanlik ega ekanligini nisbiy standart chetlanish Cu(II) ion uchun S_r 0,92 %, Zn ion uchun S_r 0,94 % hamda Ni(II) ion uchun S_r 1,40 % dan oshmaganligidan aniqlandi. Ushbu ishlab chiqilgan spektrofotometrik usul bilan Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini yuqoridagi tarkibga ega bo'lgan suv namunalardan aniqlash mumkinligini ko'rsatadi.

O'tkazilgan tajribalar va 6-11-jadvallarda keltirilgan ma'lumotlar asosida tanlangan optimal sharoitlarda ishlab chiqilgan spektrofotometrik usullar Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashda yuqori ishonchlik va samaradorlikka ega ekani isbotlandi. Hisoblangan nisbiy standart chetlanish (S_r) qiymatlari barcha hollarda belgilangan chegaradan oshmagan bo'lib, bu natijalar usullarning statistik jihatdan asoslanganligini ko'rsatdi. Aniqlangan ionlarning miqdorlari ishonchlik ehtimoli doirasida saqlanib qolgani ham ishlab chiqilgan usullarning to'g'riligini tasdiqladi.

Shuningdek, usullarning qayta takrorlanuvchanligi yuqori darajada ekanligi tajribaviy natijalar bilan isbotlandi, selektivligi esa fon ionlari va potensial xalaqit beruvchilar mavjudligida ham samarali qo'llanish imkonini berdi. Quyi aniqlash

chegarasining pastligi usulning sezgirligini oshirgan holda, uni amaliy tahlillarda dolzarbligidan dalolat beradi. Olingan natijalar ishlab chiqilgan spektrofotometrik usullarni nafaqat sun'iy aralashmalarda, balki real obyektlar tabiiy suvlar, rudalar, sanoat materiallari va obyektlar analizida qo'llash tavsiya etiladi.

XULOSALAR

1. Yangi organik reagent 7-brom-2-nitrozo-1-gidroksinaftalin-3,6-disulfokislota bilan Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini aniqlashning spektrofotometrik usuli uchun optimal sharoitlar suvli eritmada pH 4,0-6,5 oralqdagi kuchsiz kislotali muhitlarda tanlandi, nur yutish maksimumlarining batoxrom siljishlari $\Delta\lambda=85-110$ nm gacha, Sendel bo'yicha sezgirliklari 0,00092-0,0011 mkg/sm² oralqlarda ekanligi o'rnatildi hamda optimallashtirilgan sharoitlarda yangi aniqlash usublari yaratildi.

2. Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini hosil qilgan komplekslarining haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsientini organik reagentga nisbatan batoxrom siljishlari: $\varepsilon(\text{NiR}_2)=50\ 000 < \varepsilon(\text{ZnR}_2) = 51\ 282 < \varepsilon(\text{CuR}_2) = 58\ 824$ va barqarorlik konstantalarini $\lg\beta(\text{NiR}_2)=18,87 < \lg\beta(\text{ZnR}_2)=18,96 < \lg\beta(\text{CuR}_2)=19,52$ ketma-ketligida ortib borish qonuniyati aniqlandi va Ni<Zn<Cu qatorida xelatlanish qonuniyatlariga mos kelishi isbotlandi hamda yetarlicha barqaror ekanligi tasdiqlandi.

3. Hosil bo'lgan komplekslarning tuzilishi izomolyar seriyalar, Asmusning to'g'ri chiziqlar usuli va spektrofotometrik titrlash yordamida aniqlanib, olingan natijalar kvant-kimyoviy hisoblashlar (Gaussian 09W va GaussView 6.0 dasturlari asosida DFT/B3LYP/6-311G metodida) bilan tasdiqlandi; shuningdek, komplekslarning elektron va molekulyar tuzilish xususiyatlari UB, IQ hamda ¹H-YaMR spektroskopiya usullari orqali o'rganilib, natijada donor-akseptor bog'lanishlarning mavjudligi va xelat tipidagi koordinatsion markazlarning shakllanishi aniqlandi.

4. Ishlab chiqilgan usublarning to'g'riligi va qayta tiklanuvchanligi "kiritildi-topildi" usuli yordamida o'rnatildi, ushbu ionlarni quyi aniqlanish chegaralari mkg/25,0 sm³ da: CuR₂ uchun 0,196; ZnR₂ uchun 0,247 va NiR₂ uchun 0,249 ga teng ekanligi aniqlandi, atrof-muhit obyektlari tarkibidan aniqlash usulbarini tabiiy suvlar, standart namunalar va rudalar analiziga qo'llanilib, olingan natijalarda nisbiy standart chetlanish S_r 2,25 % dan oshmadi, boshqa alternativ DavST usullari bilan solishtirildi, natijalarning to'g'riligi, analitik va metrologik tavsiflarini yuqoriligi tasdiqlandi.

5. Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarini yangi organik reagent 7-brom-2-nitrozo-1-gidroksinaftalin-3,6-disulfokislota bilan spektrofotometrik aniqlashning optimallashtirilgan sharoitlarida komplekslarning Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysinishi o'rnatildi hamda 25,0 sm³ suvli eritmada Cu(II) ioni uchun 0,5-15 mkg; Zn ioni uchun 1,0-17,5 mkg va Ni(II) ioni uchun 1,0-17,5 mkg oralig'ida komplekslar hosil qilish reaksiyalariga asoslanib, aniqlash usublari tavsiya etildi.

6. Cu(II), Zn va Ni(II) ionlarining spektrofotometrik aniqlash usublari "Dehqonobod kaliy zavodi" AJ ning laboratoriyalarida joriy qilindi va real obyektlar analizlariga qo'llash uchun tavsiya etildi.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПРИ НАУЧНОМ СОВЕТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/31.01.2023.К/Т.78.01
ПРИ ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАЗИРОВ ШОХЖОХОН САБИРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Cu(II), Zn(II) И Ni(II) В СОСТАВЕ
СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 7-БРОМ-2-НИТРОЗО-1-
ГИДРОКСИНАФТАЛИН-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

02.00.02-Аналитическая химия

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

Термез–2025

Тема диссертаций доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером В2025.3.PhD/K1025.

Диссертационная работа выполнена в Термезском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета www.ter-su.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

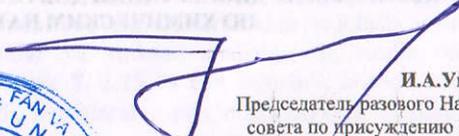
Научный руководитель:	Тураев Хайит Худайназарович доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Султонов Марат Мирзаевич доктор химических наук, профессор Кутлимуродова Нигора Хакимовна доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химия

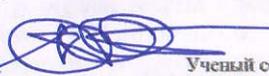
Защита диссертации состоится «29» xii 2025 г. в «10⁰⁰» часов на заседании разового научного совета на базе Ученого совета DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г.Термез, ул. Баркамол авлод, 43, Тел.: (+99876)221-74-55, факс: (+99876)221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

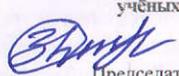
Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре в Термезском государственном университете за №345 с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод, 43. Тел.: (+99876) 221-74-55, факс: (+99876)221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «15» xii 2025 года.
(Протокол рассылки № 1 от «15» xii 2025 года).




И.А.Умбаров
Председатель разового Научного
совета по присуждению ученых
степеней, д.т.н., профессор


Ш.А.Касимов
Ученый секретарь разового
Научного совета по присуждению
учёных степеней, д.х.н., проф.


З.И.Яхшиева
Председатель разового Научного
семинара при разовом Научном совете по
присуждению ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в связи с загрязнением окружающей среды, объектами продуктов питания, производства, техники и медицины, различными продуктами промышленных отходов и ионами тяжелых и токсичных металлов, вызывают серьезные экологические проблемы социально-экономического значения, предотвращение их возникновения является одной из основных задач. Для этого ведется большая работа по рациональному использованию ионов тяжелых и токсичных металлов в промышленности, а также разработке и освоению новых экспрессных, дешевых и селективных методов их микроколичественного определения. В частности, разработка методик количественного определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в составе природных водах, рудах, промышленных отходах и других сложных смесях имеет важное практическое значение.

В мире проводятся исследования, согласно которым ионы тяжелых и токсичных металлов обнаруживают в растворах, в том числе из состава природных и сточных вод, а также методами спектрофотометрии, экстракции из состава руд и промышленных отходов; проводятся научные исследования по разработке методов селективного и высокочувствительного определения их содержания. Для повышения чувствительности, селективности и экспрессности при определении тяжелых и токсичных металлов, в том числе Cu(II), Zn и Ni(II) использованием органических аналитических реагентов с новыми комплексообразующими функциональными аналитическими группами был проведен ряд теоретических исследований со стороны ведущими учеными мира.

В нашей стране при развитии химической промышленности особое внимание уделяется созданию простых и недорогих методов определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) объектах окружающей среды. В стратегии развития нового Узбекистана определены задачи “модернизации, технического и технологического обновления промышленности, науки, производства, ускоренного развития производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов для обеспечения сбалансированности и стабильности национальной экономики”. В связи с тем, что в нашей республике такие ионы металлов как Cu(II), Zn и Ni(II), широко используются в химической, авиационной, медицинской и народнохозяйственной промышленности, важно создать современные, надежные, экспрессные и экономически эффективные методы их определения.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан² № УП-60 от 28 января 2022 года “О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы”, Постановлениях Президента Республики

² Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы»

Узбекистан № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года “О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности”, № ПП-338 от 10 октября 2022 года “Об утверждении целевой программы стратегического развития химической и газохимической промышленности”, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII “Химия, химическая технология и нанотехнология”.

Степень изученности проблемы. В данной области следующие зарубежные учёные, на чьи работы сделано наибольшее количество ссылок: Vernigora A.N., Guskova Y.N., Katrich K.V., Shepina N.D., Misnik I.V., Ali T.A., Zalov A.Z., Karaman Y., Mohammed A.F., Baqir S.J., Zhao L., Tesfaye E., Sreekanth A., Antonova T.V., Chernenko S.A., Ranganath B., Yurchenko O.I., Batrak A.S., Li X.D., Zhai Q.Z., Mohammed H.J., Khanam R., Khan S., Dashora R., Giri A., Reddy T.S., Chandrasekhar N., Borade P.A., Gupta A.S., Barhate V.D., Funtikov V.A., Shtrans E.V., Chekun O.V., Mohammadi S.Z., Afzali D. и другие внесли значительный вклад в развитие спектрофотометрических методов определения ионов металлов, в том числе Cu(II), Zn и Ni(II).

Современные узбекские ученые также занимают достойное место в этом научном направлении. В частности, академик Талипов Ш.Т. и его ученики Джиянбаева Р.Х., Бабаев Н.Б., Ташходжаев А.Т., Хамракулов Т.К., Геворгян А.М., Рахматуллаев К.З., Шестерова И.П., Насимов А.М., Турабов Н.Т., Абдурахманов Э., Тураев Х.Х., Файзуллаев О.Ф., Сманова З.А., Яхшиева З.З., и другие ученые в последние годы достигли значительные успехи в синтезе новых органических аналитических реагентов и их внедрении в практику. В процессе исследований чувствительность, селективность и точность методов анализа с использованием предложенных реагентов были повышены до высокого уровня, а возможности их широкого применения были научно доказаны. Однако исследования по применению новых органических реагентов для спектрофотометрического определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в экологическом и аналитическом анализе на практике мало изучены.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Термезского государственного университета по фундаментальному проекту ОТ-Ф7-34 “Синтез комплексообразующих полифункциональных ионитов и теоретические основы разделения некоторых d-металлов с их помощью” (2017-2020 гг.).

Цель исследования определение оптимальных условий реакции комплексообразования ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с помощью нового органического реагента спектрофотометрическим методом, а также разработка экспрессных методик их определения.

Задачи исследования:

установление оптимизация условий образования различных комплексов для определения Cu(II), Zn и Ni(II) с использованием нового реагента - 7-бром-2-нитрозо-1-гидрокси нафталин-3,6-дисульфокислоты (БНОКС-S,S-3,6);

определение спектральных характеристик БНОКС-S,S-3,6 и его комплексов с ионами металлов, а также расчет истинных молярных коэффициентов светопоглощения, констант равновесия и устойчивости комплексных соединений;

определение мольного состава комплексного соединения несколькими независимыми методами: изомолярными сериями, прямыми линиями Асмуса и спектрофотометрическим титрованием;

предложить предполагаемые структурные формулы образовавшихся комплексов с использованием квантово-химических расчётов (GaussView 6, Gaussian 09W) и методов УФ-, ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопии;

определение правильности и воспроизводимости разработанных методик методом «введено–найдено», установление нижнего предела обнаружения ионов Cu(II), Zn и Ni(II), изучение влияния посторонних ионов, а также метрологическая оценка полученных результатов;

применение разработанных методик при анализе искусственных смесей, стандартных образцов промышленных сплавов и природных объектов.

Объектами исследования являются искусственные смеси различного состава, стандартные образцы промышленных сплавов и образцы природных объектов.

Предметом исследования являются ионы Cu(II), Zn и Ni(II), а также их соединения в объектах окружающей среды.

Методы исследования. В диссертационной работе при идентификации комплексных соединений ионов Cu(II), Zn и Ni(II), образованных с реагентом БНОКС-S,S-3,6 использованы спектрофотометрические методы на приборе ЕМС-30РС-UV, УФ-, ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопия, квантово-химические расчёты, а также статистические методы обработки полученных данных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые доказано, что молярный коэффициент светопоглощения и константа диссоциации нового органического реагента БНОКС-S,S-3,6 по методу Комаря, равны $\epsilon = 2704$ и $K_{\text{diss}} = 6,71 \cdot 10^{-8}$ (pK = 7,17), соответственно;

установлены оптимальные условия спектрофотометрического определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в водном растворе при слабокислой среде (pH 4,0-6,5), найдено, что закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в диапазоне 0,5-17,5 мкг, батохромные сдвиги максимумов светопоглощения до $\Delta\lambda=85-110$ нм, а также чувствительность по Сенделю в диапазоне 0,00092-0,0011 мкг/см²;

определено, что батохромный сдвиг истинных молярных коэффициентов светопоглощения комплексов, образованных ионами Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6, относительно органического реагента увеличивается в ряду $\epsilon(\text{NiR}_2)=50000 < \epsilon(\text{ZnR}_2) = 51282 < \epsilon(\text{CuR}_2) = 58824$, а константы устойчивости образующихся комплексных соединений увеличиваются в ряду $\lg\beta(\text{NiR}_2)=18,87 < \lg\beta(\text{ZnR}_2) = 18,96 < \lg\beta(\text{CuR}_2)=19,52$;

разработаны методики определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в природных водах, стандартных образцах и рудах, относительное стандартное отклонение Sr которых не превышает 2,25 %, и которые по сравнению с другими альтернативными методами ГОСТ отличаются более высокими аналитическими и метрологическими характеристиками;

доказано, что нижние пределы обнаружения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с использованием разработанных методик составляют в мкг/25,0 см³: 0,196 для CuR₂; 0,247 для ZnR₂ и 0,249 для NiR₂.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия реакций комплексообразования ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6: максимум светопоглощения, pH раствора, состав буферных смесей, порядок сливания, устойчивость во времени, количество реагента и другие аналитические и метрологические характеристики;

разработаны достаточно чувствительные, экспрессные, экономичные и селективные методики определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6 в составе искусственных смесей, стандартных образцов промышленных сплавов и природных объектов;

созданы спектрофотометрические методы определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6 в составе искусственных смесей, сложных реальных объектов, а также промышленных сплавов на основе алюминия и меди.

Достоверность результатов исследования подтверждена современными физико-химическими методами, такими как спектрофотометрия, УФ, ИК- и ¹H-ЯМР-спектроскопии, а также квантово-химическими расчётами при идентификации комплексных соединений, образованных ионами Cu(II), Zn, Ni(II) в составе сложных смесей с БНОКС-S,S-3,6. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования: Научная значимость результатов исследования обоснована тем, что показано повышение селективности по отношению к ионам Cu(II), Zn и Ni(II) в составе различных объектов, а также, в работе получены спектры поглощения комплексов ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6 в выбранных оптимальных условиях. Обосновано определение контрастности светопоглощения ($\lambda_{CuR}=110$ нм, $\lambda_{ZnR}=85$ нм, $\lambda_{NiR}=100$ нм), чувствительность по Сенделю (Cu(II)=0,00092 мкг/см², Zn=0,0010 мкг/см², Ni(II)=0,0011 мкг/см²), а истинных молярных коэффициентов светопоглощения комплексов по графическому методу Толмачёва ($\epsilon_{CuR}=58824$ л/моль·см, $\epsilon_{ZnR}=51282$ л/моль·см, $\epsilon_{NiR}=50000$ л/моль·см).

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке новых экологически безопасных, селективных, спектрофотометрических методик в практической реализации определения ионов Cu(II), Zn, Ni(II) в различных объектах окружающей среды с нижним пределом их измеряемых концентраций на уровне ПДК и ниже в индивидуальных растворах,

искусственных, бинарных смесях, природных водах, промышленных сплавах и сложных смесях, что позволило определять ионы тяжелых и токсичных металлов в различных объектах окружающей среды.

Внедрение результатов исследования: На основе научных результатов, полученных при разработке спектрофотометрических методов определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в составе сложных смесей с БНОКС-S,S-3,6:

разработанные спектрофотометрические методы определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) БНОКС-S,S-3,6 в составе сложных смесей были применены для определения микроколичеств исследуемых ионов металлов в составе технологической воды АО «Дехканабадский калийный завод» (справка АО «Дехканабадский калийный завод» от 07 июня 2024 года № 03-02-11/2022). В результате разработанные спектрофотометрические методы позволили определять микроколичества ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в составе технологической воды;

разработанные спектрофотометрические методы были внедрены в испытательную лабораторию АО «Дехканабадский калийный завод» для определения микроколичеств ионов Cu(II), Zn и Ni(II) (справка АО «Дехканабадский калийный завод» от 07 июня 2024 года № 03-02-11/2022). В результате разработанные методы при определении микроколичеств ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в составе технологических вод позволили повысить селективность, чувствительность, экспрессность, точность, а также улучшить аналитические и метрологические характеристики.

Апробация результатов исследования. Настоящие результаты исследования были доложены и обсуждены на 8 научно-практических конференциях, в том числе на 3 международных и 5 Республиканских.

Публикация результатов исследования: По теме диссертации опубликовано всего 12 научных работ, из них 4 научные статьи в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание учёной степени доктора философии (PhD), в том числе 2 статьи в республиканских и 2 статьи в зарубежных журналах.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Общий объём диссертации составляет 119 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и необходимость её выбора, чётко определены цель и задачи исследования. В нём раскрыты объекты и предметы исследования, показано, насколько выполненные работы соответствуют приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике Узбекистан. Кроме того, последовательно изложены научная новизна и практические результаты работы, научно обоснована достоверность полученных данных. Показаны теоретическая и практическая значимость результатов диссертационного исследования, даны выводы о перспективах их внедрения в практику. Помимо этого,

представлены сведения о публикациях по теме исследования и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Спектрофотометрические и другие физико-химические методы определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II)** (Обзор литературы)» представлен литературный обзор, описаны научные работы, опубликованные в зарубежных и республиканских изданиях, посвященные оптическим и другим методам определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) различными по природе реагентами в водных средах. Показана необходимость контроля содержания этих металлов в объектах окружающей среды, питьевых и технологических водах, а также промышленных образцах. В литературе отмечена высокая чувствительность и селективность органических аналитических реагентов, их способность вступать в реакции с различными ионами металлов с образованием окрашенных комплексов, что позволяет определять даже малые количества ионов без предварительного разделения. На основе этих анализов определены актуальность исследования, цель и задачи.

Во второй главе диссертации «**Установление оптимальных условий комплексообразования, определение спектрофотометрических характеристик реагента и его комплексов**» приведены методы приготовления стандартных и рабочих растворов, необходимые для исследования, проведены качественные реакции ионов металлов реагентом БНОКС-S,S-3,6. Для процессов комплексообразования выбраны оптимальные условия и охарактеризованы их спектрофотометрические свойства. Также определены молярные соотношения компонентов комплексов, чувствительность и различные константы комплексов ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6 спектрофотометрическим методом.

Разработан метод спектрофотометрического определения комплексных соединений ионов Cu(II), Zn и Ni(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6 в растворе. Установлены оптимальные условия: максимум цветопоглощения ($\lambda_{\text{Cu(II)}}=600$ нм, $\lambda_{\text{Zn}}=580$ нм, $\lambda_{\text{Ni(II)}}=640$ нм), pH раствора ($\text{pH}_{\text{Cu(II)}}=4,0$; $\text{pH}_{\text{Zn}}=5,3$; $\text{pH}_{\text{Ni(II)}}=6,5$), состав буферных смесей, порядок сливания (реагент – буфер – М(II) – бидист. вода), устойчивость во времени (до 240 мин), количество реагента (Cu(II)=1,4 мл, Zn=1,2 мл, Ni(II)=1,0 мл), а также область подчинения закону Бугера–Ламберта–Бера (Cu(II)=0,5–15 мкг/25 мл, Zn(II)=1,0–17,5 мкг/25 мл, Ni(II)=1,0–17,5 мкг/25 мл) (рис. 2).

Стехиометрическое соотношение комплексов было определено методами изомолярных серий, прямых линий Асмуса и спектрофотометрического титрования, при этом во всех случаях получены совпадающие результаты. Исследования достоверно подтвердили, что соотношение металл : реагент $\text{M}^{n+}:\text{R}$ составляет = 1:2.

Спектры поглощения комплексов ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6 были получены в выбранных оптимальных условиях. Определены контрастность поглощения ($\Delta\lambda$), чувствительность по Сенделю (Ч.п.С.), истинный молярный коэффициент поглощения комплексов ($\epsilon_{\text{ист}}$)

графическом методом Толмачёва, константа равновесия, константы устойчивости комплексов ($\lg\beta$) по методу Бабко (табл. 1), а также истинный молярный коэффициент поглощения реагента ($\epsilon_{\text{ист}}=2704$) и константа диссоциации ($K_{\text{дис}}=6,71 \cdot 10^{-8}$), рассчитанные методом Комара.

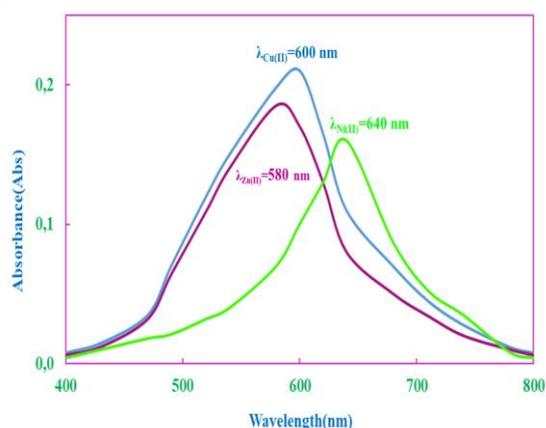


Рис. 1. Выбор оптимальных длин волн для комплексных соединений Cu(II), Zn и Ni(II).

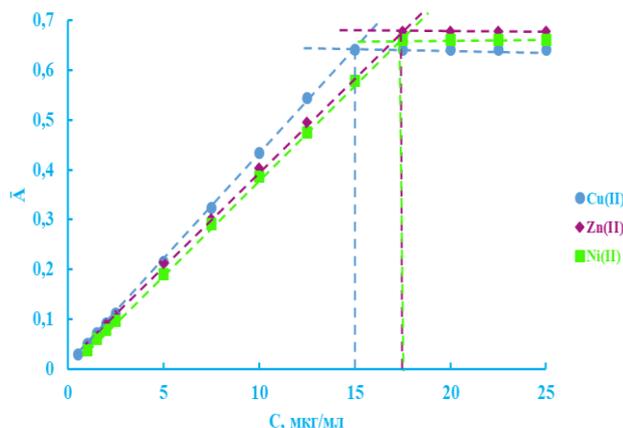


Рис. 2. График подчинения оптической плотности комплексных соединений Cu(II), Zn и Ni(II) закону Бугера–Ламберта–Бера.

Таблица 1.
Спектрофотометрические характеристики комплексов Cu(II), Zn и Ni(II)

Аналитические параметры	Cu(БНОКС-S,S-3,6) ₂	Zn(БНОКС-S,S-3,6) ₂	Ni(БНОКС-S,S-3,6) ₂
$\Delta\lambda$	110 нм	85 нм	100 нм
Ч.п.С..	0,00092 мкг/см ²	0,0010 мкг/см ²	0,0011 мкг/см ²
$\epsilon_{\text{ист}}$	58824 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	51282 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	50000 л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
$K_{\text{равн}}$	15,23	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
$\lg\beta$	19,52	18,96	18,87

В третьей главе диссертации «Физико-химические исследования БНОКС-S,S-3,6 и его комплексов с ионами Cu(II), Zn(II), Ni(II), а также селективность их определения» глубоко изучены квантово-химические и спектроскопические свойства реагента БНОКС-S,S-3,6 и его комплексных соединений с ионами Cu(II), Zn и Ni(II). На основе квантово-химических расчётов (Gaussian 09W, Gauss View 6.0, метод DFT/B3LYP/6-311G) определены оптимизированная структура реагента, электростатический потенциал (ЭСП) (рис. 3), распределение зарядов по Малликену, длины и порядки связей, и установлены теоретические основы процесса комплексообразования.

Также были определены энергетические показатели реагента и комплексов: ВЗМО (–7,09 эВ), НСМО (–4,24 эВ) (рис. 4), потенциал ионизации (7,09 эВ), сродство к электрону (4,24 эВ), электроотрицательность (5,67 эВ), химическая жёсткость (1,42 эВ), химическая мягкость (0,35 эВ), химический потенциал (–5,67 эВ), индекс электрофильности (11,27 эВ) и дипольный момент (3,06 Д), что доказало высокую реакционную способность и устойчивость реагента БНОКС-S,S-3,6.

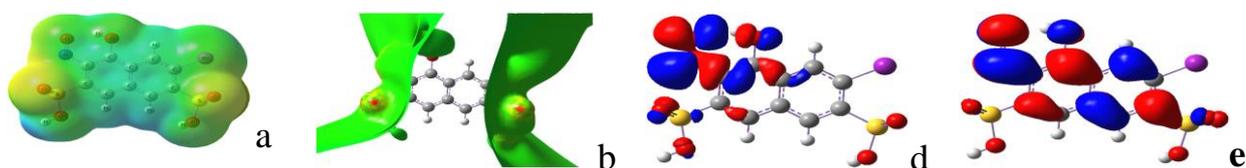


Рис. 3. ESP молекулы БНОКС-S,S-3,6(a,b), фронтальные молекулярные орбитали молекулы БНОКС-S,S-3,6: d – ВЗМО, e – НСМО.

При анализе ЯМР-¹H-спектров было зафиксировано исчезновение сигнала протона в ОН-группе, связанной с атомом 1С нафтольного кольца, что ещё раз подтвердило образование комплекса за счёт замещения при взаимодействии с ионами металлов (табл. 2).

Таблица 2.
Химические сдвиги спектральных сигналов ЯМР-¹H БНОКС-S,S-3,6 и его комплексных соединений с ионами Cu(II), Zn(II) и Ni(II)

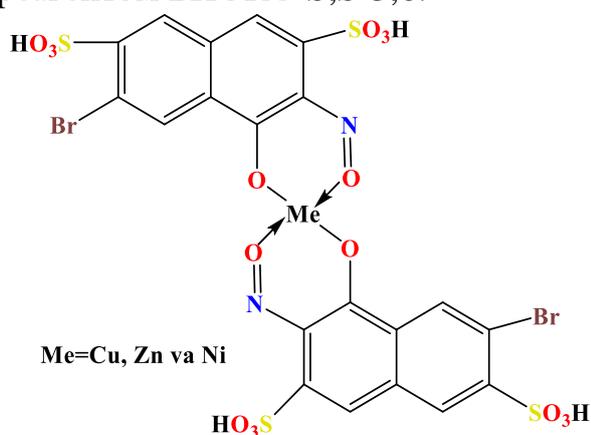
Характеристика протонных сигналов	БНОКС-S,S-3,6	БНОКС-S,S-3,6 +Cu(II)	БНОКС-S,S-3,6+Zn	БНОКС-S,S-3,6+Ni(II)	М.Д.
1С-ОН	9,011	-	-	-	
8С-Н	8,922	8,789	8,660	8,539	
Сульфогруппа ОН	8,219	8,192	8,141	8,017	
4С-Н	7,891	7,789	7,723	7,660	
5С-Н	7,602	7,466	7,439	7,290	

Таблица 3.
Полосы поглощения в ИК-спектрах БНОКС-S,S-3,6 и его комплексных соединений с ионами Cu(II), Zn(II) и Ni(II)

Классификация колебаний	БНОКС-S,S-3,6	БНОКС-S,S-3,6 +Cu(II)	БНОКС-S,S-3,6+Zn	БНОКС-S,S-3,6+Ni(II)	см ⁻¹
$\nu(\text{OH})$	3254,88	-	-	-	
$\delta(\text{OH})$	1211,14	-	-	-	
$\nu(\text{N=O})$	1623,81	1624,22	1676,10	1626,02	
$\nu_s(\text{C-N})$	1086,00	1066,35	1068,36	1058,50	
$\nu_{as}(\text{C-N})$	860,34	913,27	882,82	915,29	
$\nu(\text{C-H})$	3067,04	3063,13	3027,26	3063,15	
$\nu_s(\text{C-H})$	2913,77	2973,13	2922,74	2923,23	
$\delta(\text{C-H})$	1381,02	1328,59	1325,10	1322,07	
$\nu_{as}(\text{C-H})$	2835,78	2913,76	2841,70	2856,58	
$\nu(\text{S=O})$	959,54	1001,12	967,49	982,19	
$\nu(\text{S-O})$	843,72	839,85	825,65	842,70	
$\nu(\text{SO}_3\text{H})$	1299,6,	1274,80	1279,10	1223,77	
$\nu(\text{C-Br})$	645,59	654,91	668,75	668,68	
Нафталиновое кольцо	727,85	740,23	744,04	738,83	
Обертонные колебания	2360,31	2364,80	2360,37	2360,45	
	2341,65	2340,19	2341,70	2341,74	
О-М	-	615,47	499,84	599,78	

Для более глубокого изучения механизма образования комплексов были проведены анализы ИК- и ЯМР-¹H-спектров. По результатам ИК-спектров установлено, что ионы Cu(II), Zn и Ni(II) образуют простую связь с атомом водорода гидроксильной группы реагента, а также донорно-акцепторные связи через нитрозогруппу (N=O) (табл. 3), что обосновало образование комплексов состава M:R=1:2.

В ходе исследования методы изомолярных серий, прямых линий Асмуса, спектрофотометрического титрования, квантово-химические расчёты, ИК- и ЯМР-¹H-спектроскопия подтвердили друг друга. В заключение можно сказать, что соответствующее молярное соотношение M²⁺:R = 1:2 (M = Cu(II), Zn и Ni(II)) было достоверно установлено. Была предложена структура комплексных соединений ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6.



Для оценки взаимосвязи полученных в ходе исследования точек были применены методы регрессионного и корреляционного анализа. Регрессионный анализ, основанный на методе наименьших квадратов, показал линейность точек путём определения констант *a* и *b* в уравнении $Y_i = a + bX_i$. Корреляционный анализ позволил оценить степень связи между

экспериментальными точками. Согласно полученным результатам исследования уравнения градуировочных графиков имеют вид:

$$\text{для Cu(II) с БНОКС-S,S-3,6: } Y_i = 2,4 \cdot 10^{-2} X_i + 1,1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{для Zn(II) с БНОКС-S,S-3,6: } Y_i = 1,9 \cdot 10^{-2} X_i + 8,6 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{для Ni(II) с БНОКС-S,S-3,6: } Y_i = 1,8 \cdot 10^{-2} X_i + 7,7 \cdot 10^{-3}$$

На основе градуировочных графических уравнений для комплексов Cu(II), Zn и Ni(II) с БНОКС-S,S-3,6 зависимость оптической плотности от концентрации была определена методом «введено–найдено», при этом в оптимальных условиях проверена правильность и воспроизводимость метода. Данные показали, что найденные количества ионов Cu(II), Zn и Ni(II) соответствует введённым количествам, при этом *S_r* не превышает 1,31 % для CuR₂, 1,51 % для ZnR₂ и 1,87 % для NiR₂ (табл. 4).

Определение нижнего предела обнаружения (*Q_{min}*) имеет важное значение при анализе образцов (табл. 5). Результаты уравнений (1–3) показали, что нижний предел спектрофотометрического определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6 составил: 0,196 мкг/25 мл, 0,247 мкг/25 мл и 0,249 мкг/25 мл.

$$Q_{min} = \frac{5 \cdot 0,00145 \cdot 25 \cdot 63,546 \cdot 1000}{58824 \cdot 1} = 0,196 \text{ мкг/25мл} \quad (1)$$

$$Q_{min} = \frac{5 \cdot 0,00155 \cdot 25 \cdot 65,39 \cdot 1000}{51824 \cdot 1} = 0,247 \text{ мкг/25мл} \quad (2)$$

$$Q_{\min} = \frac{5 \cdot 0,00170 \cdot 25 \cdot 58,6934 \cdot 1000}{50000 \cdot 1} = 0,249 \text{ мкг/25мл} \quad (3)$$

Для разъяснения возможности использования одной из наиболее важных характеристик БНОКС-S,S-3,6 и селективности метода было проведено определение ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в присутствии посторонних ионов. При спектрофотометрическом определении ионов Cu(II) (10 мкг) с использованием реагента БНОКС-S,S-3,6 было изучено влияние мешающих посторонних ионов.

Таблица 4.

Результаты проверки правильности и воспроизводимости метода определения иона Cu(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6

№	Введено Cu(II), мкг	A _{1,2,3}	Найдено Cu(II), мкг	\bar{X}_i	S · 10 ⁻²	Sr, %	ΔX	X±ΔX
1.	2,0	0,0500	2,04	2,03	2,4	1,18	0,06	2,03±0,06
		0,0490	2,00					
		0,0500	2,04					
2.	4,0	0,0980	4,04	4,08	4,0	0,98	0,10	4,08±0,10
		0,1000	4,12					
		0,0990	4,08					
3.	6,0	0,1500	6,20	6,12	8,0	1,31	0,20	6,12±0,20
		0,1480	6,12					
		0,1460	6,04					
4.	8,0	0,1960	8,12	8,12	8,0	0,99	0,20	8,12±0,20
		0,1980	8,20					
		0,1940	8,04					
5.	10,0	0,2360	9,79	9,86	6,1	0,62	0,15	9,86±0,15
		0,2380	9,87					
		0,2390	9,91					
6.	12,0	0,2860	11,87	11,88	6,1	0,51	0,15	11,88±0,15
		0,2850	11,83					
		0,2880	11,95					
7.	15,0	0,3660	15,20	15,26	6,6	0,43	0,16	15,26±0,16
		0,3670	15,25					
		0,3690	15,33					

Установлено, что при следующих соотношениях посторонние ионы не мешают определению Cu(II): K⁺, Na⁺, ClO₄⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ (1:1000); Mg²⁺, CH₃COO⁻, PO₄³⁻ (1:500); Al³⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, S²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ (1:100); As³⁺, Pb²⁺, Cr₂O₇²⁻, SiO₃²⁻ (1:60); NO₂⁻ (1:50); Zn²⁺ (1:18); Ni(II), тиомочевина (1:7,5); Sn²⁺ (1:4); C₂O₄²⁻ (1:2); S₂O₃²⁻, I⁻ (1:1). Мешающими ионами являются: Bi³⁺, Co²⁺, Fe³⁺ (1:1); Cd²⁺ (1:0,5). Их влияние устраняется методом маскировки: в частности, ионы Fe²⁺ предварительно окисляются до

Fe^{3+} с помощью H_2O_2 , после чего ионы Co^{2+} , Fe^{3+} и Cd^{2+} маскируются SCN^- -анионами, а ионы Bi^{3+} - анионами Cl^- .

Таблица 5.

Результаты определения Q_{\min} для иона Cu(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6

№	Введено Cu(II) , мкг	$A_{1,2,3}$	\bar{A}	Найдено Cu(II) , мкг	$(A_i - \bar{A})$	$(A - \bar{A})^2 \cdot 10^{-8}$	$S_A \cdot 10^{-3}$	\bar{S}_A
1	2,0	0,0500	0,0497	2,04	0,0003	9,00	0,58	0,00145
		0,0490		2,00	-0,0007	49,0		
		0,0500		2,04	0,0003	9,00		
2	4,0	0,0980	0,0990	4,04	-0,0010	100,0	1,00	
		0,1000		4,12	0,0010	100,0		
		0,0990		4,08	0,0000	0,00		
3	6,0	0,1500	0,1480	6,20	0,0020	400,0	2,00	
		0,1480		6,12	0,0000	0,00		
		0,1460		6,04	-0,0020	400,0		
4	8,0	0,1960	0,1960	8,12	0,0000	0,00	2,00	
		0,1980		8,20	0,0020	400,0		
		0,1940		8,04	-0,0020	400,0		
5	10,0	0,2360	0,2377	9,79	-0,0017	289,0	1,53	
		0,2380		9,87	0,0003	9,00		
		0,2390		9,91	0,0013	169,0		
6	12,0	0,2860	0,2863	11,87	-0,0003	9,00	1,53	
		0,2850		11,83	-0,0013	169,0		
		0,2880		11,95	0,0017	289,0		
7	15,0	0,3660	0,3673	15,20	-0,0013	169,0	1,53	
		0,3670		15,25	-0,0003	9,00		
		0,3690		15,33	0,0017	289,0		

В четвертой главе диссертации «Аналитическое применение спектрофотометрических методов определения ионов Cu(II) , Zn и Ni(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6» проведены определения ионов Cu(II) , Zn и Ni(II) с использованием реагента БНОКС-S,S-3,6 спектрофотометрическим методом. Разработанные методы и полученные экспериментальные результаты были обработаны на основе действующих принципов математической статистики, что обеспечило достоверность полученных данных. Было установлено, что предложенные методы могут эффективно применяться при анализе искусственных смесей, природных и промышленных объектов - в том числе различных образцов технологических вод, металлических сплавов и руд.

В процессе применения методов взаимное мешающее влияние ионов в различных сложных смесях устранялось маскирующими реагентами. Так, при определении ионов Cu(II) для маскировки мешающих посторонних ионов добавлялись ионы F⁻ и CH₃COO⁻ в соотношении 1:200. При определении ионов Zn и Ni(II) для маскировки мешающих посторонних ионов добавлялись ионы Cl⁻ и NO₂⁻ в соотношении 1:60. Полученные результаты показали, что разработанный метод отличается высокой чувствительностью, точностью и селективностью (табл. 6).

Таблица 6.

Результаты определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в составе искусственной смеси

Состав смеси, мкг	Введено Cu(II), мкг	A	Найдено Cu(II), мкг, X _i	S	S _r %	$\bar{X} \pm \Delta X$
K ⁺ , Na ⁺ , Br ⁻ (600); Mn ²⁺ , Ca ²⁺ (70); NH ₄ ⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ (80); TI ³⁺ , Pb ²⁺ (5); CH ₃ COO ⁻ (200); F ⁻ , PO ₄ ³⁻ (200); Fe ²⁺ (2);	10,0	0,2400	9,95	0,20 9	2,10	10,10±0,26
		0,2490	10,33			
		0,2450	10,16			
		0,2370	9,83			
		0,2470	10,25			
Состав смеси, мкг	Введено Zn, мкг	A	Найдено Zn, мкг, X _i	S	S _r %	$\bar{X} \pm \Delta X$
K ⁺ , Na ⁺ (600); Bi ³⁺ , Co ²⁺ (0,2); NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ (60); Hg ²⁺ (0,02); Ba ²⁺ , NO ₃ ⁻ (800); CH ₃ COO ⁻ (200);	12,0	0,2370	12,01	0,24 6	2,00	12,12±0,31
		0,2440	12,38			
		0,2400	12,17			
		0,2320	11,75			
		0,2420	12,27			
Состав смеси, мкг	Введено Ni(II), мкг	A	Найдено Ni(II), мкг, X _i	S	S _r %	$\bar{X} \pm \Delta X$
K ⁺ , Na ⁺ (600); Bi ³⁺ , Co ²⁺ (0,2); NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ (60); Hg ²⁺ (0,02); Ba ²⁺ , NO ₃ ⁻ (800); CH ₃ COO ⁻ (200);	12,0	0,2230	11,96	0,25 2	2,10	12,10±0,31
		0,2300	12,35			
		0,2270	12,18			
		0,2190	12,74			
		0,2290	12,29			

При спектрофотометрическом определении ионов Cu(II) реагентом БНОКС-S,S-3,6 в стандартных промышленных сплавах на основе алюминия и меди найденные количества Cu(II) совпадали с введёнными количествами, при этом S_r для Cu(II) не превышает 1,96 %. Это показывает, что разработанный спектрофотометрический метод может быть использован для определения иона Cu(II) в указанных образцах.

Разработанный чувствительный и селективный спектрофотометрический метод с реагентом БНОКС-S,S-3,6 был применён для анализа состава руды Хандизанского месторождения, расположенного в Сурхандарьинской области Республики Узбекистан. В составе руды

одновременно были проанализированы медь, цинк и другие соответствующие элементы.

Таблица 7.

Математическая обработка результатов определения иона Cu(II) в стандартных промышленных сплавах на основе алюминия и меди

№	Содержание Cu(II) в аликвотной части, мкг	A	Найдено Cu(II), мкг, X_i	$\bar{X} \pm \Delta X$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	S _r %
AK12МК 203-1								
1	6,6	0,1610	6,66	6,54±0,27	0,12	0,0144	0,1098	1,68
		0,1560	6,45		-0,09	0,0081		
		0,1570	6,50		-0,04	0,0016		
2	9,9	0,2400	9,95	9,84±0,25	0,11	0,0121	0,1007	1,02
		0,2370	9,83		-0,01	0,0001		
		0,2350	9,75		-0,09	0,0081		
3	13,2	0,3180	13,20	13,05±0,33	0,15	0,0225	0,1323	1,01
		0,3130	13,00		-0,05	0,0025		
		0,3120	12,95		-0,1	0,01		
AK12МК 203-5								
1	6,0	0,1480	6,12	6,11±0,25	0,01	0,0001	0,1007	1,65
		0,1500	6,20		0,09	0,0081		
		0,1450	6,00		-0,11	0,0121		
2	9,0	0,2170	9	9,02±0,32	-0,02	0,0004	0,1267	1,40
		0,2210	9,16		0,14	0,0196		
		0,2150	8,91		-0,11	0,0121		
3	12,0	0,2870	11,91	11,95±0,28	-0,04	0,0016	0,1116	0,93
		0,2860	11,87		-0,08	0,0064		
		0,2910	12,08		0,13	0,0169		
M 99-5								
1	4,1	0,1010	4,16	4,080±0,20	0,08	0,0064	0,080	1,96
		0,0970	4,00		-0,08	0,0064		
		0,0990	4,08		0,00	0		
2	5,6	0,1370	5,66	5,63±0,21	0,03	0,0009	0,0834	1,48
		0,1380	5,7		0,07	0,0049		
		0,1340	5,54		-0,09	0,0081		
3	8,2	0,2000	8,29	8,16±0,28	0,13	0,0169	0,1116	1,37
		0,1950	8,08		-0,08	0,0064		
		0,1960	8,12		-0,04	0,0016		
M 123-1								
1	4,0	0,0954	3,93	3,99±0,14	-0,06	0,0036	0,0552	1,38
		0,0968	3,99		0	0		
		0,0981	4,04		0,05	0,0025		
2	8,0	0,1920	7,95	7,97±0,26	-0,02	0,0004	0,1061	1,33
		0,1950	8,08		0,11	0,0121		
		0,1900	7,87		-0,1	0,01		
3	12,0	0,2900	12,04	12,00±0,28	0,04	0,0016	0,1116	0,93
		0,2860	11,87		-0,13	0,0169		
		0,2910	12,08		0,08	0,0064		

Подготовка пробы к анализу: Из навески рудного образца массой 0,1000 г, взятой на аналитических весах, растворили в термостойком стакане объёмом 50,0 мл. В термостойком стакане нагревали до состояния солей, затем промывали водой. Осадок фильтровали и трижды промывали по 5 мл бидистиллированной воды, каждый раз фильтровали, а фильтрат собирали в мерную колбу объёмом 100,0 мл. Фильтр раскрывали, осадок промывали в другом стакане, добавляли 6–8 мл 5 М НСl, после чего нерастворимую часть пробы фильтровали. Полученные растворы количественно переносили в мерные колбы объёмом 1000 мл, доводили до метки бидистиллированной водой и использовали для анализа.

Таблица 8.

Результаты спектрофотометрического определения ионов Cu(II) и Zn в руде Хандизанского месторождения ($m_{\text{пробы}}=0,1000$ г, $n=3$, $P=0,95$)

№	$V_{\text{пробы}}$, мл	Содержание M^{2+} в пробе, мкг	$A_{1,2,3}$	Найдено Cu(II), мкг	$\bar{X}_i \pm \Delta X$	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	S	Sr%
Cu(II) $\lambda_{\text{Cu(II)}}=600$ нм, $pH_{\text{Cu(II)}}=4,0$									
1	0,25	2,863	0,0700	2,87	2,83±0,10	0,04	0,0016	0,04	1,41
			0,0690	2,83		0,00	0,0000		
			0,0680	2,79		-0,04	0,0016		
2	0,50	5,725	0,1350	5,58	5,65±0,15	-0,07	0,0049	0,0612	1,08
			0,1370	5,66		0,01	1E-04		
			0,1380	5,70		0,05	0,0025		
3	1,00	11,45	0,2700	11,20	11,19±0,22	-0,1	0,01	0,0889	0,79
			0,2730	11,33		0,03	0,0009		
			0,2740	11,37		0,07	0,0049		
Zn $\lambda_{\text{Zn}}=580$ нм, $pH_{\text{Zn(II)}}=5,3$									
1	0,25	3,093	0,0650	2,97	3,02±0,12	-0,05	0,0025	0,05	1,66
			0,0660	3,02		0,00	0,0000		
			0,0670	3,07		0,05	0,0025		
2	0,50	6,185	0,1250	6,13	6,11±0,20	0,02	0,0004	0,0819	1,34
			0,1260	6,18		0,07	0,0049		
			0,1230	6,02		-0,09	0,0081		
3	1,00	12,370	0,2440	12,39	12,27±0,27	0,12	0,0144	0,1098	0,89
			0,2410	12,23		-0,04	0,0016		
			0,2400	12,18		-0,09	0,0081		

Методика определения: в мерную колбу на 25 мл вносили по 1,4 мл и 1,2 мл 0,05%-ный раствор реагента БНОКС-S,S-3,6 для Cu(II) и Zn, по 5 мл универсального буферного раствора с pH 4,0 для Cu(II), и pH 5,3 для Zn, определённое количество раствора пробы, а также для маскировки Fe^{3+}

добавляли 10,0 мл F⁻ в рассчитанных концентрациях, затем доводили объём до метки бидистиллированной водой. Оптическая плотность раствора комплекса измерялась на спектрофотометре ЭМС-31РС-UV при $\lambda=600$ нм для Cu(II) и $\lambda=580$ нм для Zn, в кювете с толщиной слоя $\ell=1,0$ см относительно раствора сравнения. Полученные результаты приведены в табл. 8.

Как видно из результатов, приведённых в табл. 8, при спектрофотометрическом определении ионов Cu(II) и Zn реагентом БНОКС-S,S-3,6 в составе руды Хандизанского месторождения найденные количества ионов Cu(II) и Zn совпадали с их введёнными количествами, при этом S_r не превысило 1,41 % и 1,66 %. Это показывает, что разработанный спектрофотометрический метод может быть использован для определения ионов Cu(II) и Zn в рудных образцах указанного состава.

Разработанные методики при оптимальных условиях были применены для анализа технологической воды в лаборатории АО «Дехканабадский калийный завод».

Методика определения: в мерную колбу на 25,0 мл вносили 1,4 мл 0,05%-ного раствора реагента БНОКС-S,S-3,6, 5,0 мл универсального буферного раствора с рН = 4,0, 10 мл раствора пробы и различные количества стандартного раствора Cu(II) от 1,0 до 4,0 мкг, доводили до метки бидистиллированной водой и перемешивали. Оптическая плотность приготовленных растворов измерялась относительно раствора сравнения на спектрофотометре ЭМС-31РС-UV при $\lambda_{Zn} = 580$ нм, толщине слоя $\ell = 1,0$ см. Полученные результаты приведены в табл. 9.

Таблица 9.

Результаты спектрофотометрического определения ионов Cu(II) в технологической воде АО «Дехканабадский калийный завод» (n=5, P=0,95)

№	Введено Cu(II), мкг	A _{ср}	Содержание в пробе Cu(II), мкг	$\bar{X} \pm \Delta X$	S	S _r %
1	-	0,2378	9,86	9,86±0,08	0,0658	0,67
2	1	0,2616	9,86	10,86±0,12	0,1000	0,92
3	2	0,2852	9,84	11,84±0,10	0,0820	0,69
4	3	0,3088	9,82	12,82±0,13	0,1057	0,82
5	4	0,3328	9,82	13,82±0,13	0,1063	0,77

Методика определения: в мерную колбу на 25 мл вносили 1,2 мл 0,05%-ного раствора реагента БНОКС-S,S-3,6, 5 мл универсального буферного раствора с рН_{Zn(II)} = 5,3, 4 мл раствора пробы и различные количества стандартного раствора Zn от 1,0 до 4,0 мкг, доводили до метки бидистиллированной водой и перемешивали. Оптическая плотность приготовленных растворов измерялась относительно раствора сравнения на

спектрофотометре ЭМС-31РС-UV при $\lambda_{Zn} = 580$ нм, толщине слоя $\ell = 1,0$ см. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10.

Результаты спектрофотометрического определения ионов Zn в технологической воде АО «Дехканабадский калийный завод» (n=5, P=0,95)

№	Введено, Zn, мкг	A_{cp}	Содержание в пробе Zn, мкг	$\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr%
1	-	0,2340	11,85	11,85±0,14	0,1109	0,94
2	1	0,2528	11,84	12,84±0,15	0,1170	0,91
3	2	0,2714	11,82	13,82±0,14	0,1117	0,81
4	3	0,2912	11,86	14,86±0,14	0,1138	0,77
5	4	0,3102	11,86	15,86±0,09	0,0704	0,44

Методика определения: в мерную колбу на 25,0 мл вносили 1,0 мл 0,05%-ного раствора реагента БНОКС-S,S-3,6, 5,0 мл универсального буферного раствора с pH = 6,5, 10 мл раствора пробы и различные количества стандартного раствора Ni(II) от 1,0 до 4,0 мкг, доводили до метки бидистиллированной водой и перемешивали. Оптическая плотность приготовленных растворов измерялась относительно раствора сравнения на спектрофотометре ЭМС-31РС-UV при $\lambda_{Ni(II)} = 640$ нм, толщине слоя $\ell = 1,0$ см. Полученные результаты приведены в табл. 11.

Разработанные спектрофотометрические методы определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) с реагентом БНОКС-S,S-3,6 обладают высокой чувствительностью, селективностью и воспроизводимостью, о чём свидетельствует то, что $Sr_{Cu(II)}$ не превысило 0,92 %, Sr_{Zn} - 0,94 %, $Sr_{Ni(II)}$ - 1,40 %. Это показывает возможность применения данных методов для анализа ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в водных пробах указанного состава.

Таблица 11.

Результаты спектрофотометрического определения ионов Ni(II) в технологической воде АО «Дехканабадский калийный завод» (n=5, P=0,95)

№	Введено, Ni(II), мкг	A_{cp}	Содержание в пробе Ni(II), мкг	$\bar{X} \pm \Delta X$	S	Sr%
1	-	0,0975	4,99	4,99±0,09	0,0698	1,40
2	1	0,1157	5,00	6,00±0,10	0,0783	1,31
3	2	0,1333	4,98	6,98±0,10	0,0822	1,18
4	3	0,1512	4,97	7,97±0,12	0,0963	1,21
5	4	0,1696	4,99	8,99±0,13	0,1010	1,12

На основании широкомасштабных экспериментов и данных, представленных в табл. 6-11, было доказано, что разработанные спектрофотометрические методы при выбранных оптимальных условиях обладают высокой достоверностью и эффективностью при определении ионов Cu(II), Zn и Ni(II). Рассчитанные значения S_r во всех случаях не превысили установленных пределов, что подтверждает статистическую обоснованность результатов. Определённые количества ионов оставались в пределах доверительной вероятности, что также подтверждает правильность методов.

Кроме того, высокая воспроизводимость методов была подтверждена экспериментальными результатами, а их селективность обеспечила возможность эффективного применения даже в присутствии фоновых и потенциально мешающих ионов. Низкий предел обнаружения повысил чувствительность метода, что делает его актуальным для практических анализов. Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанные спектрофотометрические методы не только для искусственных смесей, но и для реальных объектов - природных вод, руд, промышленных материалов и образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выбраны оптимальные условия спектрофотометрического определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) в водном растворе при слабокислой среде (рН 4,0–6,5), установлены батохромные сдвиги максимумов светопоглощения до $\Delta\lambda = 85\text{--}110$ нм, а также разработаны новые методики определения в оптимизированных условиях.

2. Установлена закономерность увеличения батохромных сдвигов истинных молярных коэффициентов светопоглощения относительно органического реагента: $\varepsilon(\text{NiR}_2) = 50000 < \varepsilon(\text{ZnR}_2) = 51282 < \varepsilon(\text{CuR}_2) = 58824$ и константы устойчивости $\lg\beta(\text{NiR}_2) = 18,87 < \lg\beta(\text{ZnR}_2) = 18,96 < \lg\beta(\text{CuR}_2) = 19,52$ комплексобразованных ионов Cu(II), Zn и Ni(II), которое возрастает в ряду $\text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cu}$, что соответствует законам хелатирования и подтверждается их достаточной устойчивостью.

3. Определение структуры полученных комплексов проводилось экспериментально с использованием изомолярных серий, метода прямых линий Асмуса и спектрофотометрического титрования, полученные результаты были подтверждены квантово-химическими расчетами (методом DFT/B3LYP/6-311G на основе программ Gaussian 09W и GaussView 6.0); электронные и молекулярные структурные свойства комплексов были изучены методами УФ, ИК и ^1H -ЯМР спектроскопии, в результате чего было обнаружено наличие донорно-акцепторных связей и образование хелатных координационных центров.

4. Методом “введено-найденно” определены правильность и воспроизводимость разработанных методик, установлены нижние границы определяемых содержаний этих ионов в мкг/25,0 см³: 0,196 для CuR₂; 0,247 для ZnR₂ и 0,249 для NiR₂, сопоставлены результаты методик определения в объектах окружающей среды-природных водах, стандартных пробах и рудах доказательств с другими альтернативными ГОСТ методами, относительное

стандартное отклонение не превышает S_r 2,25 % и подтверждена правильность результатов аналитическими и метрологическими характеристиками.

5. На основе реакций комплексообразования при оптимизированных условиях установлено подчинение закону Бугера-Ламберта-Бера, которое наблюдается в интервале 0,5-15,0 мкг для ионов Cu(II), для ионов Zn и Ni(II) 1,0-17,5 мкг с HR, в 25,0 см³ водного раствора и рекомендованы новые методики спектрофотометрического определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) новым органическим реагентом 7-бром-2-нитрозо-1-гидроксинафталин-3,6-дисульфокислотой.

6. Спектрофотометрические методики определения ионов Cu(II), Zn и Ni(II) рекомендованы для анализа реальных объектов и внедрены в практику лабораторий АО “Дехканабадский калийный завод”.

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of higher education, science and innovation of the Republic of Uzbekistan of the numbers of B2025.3.PHD/K1025.

The dissertation has been prepared at the Termez State University.
The abstract of dissertation in three (uzbek, russian, english (resume)) is available online www.tersu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyounet.uz.

Scientific adviser: Turayev Khayit Khudaynazarovich
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: Sultonov Marat Mirzayevich
doctor of chemical sciences, professor
Kutlimurodova Nigora Khakimovna
doctor of chemical sciences, professor

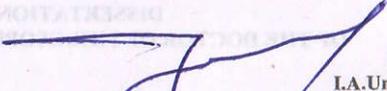
Leading organization: Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the thesis will take place "29" XII 2025 at "10⁰⁰" hours at a meeting of the One-time Scientific Council based on Scientific Council No. DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, Surkhandarya region, Termez, st. Barkamol Avlod, 43. Tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

The thesis is registered at the Information Resource Center of Termez State University under No. 345, which can be found at the IRC (190111, Surkhandarya region, Termez, Barkamol Avlod St., 43. Tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation was sent out "15" XII 2025.
(Protokol at the register No. _____ dated "15" XII 2025).




I.A. Umbarov
Chairman of the once-only Scientific council
for awarding of the scientific degrees,
doctor of technical sciences, professor


Sh.A. Kasimov
Scientific secretary of the once-only Scientific council
for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor


Z.Z. Yaxshiyeva
Chairman of the once-only Scientific seminar
under the once-only Scientific council
for awarding scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of Philosophy (PhD))

The aim of the research is to determine the optimal conditions for the complex formation reaction of Cu(II), Zn, and Ni(II) ions using a new organic reagent by the spectrophotometric method, as well as to develop express methods for their determination.

The object of the research work are artificial mixtures of various compositions, standard samples of industrial alloys, and samples of natural materials.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, the molar extinction coefficient and dissociation constants of the new organic reagent BNOKS-S,S-3,6 were proven by the Komar method to be $\epsilon=2704$ and $K_{\text{diss}}=6,71 \cdot 10^{-8}$ ($\text{pK}=7,17$), respectively;

the optimal conditions for the spectrophotometric method for the determination of Cu(II), Zn and Ni(II) ions in aqueous solution were: compliance with the Bouguer-Lambert-Beer law in weakly acidic environments in the range of pH 4.0-6.5 is 0.5-17.5 μg ; bathochromic shifts of light absorption maxima are found to be up to $\Delta\lambda=85-110$ nm and Sendel sensitivities are in the range of 0.00092-0.0011 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

it was found that the bathochromic shift of the actual molar extinction coefficients of the complexes formed by Cu(II), Zn and Ni(II) ions with the BNOKS-S,S-3.6 reagent relative to the organic reagent increases in the order $\epsilon(\text{NiR}_2)=50000 < \epsilon(\text{ZnR}_2) = 51282 < \epsilon(\text{CuR}_2) = 58824$, and the stability constants of the formed complex compounds increase in the order $\lg\beta(\text{NiR}_2)=18,87 < \lg\beta(\text{ZnR}_2) = 18,96 < \lg\beta(\text{CuR}_2)=19,52$;

methods for the determination of Cu(II), Zn and Ni(II) ions in natural waters, standard samples and ores with a relative standard deviation of Sr not exceeding 2.25% and with higher analytical and metrological characteristics compared to other alternative standart methods have been developed;

it was proven that the lower detection limits of Cu(II), Zn and Ni(II) ions using the developed methods are: 0.196 for CuR_2 ; 0.247 for ZnR_2 and 0.249 for NiR_2 in $\mu\text{g}/25.0 \text{ cm}^3$.

Implementation of the research results: Based on the scientific results obtained during the development of spectrophotometric methods for determining Cu(II), Zn, and Ni(II) ions in complex mixtures with BNOKS-S,S-3,6:

the developed spectrophotometric methods for determining Cu(II), Zn, and Ni(II) ions with BNOKS-S,S-3,6 in complex mixtures were applied to determine trace amounts of the studied metal ions in the process water of the JSC "Dekhanabad Potash Plant" (reference of the JSC "Dekhanabad Potash Plant" dated June 7, 2024, № 03-02-11/2022). As a result, the developed spectrophotometric methods made it possible to determine trace amounts of Cu(II), Zn, and Ni(II) ions in the process water;

the developed spectrophotometric methods were implemented in the testing laboratory of the JSC "Dekhanabad Potash Plant" for the determination of trace amounts of Cu(II), Zn, and Ni(II) ions (reference of the JSC "Dekhanabad Potash Plant" dated June 7, 2024, № 03-02-11/2022). As a result, these methods improved

selectivity, sensitivity, speed, and accuracy in determining trace amounts of Cu(II), Zn, and Ni(II) ions in process waters, as well as enhanced the analytical and metrological characteristics.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The total volume of the dissertation is 119 pages.

E'lon qilingan ilmiy ishlar ro'yxati
Список опубликованных работ
List of published works
I bo'lim (I часть; I part)

1. Nazirov Sh. S., Turaev Kh. Kh., Kasimov Sh. A., Normurodov B. A., Jumaeva Z. E., Nomozov A. K., Alimnazarov B. Kh. Spectrophotometric determination of copper (II) ion with 7-bromo-2-nitroso-1-oxinaphthalene-3, 6-disulphocid //Indian Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – P. 500-505. <https://doi.org/10.56042/ijc.v63i5.9289>. №3. Scopus, CiteScore - 0.7.

2. Nazirov Sh.S., Turaev Kh.Kh., Kasimov Sh.A., Tillaev Kh. R, Alimnazarov B. Sh., Abdullaeva B.B. Spectrophotometric Determination of Ni(II) Ion with 7-Bromo-2-Nitroso-1-Oxinaphthalene-3,6-Disulphocid //International Journal of Engineering Trends and Technology. –2024. – Vol.72. –P. 57-63. <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V72I6P106> . №3. Scopus, CiteScore - 1.8.

3. Nazirov Sh.S., Turayev X.X. BNOKS-S,S-3,6 reagenti va uning Ni²⁺ ioni bilan hosil qilgan kompleks birikma tadqiqoti //O'zbekiston Milliy universiteti xabarlari. –2024. –Т. 3/2/1. –С. 393-395. (02.00.00. №12).

4. Nazirov Sh.S., Turayev X.X., Turabov N.T. 7-brom-2-nitrozo-1-oksinaftalin-3,6-disulfokislotasining analitik tavsiflari va uning mis(II) ioni bilan hosil qilgan kompleks birikmasining spektroskopik tahlili //Kompozitsion materiallar. –2024. –Т.4.-С. 127-129. (02.00.00. №4).

II bo'lim (II часть; II part)

5. Turayev X. X., Nazirov Sh. S. Cu²⁺ ionining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmaning barqarorlik konstantasini babko usulida aniqlash// Zamonaviy organik kimyo: yutuqlari, muommolari, yechimlari mavzusidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. Toshkent–2024. –B. 116-117.

6. Turayev X. X, Nazirov Sh. S. BNOKS-S,S-3,6 reagentining molyar nurni yutish koeffitsienti va dissotsilanish konstantasini komar usuli yordamida aniqlash // Zamonaviy organik kimyo: yutuqlari, muommolari, yechimlari mavzusidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. Toshkent–2024. – B. 118-119.

7. Turayev X. X., Nazirov Sh. S. Cu²⁺ ionining BNOKS-S,S-3,6 bilan hosil qilgan kompleks birikmaning haqiqiy molyar so'ndirish koeffitsientini aniqlash // Zamonaviy organik kimyo: yutuqlari, muommolari, yechimlari mavzusidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. Toshkent–2024. – B. 119-120.

8. Turayev X. X., Nazirov Sh. S. Mis(II) ionini aniqlashning kichik kvadratlar usuli yordamida darajalangan grafik tenglamasini hisoblash // Роль коллоидной химии в сфере нефтегазопереработки, химической технологии и экологии материалы I-Международной научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова. Ташкент –2024. –С. 444-447.

9. Turayev X. X., Nazirov Sh. S. Ni^{2+} ionining BNOKS-S,S-3,6 bilan hosil qilgan kompleks birikmaning haqiqiy molyar soʻndirish koeffitsientini // Роль коллоидной химии в сфере нефтегазопереработки, химической технологии и экологии материалы I-Международной научно-технической конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова. Ташкент –2024. –С. 447-449.

10. Turayev X. X., Nazirov Sh. S. Cu^{2+} ionining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmaning spektral tavsifi // «Bioorganik kimyo fani muammolari» (Akademik O.S.Sodiqovning 111 yilligi hamda professor Sh.V.Abdullayevning 80 yoshlik yubileyiga bagʻishlangan) XI Respublika yosh kimyogarlar ilmiy-amaliy konferensiya materiallari toʻplami. Toshkent–2024. – T.1. –B. 119-120.

11. Nazirov Sh.S., Turayev X.X., Turabov N.T., Todjiyev J.N. Ni(II) ionining BNOKS-S,S-3,6 reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmaning barqarorlik konstantasini Babko usulida aniqlash// The 4th International Conference on “Energy-Earth-Environment-Engineering”. Toshkent–2024. –T.1. –B. 48.

12. Turayev X. X., Nazirov Sh. S. Ni (II) BNOKS-S, S-3, 6 reagenti bilan hosil qilgan kompleks birikmaning spektral kontrasligi va analitik sezgirligi //Tibbiyot oliygohlarida tabiiy fanlarni interfaol usullarda oʻqitishning muammolari va yechimlari” mavzusida respublika ilmiy amaliy onlayn anjumani materiallari toʻplami. Termiz–2025. –T.3. –B. 268-270.

Avtoreferat Termiz davlat universiteti tahririyatida tahrirdan o'tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi: 05.12.2025-y.
Bichimi: 60×84^{1/16}, «Times New Roman»
garniturada raqamli bosma usulda bosildi.
Shartli bosma tabog'i.3. Adadi 100. Buyurtma: № 199

“Termiz davlat universiteti nashr-matbaa markazi”
bosmaxonasida chop etildi. Manzil: Termiz shahri,
A. Navoiy ko'chasi, 42-uy

