

**ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМий ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02
РАҚАМЛИ ИЛМий КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ИНАТОВА МАХСУДА САҒДУЛЛАЕВНА

**НИТРОЗОНАФТОЛЛАР АСОСИДАГИ ИММОБИЛЛАНГАН
ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР ЁРДАМИДА АТРОФ-МУҲИТ
ОБЪЕКТЛАРИДА БАЪЗИ ОҒИР МЕТАЛЛАРНИ СОРБЦИОН-
ФОТОМЕТРИК АНИҚЛАШ**

11.00.05 – Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш
ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш

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

Тошкент – 2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Инатова Махсуда Сағдуллаевна

Нитрозонафтоллар асосидаги иммобилланган органик реагентлар
ёрдамида атроф-муҳит объектларида баъзи оғир металлларни сорбцион-
фотометрик аниқлаш..... 3

Инатова Махсуда Сағдуллаевна

Сорбционно-фотометрическое определение некоторых тяжёлых
металлов иммобилизованными органическими реагентами на основе
нитрозонафтолов в объектах окружающей среды..... 25

Inatova Makhsuda Sagdullayevna

Sorbtion-fotometric determination of some heavy metals with using
immobilized organic reagents on the base of nitrozonafthols in objects of
environment..... 41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 44

**ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ИНАТОВА МАХСУДА САҒДУЛЛАЕВНА

**НИТРОЗОНАФТОЛЛАР АСОСИДАГИ ИММОБИЛЛАНГАН
ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР ЁРДАМИДА АТРОФ-МУҲИТ
ОБЪЕКТЛАРИДА БАЪЗИ ОҒИР МЕТАЛЛАРНИ СОРБЦИОН-
ФОТОМЕТРИК АНИҚЛАШ**

11.00.05 – Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш
ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш

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

Тошкент – 2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/K59 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертацияси Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз(резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада www.tkti.uz манзилига ҳамда “ZiyoNet” Ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Кучаров Бахром Хайриевич
техника фанлари доктори
Абдурахманов Эргашбой
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент давлат техника университети

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 рақамли илмий кенгаш “12” июнь 2020 йил соат 11⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011 Тошкент шаҳри, А.Навоий кўчаси, 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20 факс: (99871) 244-79-17; E-mail: info@tkti.uz).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. (___ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100011, (Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўчаси. 32. Тел.:(99871) 244-79-20)

Диссертация автореферати 2020 йил «__» _____ да тарқатилган.
(2020 йил «__» _____ даги ____ - рақамли реестр баённомаси)

Х.Л.Пулатов.

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д. доцент

Ф.Б.Игитов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш илмий котиби, PhD

Т.Турсунов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси ўринбосари к.ф.н. профессор

КИРИШ. фалсафа доктори (PhD)диссертацияси аннотацияси

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда ишлаб чиқаришнинг барча соҳаларини жадаллашуви ва ишлаб чиқаришда янги техноген жараёнларни амалиётга тадбиқ этилиши атроф-муҳитга антропоген таъсирини курсатмоқда. Кейинги йилларда атроф-муҳитнинг ифлосланиши ва оғир металлларни аниқлаш муаммоларини ечишда концентрлаш ва ажратиш усуллари кўпроқ қўлланилмоқда. Шу сабабли металл ионларини мақсадли синтез қилинган реагентлардан фойдаланиб тезкор усуллар ёрдамида аниқлаш юқори самарадорликга эришиш муҳим аҳамиятга касб этади.

Жаҳонда экологик хавфсизликни таъминлаш мақсадида оғир металлларни мониторинг қилиш ва аниқлаш усуллари такомилаштириш борасида изланишлар олиб борилмоқда. Атроф-муҳитнинг турли объектларидаги мис, кобальт ва темир ионларни аниқлашда органик реагентлардан фойдаланилган ҳолда спектроскопик усуллар кенг қўлланилмоқда. Аниқлашнинг мавжуд бўлган методлари металлни ажратиб концентрлаш ва кейинчалик аниқлаш учун кўп вақт сарфланиши билан боғлиқ. Янги реагентларни мақсадли синтези асосида янги сорбцион-спектроскопик усуллари яратилиши, заҳарли металллардан атроф-муҳит объектларининг ифлосланиш даражасининг ошиши, айниқса оғир металлларнинг мониторингини олиб боришга катта эътибор қаратиш зарур.

Республикада маҳаллий хом ашёдан оқилона фойдаланиш ва у асосида хориждан келтириладиган маҳсулотлар ўрнини боса оладиган янги сорбентларини олиш борасида илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикаси тараққиёти стратегиясининг учинчи йўналишида «...маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида янги маҳсулотлар ишлаб чиқариш технологияларини ривожлантириш сифат жиҳатдан ишлаб чиқаришни янги поғонага кўтариш, қишлоқ хўжалигини модернизация қилиш ва жадал ривожлантириш»¹ га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан маҳаллий хомашёдан фойдаланиб янги органик реагентлар олиш ва ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февralидаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида» ги Фармон ва 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш тўғрисида» ги, ва 2019 йил 3 апрелидаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва инвестицион жозибадорлигини ошириш тўғрисида» ги, Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳукукий ҳужжатларда белгилаб берилган вазифаларни бажаришга мазкур диссертация тадқиқоти иши муайян даражада хизмат қилади.

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февralидаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида» ги Фармон

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишнинг асосий устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё ва кимёвий технологиянинг назарий асослари, нанотехнологиялар XII. Органик, ноорганик, полимер ва бошқа табиий материалларни олишнинг янги технологиялари устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда кобальт, мис ва темир ионларини оптик усуллар билан шулардан, фотометрик ва спектрофотометрик аниқлаш усуллари кўп. Бу усуллар билан олинган натижаларида кўп ионларни ҳалақит бериши, аниқлиги ва сезгирлигининг пастлиги кузатилди. Саноатда оғир металлларни мониторингида кимёвий тоза моддалардан фойдаланишга сезгир ва танлаб таъсир этувчанлиги юқори бўлган усулларга бўлган талаб ошиб долзарб муаммолардан бирига айланмоқда. Жуда кўп олимлар ушбу масалани ечими сифатида иммобилланган органик реагентлардан фойдаланишни таклиф қилган. Кобальт, мис ва темир ионларини иммобилланган органик реагентлар билан комплекс ҳосил бўлиши реакцияси механизми кам ўрганилган ва илмий ва техник адабиётларда ушбу мавзу бўйича маълумотлар кам. Шунинг учун оғир металлларни мониторингини ўтказишда янги, замон талабларига жавоб берадиган усулларни ишлаб чиқиш ва қўллаш зарур.

Иммобилланган органик реагентлардан фойдаланишга асосланган, янги ёндашишлардан бири бўлган қаттиқ фазали-спектроскопик усуллар сезгирлик ва ишонччиликка қўйиладиган талабларга жавоб беради. Бу йўналишда жуда кўп олимлар (Ю.А.Золотов, Г.Д.Брыкина, Н.А.Гавриленко, В.Н.Лосев, В.Г.Амелин, Е.И.Моросанова, С.Г.Дмитриенко ва бошқалар) томонидан ташувчи қатлам сифатида турли силикагеллар, сорбентлар табиий цеолитлар, ПЭ плёнкалар, целлюлоза нитрати, поликапроамидли гел мембраналар модификацияланган кремнеземлардан ва бошқаларда фойдаланадиган спектроскопик ва флуоресцент усуллар ишлаб чиқилган.

Ўзбекистонда элементларни аниқлашда кимёвий сенсор ва тест-усулларини ишлаб чиқиш билан А.М.Геворгян, М.А.Насимов, Э.Абдурахманов, Р.Х.Джиянбаева, Б.Д.Кабулов, И.П.Шестеровалар шуғулланишган. Экстракцион усуллардан фарқлироқ қаттиқ фазали спектроскопияда захарли эритувчилар талаб этилмайди ва шунинг учун анализнинг экологик хавфсизлигини таъминлайди. Кобальт, мис ва темир ионларини аниқлашнинг замонавий ва такомиллашган усулларини ишлаб чиқиш, ҳозирги замон талабларига жавоб берадиган экспресс усулларни яратиш каби олдида қўйилган вазифалар ҳозирги кунда жуда муҳим ва долзарб.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг: Ф.22.7 «Селектив органик реагентлар синтези» (2012-2016 йй) ва А.12.53 «Атроф-муҳит объектларида экотоксикантларни фотометрик ва

сорбцион-фотометрик аниқлаш усуллари ишлаб чиқишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар» (2016-2017 йй) мавзуларидаги фундаменталва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади нитрозонафтоллар асосидаги иммобилланган органик реагентлар ёрдамида кобальт, мис ва темир ионларни аниқлашда экспресс, сезгир сорбцион-спектрофотометрик усуллар ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

янги нитрозонафтоллар асосидаги органик реагентларни 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафтой кислота (ГННК), 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафталъдегид (ГННА)мақсадли йўналтирилган синтезини бажариш;

аналитик хусусиятлари сақланган ҳолда органик реагентларни иммобилланишини оптимал шароитини танлаш ҳамда кобальт, мис ва темирионлари билан иммобилланган органик реагентни рангли комплекс ҳосил қилиш химизмини аниқлаш;

иммобилланган ГННК, ГННА аналитик таркиби ва тузилишини аниқлаш ҳамда уларнинг аналитик хусусиятлари орасидаги боғлиқликни квант-кимёвий ва спектрофотометрик усуллар ёрдамида топиш;

кобальт, мис ва темир ионларини иммобилланган нитрозонафтолли органик реагентлар асосида сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чиқиш;

ишлаб чиқилган усулни турли хил табиатли моделбинар, учламчи ва янада мураккаб аралашмалар, табиий ва чиқинди сувларнинг стандарт намуналари, биологик объектлар, саноат материаллари ва бошқа анализларда қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида атроф-муҳит объектлари, биологик ва саноатда ишлаб чиқиш материаллари, табиий ва чиқинди сувларнинг стандарт намуналари ва қотишмалар олинган.

Тадқиқотнинг предмети – турли атроф-муҳит объектларини ифлослантирувчи экотоксикант ҳисобланганоғир ва захарли металллардан кобальт, мис ва темир ионлари, уларнинг бирикмалари олинди.

Тадқиқотнинг усуллари.Оптик (сорбцион-спектрофотометрик, нур қайтариш спектроскопия усули, атом-абсорбцион); электрокимёвий ва статистик ҳисоблаш усуллари, элемент анализ, ИҚ-ПМР-спектроскопик ва квант-кимёвий ҳисоблаш усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилigi қуйидагилардан иборат:

нитрозонафтоллар асосидаги органик бирикмаларининг иммобилланишлари функционал ва аналитик-фаол гуруҳларнинг тузилишига боғлиқ бўлган ҳолда аналитик тавсифлари аниқланган;

иммобилланган нитрозонафтол ҳосилаларининг кимёвий аналитик хусусиятлари асосида механизми функционал-фаол гуруҳларнинг (ААГ) жойлашишига боғлиқлиги ва ион боғ табиатига эгалиги исботланган;

бегона биргалашиб учрайдиган катионларни, комплекс ҳосил қилувчи бирикмалар ва анионларни таъсири аниқланган;

кобальт, мис ва темирионларининг янги иммобилланган

нитрозоафтолллар билан аниқлашнинг сорбцион-спектрофотометрик усуллар ишлаб чиқилган

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Иммобилланган нитрозоафтолллар ёрдамида кобальт, мис ва темир ионларини аниқлашга асосланган экспресс, селектив ва сезгир сорбцион-спектрофотометрик усуллар ишлаб чиқилган;

Иммобилланган органик реагентлар билан атроф-муҳит объектларида кобальт, мис темир ионларини микро миқдорини аниқлашнинг метрологик ва аналитик тавсифлари яхшилаш усуллари ишлаб чиқилган;

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги умум қабул қилинган мезонлар асосида ўтказилган, қийосий таҳлил билан асосланган ва қўшимчалар қўшиш, «киритилди-топилди» усуллари, ҳамда стандарт намуналар ва қотишма намуналари билан таққосланган. Олинган натижалар математик статистика усуллари билан қайта ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқотда натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, толали материалларга нитрозоафтоллларни органик реагентларни иммобиллашнинг муқобил шароитлари топилган ва уларни кобальт, мис ва темир ионларига танлаб таъсир этувчанлигини ошириш имконияти яратилди. Аналитик актив гуруҳларни реагентларни молекуласига киритиш асосида аналитик ва метрологик параметрларни яхшилашга эришилган.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, ишлаб чиқилган сорбцион-спектрофотометрик усулари ёрдамида мис ва темир ионларини аниқлаш учун атроф-муҳит объектлари бўлган Бўзсув ва Салар каналлари сувларидан аниқлаш каби экокимё муаммоларини ечишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Саноат оқава сувларини таркибидан кобальт, мис ва темир ионларининг миқдорларини аниқлаш ва тозалаш бўйича янги сорбцион-фотометрик усулини ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалари асосида:

кобальт, мис ва темир ионларини иммобилланган органик реагентлар ёрдамида сорбцион-фотометрик усули Жиззах вилоятнинг тупроқ таркибидаги оғир металл ионларини аниқлаш учун жорий қилинган. (Ўзбекистон Республикаси Ер ресурслари, геодезия, картография ва давлат кадастри давлат қўмитасининг 2020 йил 20 январдаги №03-04-420-сонли маълумотномаси). Натижада тупроқ таркибида оғир металл ионларини аниқлаш учун иммобилланган органик реагентлар фойдаланиш имконини берган;

кобальт ионларини аниқлаш ва ажратиб олиш усули Муборак газни қайта ишлаш заводида чиқинди сувларини оғир металл ионларидан тозалаш жараёнида жорий қилинган (Муборак газни қайта ишлаш заводи МЧЖ, 2019 йил 2 апрелдаги 280/GK-04/04-сонли маълумотномаси). Натижада чиқинди сувларини таркибидан оғир металл ионларини аниқлаш ва самарали тозалаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 12 та, жумладан 4 та халқаро ва 8 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторли (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 10 та, жумладан 5 та мақола республикада ва 5 та илмий мақола халқаро журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 127 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари ҳамда объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

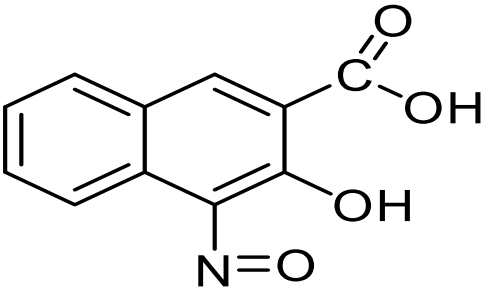
Диссертациянинг «**Спектрофотометрик тадқиқотларни ўтказишда адабиётлар таҳлили**» деб номланган биринчи бобида мавжуд маълумотлар кобальт, мис ва темир металлларни турли табиатга эга бўлган сорбентлар билан сорбцион-спектроскопик усуллар бўйича аниқлаш ҳақидаги нашр қилинган ишлар таҳлили амалга оширилган, турли сорбентларнинг табиати, улардан фойдаланиб ишда қўлланилиши келтирилган. Оғир захарли металлларни турли объектларда имобилланган реагентлар ёрдамида аниқлаш натижалари тизимлаштирилган.

Органик реагентларни толали сорбентларда кобальт, мис ва темир ионларни аниқлаш учун имобиллаш етарлича ўрганилмаганлиги таъкидланган. Бу эса тадқиқот объектини белгилаб беришга ёрдам берди.

Диссертациянинг «**Металл ионларининг нитрозобирикмалар билан комплексларини ўрганишда спектрофотометрик тадқиқотларни ўтказишда ишлатилган асбоб-ускуналар ва материаллар**» деб номланган иккинчи бобида реактивлар, асбоблар ва тадқиқот ўтказиш усуллари, стандарт ва ишчи эритмаларини тайёрлаш усуллари, ишда қўлланилган услубиётлари келтирилган. Синтез қилинган органик реагентларни структуравий формуласи 1- жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Нитрозореагентларни тузилиши формулалари ва тўлиқ номлари

Реагентларни структура формуласи	Реагентнинг техник номи, (қисқартирилган), Брутто формула, молекуляр массаси
	2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталъдегид (ГННА) $C_{11}H_7NO_3$ $Mr=201$
	3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота (ГННК), $C_{11}H_7NO_4$ $Mr=210,99$

Ишлаб чиқиладиган усулларнинг сифат ва миқдорий баҳосини тавсифловчи параметрлар келтирилган. Арзон ва маҳаллий хомашёдан тайёрланган ПАН асосидаги ташувчиларга имобилланган ОРларни физик-кимёвий хусусиятлари ўрганилди (2-жадвал). Органик реагентни ташувчига имобиллаш мумкин бўлган миқдорини аниқлаш методикаси келтирилган. “Нагрузка” деб реагентларни максимал концентрацияси ташувчининг маълум массасига имобиллаш мумкин бўлган миқдорига айтилади. Уни спектрофотометрик усули билан эритмада реагентни қолган миқдоридан аниқланади. Органик реагентларни имобиллашни оптимал шароитлари ва ташувчини «нагрузка» си 2-жадвалда келтирилган

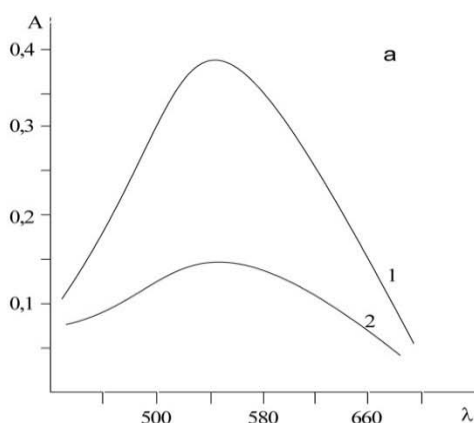
2-жадвал

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

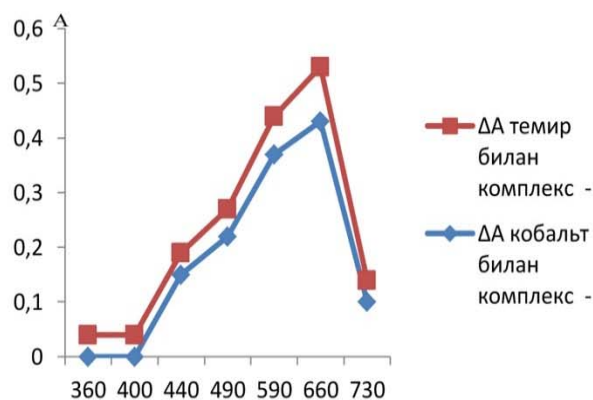
Реагент	Ташувчи	pH	Буфер аралашмани хажми, мл	Ташувчини «Нагрузка»си, мкг/гр	Вақт, мин.
ГННК	СМА-1	3,0 – 7,0	2,00	530,64	5
ГННА	СМА-1	3,5 – 6,5	4,00	636,00	6
ГННК	СМА-2	4,0 – 7,0	3,00	657,44	5
ГННА	СМА-2	4,5 – 7,0	2,00	295,71	6

Кейинги ишларда ГННК ва ГННА реагентларига СМА-1 толасига имобиллаб фойдаланиб кобальт, мис ва темир ионларини аниқлаш учун қўлланилди.

Диссертациянинг «Иммобилланган органик нитрозореагентларни ҳосилаларини аналитик тавсифларива хоссалари» деб номланган учинчи бобида нитрозореагентларнинг толали сорбентларга ҳамда кобальт, мис ва темир ионлари билан ҳосил қилган комплексларини олишни оптимал шароитлари натижалари келтирилган. Таклиф қилинган реагентларни турли ФАГ ва ААГлар таъсири ўрганилиб шуни кўрсатдики, асосий иш ПАН-толаларга иммобилланган нитрозореагентлардаги бензол ҳалқасидаги ўринбосарнинг мавжудлиги билан боғлиқдир, нитрозо ва гидроксо гуруҳлар эса ўзини аналитик хусусиятларини сақлаб қолиши аниқланди. Олиб борилган изланишлар шуни кўрсатдики, $-\text{COOH}$ ва $-\text{CONH}_2$ гуруҳларнинг киритилиши синтез қилинган реагентларнинг танлаб таъсир этувчанлиги ва сезгирлигини кобальт, мис ва темирга нисбатан оширишга олиб келади.



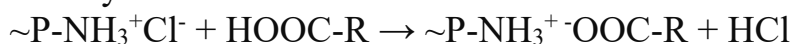
1-расм. 2-гидрокси -3-нитрозо-1-нафтой кислотани иммобиллашдан олдинги (1) ва кейинги (2) нур ютиш спектри ($C_R=0,2\text{M}$, $\lambda_R=490\text{nm}$, $\text{pH}=4-6$, $m_{\text{сорб.}}=0,2000\text{г}$, $V=10\text{мл}$, $t=5\text{мин}$).



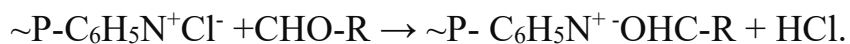
2-расм. Иммобилланган 2-гидрокси -3-нитрозо-1-нафтой кислотани кобальт (1) ва темир (2) ионлари билан нур ютиш спектри. ($C_R=0,2\text{M}$, $\lambda_{\text{РМс}}=590\text{nm}$, $\text{pH}=4-6$, $m_{\text{сорб.}}=0,2000\text{г}$, $V=10\text{мл}$, $t=5\text{мин}$)

Реагентларни нур ютиш спектрларини таҳлили натижасида нур ютиш максимумини батохром силжиши кузатилган ва бу силжиши реагентли ҳар хил муҳитда турли диссоциаланиши боғлиқлиги билан тушунтириш мумкин. Мис ва кобальт ионларини аниқлаш учун реакцияни кучсиз кислотали муҳитда олиб бориш керак, чунки бошқа муҳитларда қайтмас жараёнлар содир бўлади ва натижада керакли аналитик сигнални олиш имконияти бўлмайд.

ГННК-реагентининг СМА-1 толага иммобилланиши реагент ва ташувчининг функционал гуруҳлари ўртасидаги кимёвий боғ ҳисобига амалга ошади. Хлор формага ўтказилган толанинг ионланган аминогуруҳи ва ГННК-реагентининг карбоксил гуруҳи орасидаги реакцияни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Сорбентни ионланган аминогуруҳи билан реагентнинг альдегид гуруҳи қуйидаги схема бўйича реакцияга киришади:



Реакцияни тахмин қилинаётган схема бўйича, реакцияда иштирок этаётган реагент ва сорбентларнинг юқорида айтиб ўтилган аналитик фаол гуруҳлар орқали боришини иммобилашган системаларни ИК-спектрларидаги ютилиш чизиқларини силжишидан кўриш мумкин.

Бундай механизм бўйича бориши исботлаш учун реагентларни ва уларни металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларини электрон ва ИК-спектроскопия таҳлили ўтказилган.

Квант-кимёвий усуллари билан реагентларни электрон спектрлари чизиқларида максимумлари ҳисобланган. Иммобилланиш учун танлаб олинган нитрозобирикмалар ҳосилалари таркибида бир нечта потенциал марказлар мавжуд бўлиб, металл ионларига мойиллиги юқори бўлган азот, кислород атомлари орқали координацияланиши аниқланган.

Квант кимёвий ҳисоблашларни ярим эмпирик квант-кимёвий MNDO, PM3 ва AM1 усуллар ёрдамида ўтказилди. Реагентлар молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини ушбу ҳисоблаш усуллари асосида энг фаол реакцион қобилятга эга донор марказни аниқланди (4-жадвал).

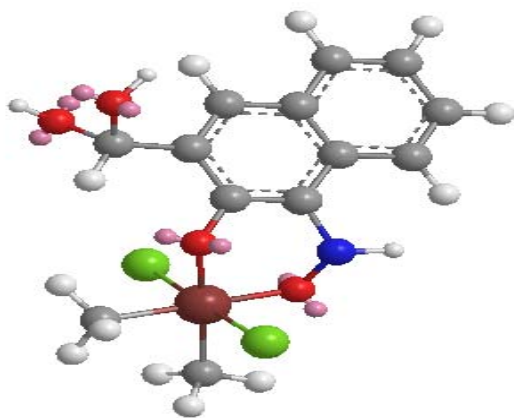
Ҳисобланган электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини, комплекс ҳосил бўлиш энергияси ва диссоциаланиш константаси ярим эмпирик квант-кимёвий MNDO, PM3 ва AM1 усуллар ёрдамида олинган натижалар ҳамда экспериментал ўлчашлар натижасида иккита асосий электрон зичлик тўпланадиган атомлар топилган. ГННА реагенти молекуласида донор атомларни эффектив зарядлари 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

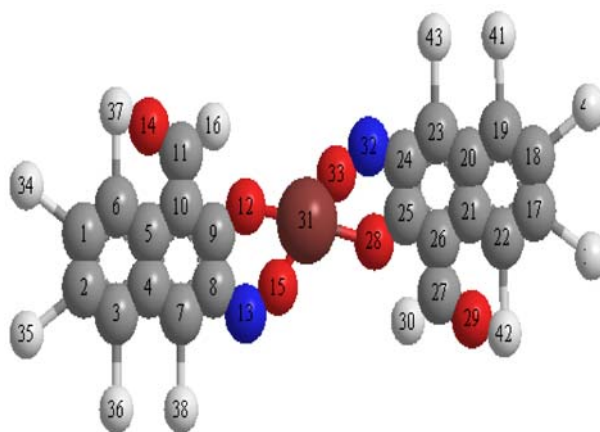
ГННА реагенти молекуласида донор атомларни эффектив заряд сонлари натижалари

	AM1	MNDO	PM3
$\delta_q N(NH)$	0,241	0,185	0,349
$\delta_q O^1(NOH)$	-0,225	-0,199	-0,306
$\delta_q O^2(C=O)$	-0,256	-0,249	-0,703
$\delta_q O(COH)$	-0,305	-0,315	-0,335
Энергия.	-2559.4 (kcal/mol)	-2558.3 (kcal/mol)	-2553.6 (kcal/mol)

Реагентларни функционал аналитик гуруҳи ҳисобланган нитрозо- ва гидрокси гуруҳлари ва аналитик актив гуруҳ ҳисобланган карбокси ва альдегидли гуруҳлар эканлиги аниқланди (расм 3).



2-гидрокси-3-нитрозо-1-
нафталъдегид (ГННА)



3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота
(ГННК),

3-расм. 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислотаси, 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталъдегидларни фазовий куриниши

Олинган натижалардан шуни хулоса қилиш мумкин: электрон зичлик энг кўп тупланган карбоксил, нитрозо гуруҳдаги азот ва гидроксид ионида бўлиб комплекс ҳосил бўлишида азотни жуфтлашмаган электронлари (координацион боғ) ва гидроксиддаги кислород (ион боғ) орқали, иммобиллашда эса карбоксил гуруҳ орқали содир бўлади.

Кобальт ва темир ионлари иммобилланган 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислотаси реагенти билан ҳосил қилган комплекснинг тузилишини реагент толага иммобилланиш механизмини ИҚ-спектроскопия ёрдамида аниқланди. ИҚ-спектрлар Avatar-300 маркали асбоб ёрдамида комплексни KBr билан таблетка ҳолига келтирилиб $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ частота интервалида ўрганилган. СМА-1 толани ва иммобилланган толани ИҚ-спектри солиштирилганида асосий ўзгаришлар $-\text{COOH}$, $-\text{NO}$, $-\text{OH}$ гуруҳга тегишли валент тебранишларда кўринди. Иммобилланган толани ИҚ-спектрида $3437, 3500 \text{ см}^{-1}$ частоталарда тебранишлар кўринди, бу тебранишлар $-\text{NH}_2$ гуруҳга таалукли. Асосий модификация толага нур ютилиш интенсивлиги $-\text{COOH}$ га тегишли, $3316-3437 \text{ см}^{-1}$ нур ютилишнинг интенсивлигини камайиши водород боғлар ҳосил бўлишини кўрсатади. Реагентни $-\text{NO}$ гуруҳига тегишли тебранишлар $1460-1357 \text{ см}^{-1}$, ва $1400 - 1500 \text{ см}^{-1}$ да интенсивлиги кўринади. Иммобилланган толада $3164 - 3437 \text{ см}^{-1}$ даги интенсивлиги пайдо бўлиши $-\text{OH}$ гуруҳига таалукли. Демак, реагент $-\text{COOH}$ гуруҳи орқали толанинг $-\text{NH}_2$ гуруҳи билан иммобилланади.

3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота реагентини толага иммобиллаш механизмини ўрганиш учун толани, реагентни, иммобилланган толанинг ва толадаги комплекснинг ИҚ-спектрлари ўлчанди. ГННК реагенти ИҚ спектрида $3000-3600 \text{ см}^{-1}$ соҳасида кенг интенсив чизиғи пайдо бўлиши ассоциацияланган $-\text{OH}$ гуруҳни валент тебранишига тегишлилиги аниқланди. Реагентларни молекуласидаги $1500, 1600 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги бир нечта чизиқлар $-\text{карбокси}$ ва карбонил гуруҳларга тегишли валент тебранишлар кузатилди (расм 4, 5). ГННК билан ГННА ИҚ-

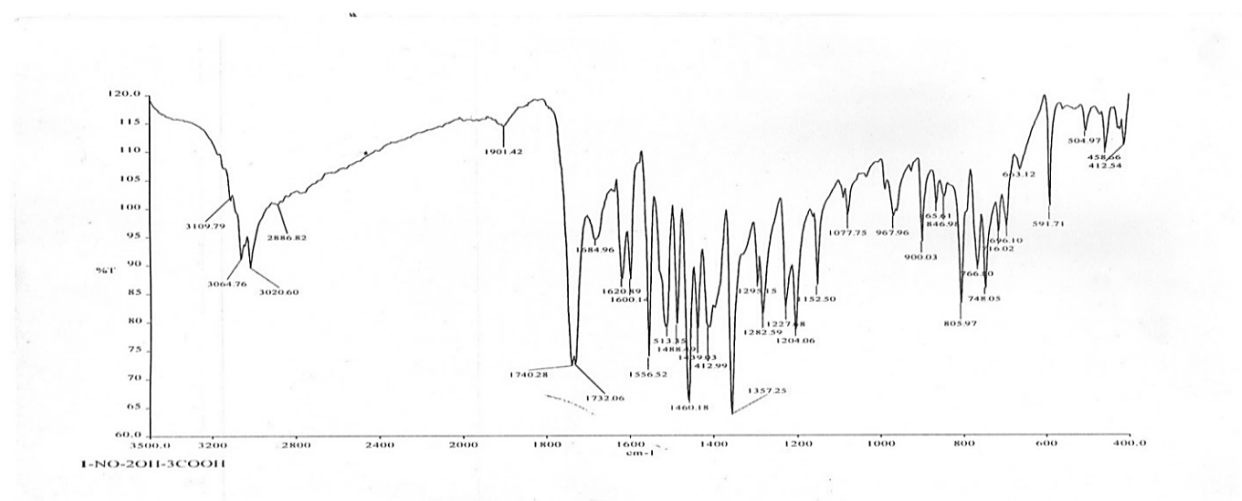
спектрларини солиштириш натижасида иккита интенсив чизигларни пайдо булиши –ОН ва -NO гуруҳларга тегишлилиги исботланган.

Органик реагентларнинг ИҚ-спектрларида ФАГ ва ААГ тегишли тебранишлар фрагментлари (-N=O; =C=O; -COOH) толага иммобилланишдан кейин спектрларидаги фарқи ААГ (нитрозо, карбоксил, гидроксил гуруҳлар) тегишли соҳаларда 30-45см⁻¹ батохром силжиши кузатилган (4-жадвал).

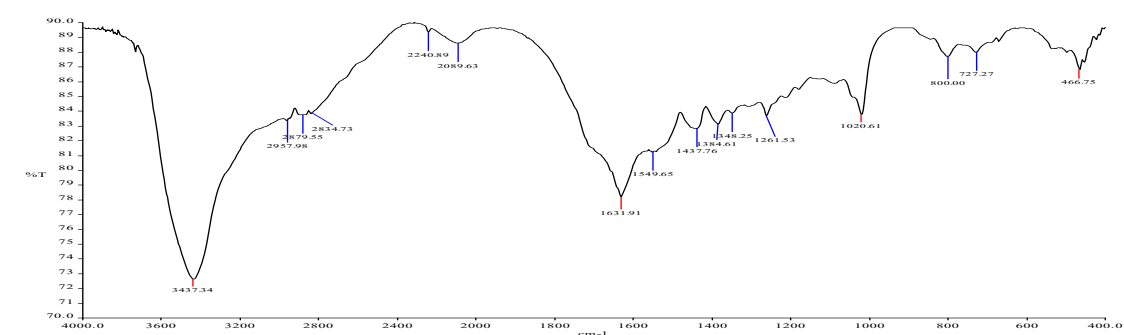
4-жадвал

Иммобилланиш ва комплекс ҳосил бўлишининг ИҚ – спектроскопик натижалари

Функционал гуруҳлар	$\nu_{\text{тола}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{реагент}}$ см ⁻¹	$\nu_{\text{иммобилланган реагент}}$, см ⁻¹	$\nu_{\text{комплекс}}$ с м ⁻¹	$\Delta\nu$
-NH ₂	3437	-	3546	3445	101
-COOH	-	1732	-	1734	2
-NO	-	1549	1425	1455	124
-OH	-	3430	3347	3354	24
-CN	2243	-	2240	2240	3



4-расм.ГННК реагентининг ИҚ-спектри

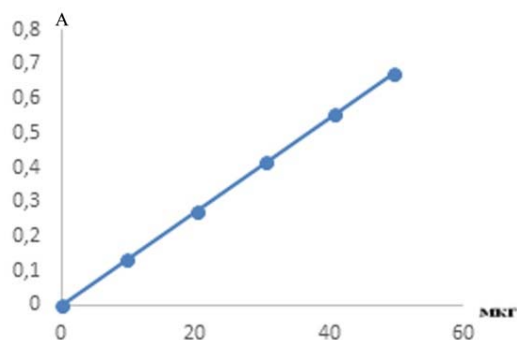


5-расм. Иммобилланган ГННК – реагентини ИҚ спектри

Электрон зичлик энг юқори бўлган ташувчидаги аминокислота ва реагентдаги карбоксил гуруҳ орқали ион боғ ҳосил қилади. Функционал фаол бўлган нитрозо ва гидроксо гуруҳлар орқали комплекс ҳосил бўлиши электрон спектроскопия усули билан ҳам исботини топган. Эритмада ва иммобилланган реагент билан толада бир хил соҳада комплексларни нур ютилиш спектри максимумлари кузатилиши бир хил ФАГ орқали комплекс ҳосил бўлишидан далолат беради. Баъзида иммобилланган реагентларни металл иони билан комплекс ҳосил бўлиши 10-25 нм силжигани кўзатилади. Буни толада комплекс ҳеч қандай тебраниш ёки айланма ҳаракат қилолмаслиги, фазовий қийинчиликлар сабабли қаттиқ бўлиши билан тушунтириш мумкин.

Диссертациянинг **“Эритма ва толадаги кобальт ва темир ионларини комплексларининг аналитик ва метрологик тавсифларини ўрганиш”** номли тўртинчи бобида аналитик ва метрологик тавсифлари аниқланди, аналитик сигналга асосан реагентни табиати, вақт, муҳит, таъсир қилади, шунинг учун уларни оптималлаштириш натижасида сорбцион-спектроскопик усулни сезгирлиги ва танлаб таъсир этувчанлигини ошириш ҳамда бегона ҳалақит берувчи ионларни таъсирини йўқотиш мумкин (5-жадвал). Иммобилланган реагентлар билан металл ионларини комплекс ҳосил қилиши эритмага нисбатан солиштириш мақсадида, аниқликка бегона ионларини таъсирини ўрганиш ва уларни ҳалақит қилишини бартараф этиш учун кўп экспериментлар ўтказилди. Кобальт ионини аниқлашда танлаб таъсир этувчанлиги ГННА дан ГННК қараб ошиши кузатилди. Фотометрик усулга қараганда сорбцион-фотометрик усулда танлаб таъсир этувчанлиги юқори ва толада ва эритмадаги реакциялар билан аналогияси кузатилади. Спектрофотометрик усулда кобальтни аниқлашда кўп металл ионларни ҳалақит бериши исботланган, иммобилланган реагент ГННК фойдаланганда сорбцион-спектрофотометрик усулда фақат темир, никел ва мис ҳалақит бериши аниқланган. Темир ва бошқа осон гидролизга учрайдиган ионларни ҳалақит беришини бартараф этиш учун эрувчан фторидлар ёки тартратлар қўшилади. ГННК дан фойдаланганда сезгирлиги ва танлаб таъсир этиши ГННАга нисбатан ошиши, биринчидан альдегидга қараганда карбоксил гуруҳ барқарорлиги юқорилиги сабаб бўлиши мумкин ва иккинчидан реакциянинг кислотали муҳитда силжиши.

Иммобилланган ГННК ва ГННА реагентлар билан мис (II) ва кобальт(II) ионини аниқлашнинг градуировкали графиги танланган оптимал шароитларида тузилди (6-расм).



Иммобилланган 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафтой кислота ва 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафталъдегидларни аналитик сигнални қайта такрорланувчанлиги ўрганиш учун, уларни неча марта ишлатиш мумкинлиги сорбция ва десорбция жараёнида текширилди. Иммобилланган реагентларни қўллаш имкониятлари циклларни такрорланувчанлиги қониқарлилигидан аниқланди.

[illegible]

16

сорбент сифатида СМА-1 ва СМА-2 толалари ишлатилган. Регенерациядан сўнг ГННК 10- мартагача ва ГННА эса 4-6 мартагача ишлатиш мумкин.

Иммобилланган органик реагентларни кобальт, темир ва мис ионлари билан баъзи аналитик ва метрологик тавсифлари эритмаларига нисбатан солиштирилган. Олинган натижалар 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафтой кислота ва 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафталъдегид билан комплекс ҳосил бўлишини эритмага нисбатан толали сорбентларда баъзи хусусиятларини яхшилангани кузатилди. Ташувчида нур ютиш спектрлари натижаларидан иммобилланган реагент ва металл ионларини моллар нисбати 1:1 аниқланган ва улар Остромислинский-Жоб, Асмус усуллари билан исботланган.

Бегона ҳалақит берувчи, темир, мис ва кобальт билан табиий объектларда бирга учрайдиган ионларни таъсирини ўрганиш натижасида эритмага нисбатан полимерли толага иммобилланган реагентлар билан аниқлашда бегона ионларни таъсири камайгани кўрсатилди.

Диссертациянинг «Кобальт, мис ва темир ионларини иммобилланган органик нитрозо бирикмалар билан аниқлашни аналитик қўлланилиши» деб номланган бешинчи бобида темир, мис ва кобальт ионларини оптимал шароитларида топилган ҳолатида ишлаб чиқилган ва таклиф қилинган сорбцион-фотометрик усуллари турли модел аралашмалар ва реал объектларга қўлланилган.

6-жадвал

Co⁺² ва Fe²⁺ ионларининг иммобилланган 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтой кислота реагенти билан ҳосил қилган комплексининг спектрал тавсифи

комплекс си ранги	pH	λ _{мах} , R	λ _{мах} , КО МП	Дл	ДА	ε, 10 ⁴	С.с, 10 ⁻⁴ мкг/мл
кобальт Қизил	5,8	540	650	110	0,17	4,5	2,22
Темир яшил	5	540	660	120	0,26	5,4	2,78

Олинган натижалардан кўриниб турибдики, реакция контрастлиги (Δλ) юқори ҳамда сезгирликка эга экан.

Ишлаб чиқилган усул бошқа маълум бўлган ва саноатда қўлланиладиган усуллар билан солиштирилди, рақобатдошлиги аниқланди (7-жадвал).

7-жадвал

**Эритма ва толадаги кобальт ва темир ионлари комплексларининг
аналитик ва метрологик тавсифлари солиштирма натижалари**

Реагент	Ме:реагент		L _{мах} , нм				е		pH _{мах}	
	эритма	тола	реагент		комплекс		Эритма ·10 ⁴	Тола ·10 ⁴	Эри тма	Тол а
			Эритма	тола	Эрит ма	тола				
ГННК	1:2	1:1	530	530	660	660	1,24	14,40	3,8	3,8
ГННА	1:2	1:1	530	530	670	670	2,23	5,93	5,8	5,8
ГННК	1:2	1:1	535	535	620	650	2,11	2,11	4,5	4,5
ГННА	1:2	1:1	535	535	640	640	14,9	15,2	3,5	3,5

Темир, мис ва кобальт ионларини индивидуал эритмаларида аниқлаш учун “киритилди-топилди”, усули билан олинган натижалар киритилган натижаларга мос келди, нисбий стандарт четланиш 0,026 дан ошмади. Бу натижалар ишлаб чиқилган усулни аниқлиги, тўғрилиги ва такрорланувчанлигини билдиради.

8-жадвал

Темир (II) ионини сунъий аралашмалар таркибидан аниқлаш

№	Киритилган Fe ²⁺ иони, мкг	ΔA	Топилган Fe ²⁺ иони, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	Sr
1	10,00	0,31	9,91±0,11	0,250	0,026
2	10,00	0,34	10,18±0,10	0,186	0,018
3	5,00	0,170	5,08±0,10	0,132	0,026

Ишлаб чиқилган усулни реал объектлар таркибида темир ва кобальт аниқлаш имкониятини топиш учун бинар, учламчи ва ундан мураккаб модел аралашмалар тайёрланган. Кобальт, темир ва мис ионини сунъий аралашмалардан ва реал объектлардан аниқлаш натижалари 9 - жадвалларда келтирилган.

Изланишлар асосида ишлаб чиқилган янги сорбцион-спектроскопик усуллари темир, мис ва кобальт ионарини аниқлашда реал объектларга қўлланиш мумкинлиги кўрсатилган.

9-жадвал

Бинар, учламчи ва ундан мураккаб модел аралашмаларда мис ионини сорбцион-фотометрик аниқлаш натижалари (P=0,95; n=5)

Аралашма таркиби, мкг	Топилган Cu, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+ Co(10,0);	9,89±0,35	0,155	0,015
Cu(10,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	10,16±0,46	0,188	0,018
Co(10,0)+ Fe(4,0);	9,96±0,18	0,169	0,019
Co(10,0)+Pb(10,0)+ Fe(4,0);	10,04±0,21	0,219	0,022
Fe(10,0)+Cu(10,0);	10,12±0,12	0,112	0,110
Fe(10,0)+Cu(5,0)+Mn(10,0);	10,88±0,68	0,590	0,121
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30,0)	3,08±0,63	0,554	0,172
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+Al(10,0) + Ni (10,0).	9,85±0,13	0,252	0,140

Олинган натижалар юқори селективлик, аниқлик ва экспресслиги билан ажралиб туради.

10-жадвал

Кобальт ионини ГННК билан аниқлашнинг солиштирма натижалари (ишлаб чиқилган усулнинг рақобатбардошлиги)(n=5; p=0,95)

№	Топилган кобальт, %		Sr		Хатолик	
	Ишлаб чиқилган усул	Фотометрик усул	Ишлаб чиқилган усул	Фотометрик усул	Абсолют	Нисбий
1	2,55±0,01	2,61±0,54	0,0042	0,0044	0,06	2,29
2	4,81±0,02	5,01±0,38	0,0046	0,0061	0,20	3,99
3	8,26±0,03	8,49±0,11	0,0025	0,0095	0,23	2,71
4	1,33±0,81	1,35±0,34	0,0042	0,0051	0,02	1,48

Жадвалда кобальтни аниқлашда ишлаб чиқилган усул билан фотометрик усул натижаларининг корреляцияси кузатилган.

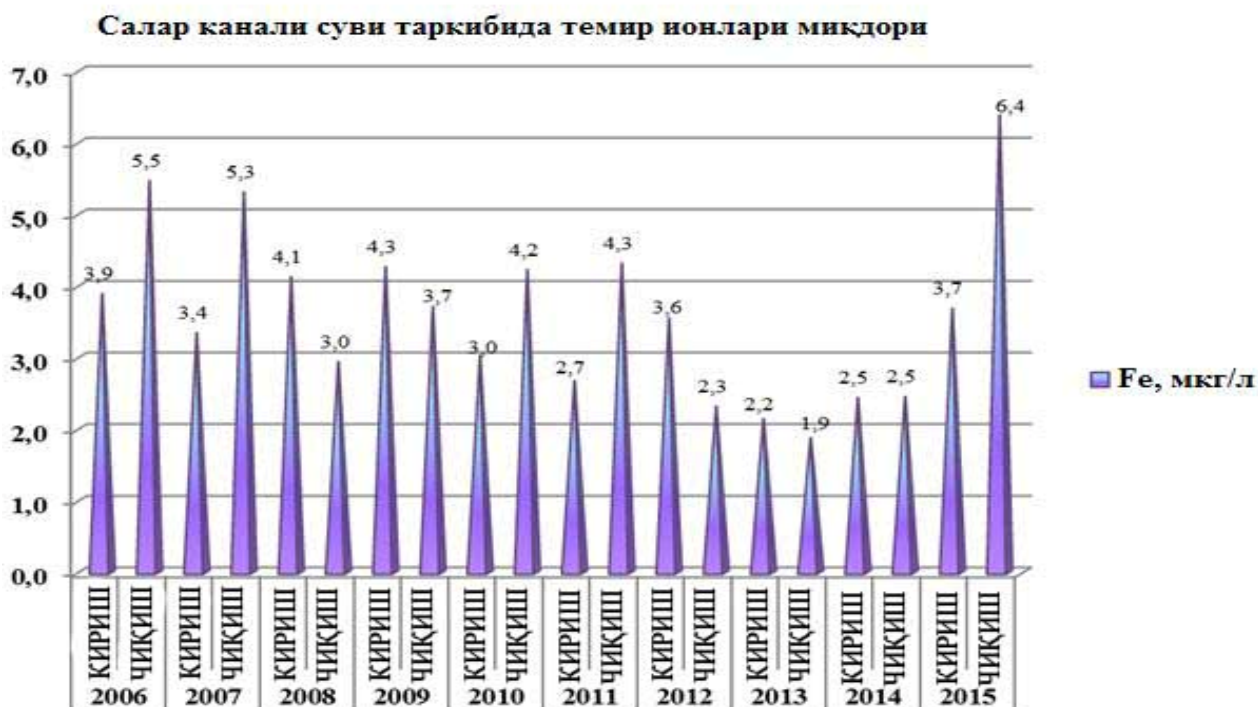
Ишлаб чиқилган усул ёрдамида олинган натижаларни аниқлиги ва қайта такрорланувчанлиги, табиий сувлар намуналарида қўшимчалар қўшиш

усули билан ўрганиб тасдиқланди. Ишлаб чиқилган усул сувнинг табиий намуналарида Бўзсув канали суви таркибидаги мис ва темир ионларини миқдорини аниқлашда синовдан ўтказилди.

Бўзсув канали суви таркибидаги мис ва темир ионларини миқдори Тошкент шаҳрига кириб келувчи назорат постидагига нисбатан чиқиш қисмидаги кўрсаткичлар юқори эканлигини 2006, 2008, 2010, 2012, 2015 йилги маълумотлар орқали ўртача кўрсаткичлар таҳлилидан кўришимиз мумкин (8,9-расм). Бўзсув канали суви таркибидаги мис ва темир ионларини миқдори

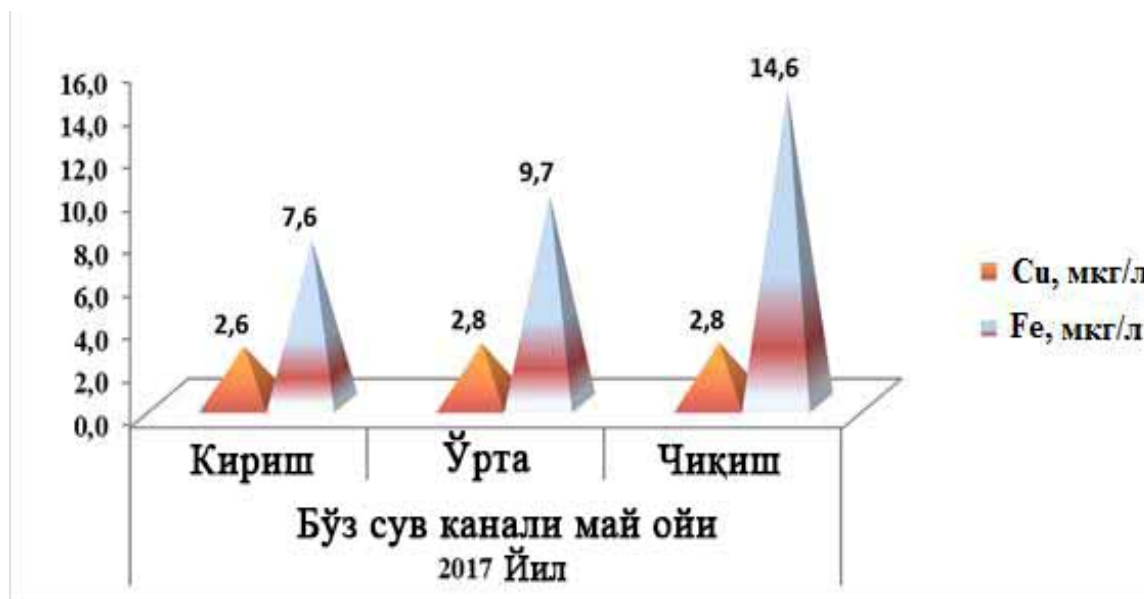


7-расм. Кузатув нуқталаридаги Бўзсув каналининг Cu ионлари билан ифлосланиши



8-расм. Кузатув нуқталаридаги Бўзсув ва Салар каналининг мис ва темир ионлари билан ифлосланиши

8 ва 9 расмлардаги маълумотлар таҳлиliga кўра Бўзсув канали суви таркибида мис металининг концентрацияси йил давомида рухсат этилган концентрациядан юқори, темир иони концентрацияси эса ошмаганлиги, охириги 2015 йилда чиқишда кескин ошганлиги кузатилди.



9-расм. 2017 йил май ойи кузатув нукталаридаги Бўзсув каналининг мис ва темир метали билан ифлосланиши

Сорбцион-фотометрик усул билан олинган натижаларни олинган кўп йиллик маълумотлар билан солиштирганда Бўз сув каналининг шаҳарга кириб келиш қисмидан кўра шаҳардан ташқарига чиқиш назорат постида темир металлининг концентрацияси рухсат этилган меъёрдан ошганлигини кузатилган.

ХУЛОСАЛАР

Диссертация мавзуси бўйича ўтказилган тадқиқотлар натижалари асосида қуйидаги умумий хулосалар шакллантирилди:

1.Кобальт ва темир ионларини сорбцион-фотометрик ва фотометрик аниқлаш учун янги синтез қилинган нитрозореагентлар (ГННК, ГННА) аналитик реагентлар сифатида таклиф қилинди.

2.Кобальт, мис ва темир ионларни иммобилланган нитрозореагентлар ёрдамида аниқлашнинг оптимал шароитларида амалга оширилди.

3.Квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари (MNDO, PM7 ва AM1) қўллаш орқали айрим керакли аналитик тавсифларга эга турли реагентлар тузилишини олдиндан айтиш имконияти кўрсатилган. ОР ни толага иммобилланишида ААГ иштирок этиши, комплекс ҳосил булишида эса ФАГ орқали металл ионлари билан боғланиши тасдиқлайди.

4.Толали полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар ва уларнинг кобальт, мис ва темир ионлари билан комплексларининг ИҚ- тузилиш ва электрон спектроскопия усули билан кўрсатилди.

5.Кобальт, мис ва темир ионларини иммобилланган реагентлар билан аниқлашнинг сорбцион-спектроскопик усуллари ишлаб чиқилди ва рақобатбардошлилиги кўрсатилди, олинган тажриба натижаларини бошқа мустақил ва амалиётда кенг қўлланиладиган кимёвий, физик-кимёвий ва бошқа усуллар билан таққослаш орқали афзаллиги билан изоҳланади.

6.Тавсия этилган усул реал объектларда Бўзсув ва Салар каналларидаги мис ва темир ионларини аниқлашда синаб кўрилди ҳамда мониторинги ўтказилди. «Муборак газ» ҳамда «Ўзбекистон Республикаси Ер ресурслари, геодезия, картография ва давлат кадастри давлат қўмитаси» нинг аналитик лабораторияларида синовдан ўтказилиб, амалиётга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ИНАТОВА МАХСУДА САГДУЛЛАЕВНА

**СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
НИТРОЗОНАФТОЛОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**11.00.05-Охрана окружающей среды и рациональное
использование природных ресурсов**

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

Тошкент – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.PhD/K59

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.tkti.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Научный руководитель:

Сманова Зулайхо Асаналиевна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кучаров Бахром Хайриевич
доктор технических наук,
Абдурахманов Эргашбой
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский государственный технический университет

Защита диссертации состоится «12» июня 2020 года в 11⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.04.02 при Ташкентском химико-технологическом институте. (адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхантахурский район, ул.А.Навоий. 32. Тел.: (99871)244-79-21; Факс: (99871) 244-79-17. e-mail: info@tkti.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирован за № __) с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г.Тошкент, Шайхантахурский район ул. А Навоий,32). Тел (+99871)244-79-20

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2020.
(реестр протокола рассылки №__ от «__» _____ 2020 г.)

Х.Л.Пулатов
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., доцент

Ф.Б.Игитов
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению учёных степеней, PhD

Т.Турсунов
Заместитель председатель научного семинара
при Научном совете по присуждению учёных
степеней, к.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ. (аннотация диссертации (PhD) доктора философии)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире ускоренное развитие отраслей производства и внедрение в практику новых технологических процессов оказывают антропогенное воздействие на окружающую среду. В последние годы для решения проблем загрязнения окружающей среды и обнаружения тяжелых металлов чаще применяют методы концентрирования и разделения. Поэтому быстрое обнаружение ионов металлов с использованием реагентов, синтезированных по назначению, дает высокую эффективность и имеет большое значение.

В мире в целях обеспечения экологической безопасности проводятся исследования по совершенствованию методов мониторинга и идентификации тяжелых металлов. В различных объектах окружающей среды при использовании органических реагентов для определения ионов железа, кобальта и железа широко применяются спектроскопические методы. Существующие способы обнаружения связаны с тем, что на выделение, концентрирование и обнаружение ионов металлов требуется много времени. У них есть существенные недостатки, такие как низкая чувствительность и избирательность, а также связанная с ней малая экспрессность и автоматизация. На основе целенаправленного синтеза новых реагентов необходимо создать новые методы для определения ионов металлов в различных природных объектах. Необходимо уделить большое внимание разработке новых сорбционно-спектроскопических методов на основе целенаправленного синтеза новых реагентов, повышению уровня загрязнения объектов окружающей среды от токсичных металлов, особенно мониторингу тяжелых металлов.

В республике достигнуты научные и практические результаты по рациональному использованию местного сырья и получению новых сорбентов, способных заменить импортируемое из-за рубежа сырье. Третье направление стратегии развития Республики Узбекистан определяет важные задачи, направленные на «... разработку новых технологий производства в области глубокой переработки местного сырья, поднятия производства на новый уровень, модернизации и ускоренного развития сельского хозяйства». В этом плане, получение и разработка новых органических реагентов из использованием местного сырья имеет важное значение.

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

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

«Охрана окружающей среды», № 4265 от 3 апреля 2019 года Указ Президента Республики Узбекистан «О мерах по развитию сельскохозяйственного сотрудничества в плодоовощной промышленности»; а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Это исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий VII. Теоретические основы химии и химической технологии, нанотехнологии; XII. Новые технологии получения органических, неорганических, полимерных и других природных материалов.

Степень изученности проблемы. В мире существует много методов определения ионов кобальта, меди и железа оптическими, включая фотометрические и спектрофотометрические методы. В результатах, полученных этими методами, наблюдается мешающий эффект множества ионов, невысокие значения точности и чувствительности. В промышленности при мониторинге тяжелых металлов растет спрос на чувствительные и избирательные методы, использующие химически чистые вещества и это является одной из актуальных проблем. Многие ученые предложили использовать иммобилизованные органические реагенты для решения этой проблемы. Твердофазно-спектроскопические методы, основанные на использовании иммобилизованных органических реагентов, один из новых подходов, отвечающий этим требованиям по чувствительности и надежности.

В этом направлении такие ученые, как Золотов Ю.А., Саввин С.Б., Мясоедова Г.М., Брыкина Г.Д., Гавриленко Н.А., Лосев В.Н., Амелин В.Г. Е.И. Моросанова С.Г. Дмитриенко и др. разработали спектроскопические и флуоресцентные методы, использующие различные силикагели сорбенты природные цеолиты, полиэтиленовые пленки, нитрат целлюлозы, поликапроамидные гелевые мембраны, модифицированные кремнеземы и др. в качестве носителей.

В Узбекистане разработкой экспрессных и простых методов обнаружения ионов тяжелых металлов занимались: Геворгян А.М., Насимов М.А., Абдурахманов Э., Джиянбаева Р.Х., Кабулов Б.Д., Шестерова И.П. В отличие от методов экстракции при твердофазной спектроскопии не требуется использование токсичных растворителей и за счет этого обеспечивается экологическая безопасность анализа. Такие задачи, как разработка современных и усовершенствованных методов определения ионов кобальта, меди и железа, создание экспресс-методов, отвечающих современным требованиям, поставленные перед аналитиками и экологами в настоящее время очень важны и актуальны.

Связь темы диссертации с научно-исследовательской работой высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментальных и

практических проектов плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана: Ф.22.7 «Синтез селективных органических реагентов» (2012-2016 гг.) и А.12.53 «Иммобилизованные реагенты на полимерных носителях при разработке методов фотометрического и сорбционно-фотометрического определения экотоксикантов в объектах окружающей среды» (2015-2017 гг.).

Целью исследования является разработка экспрессных, чувствительных сорбционно-спектрофотометрических методов определения ионов кобальта, меди и железа в объектах окружающей среды с использованием иммобилизованных органических реагентов на основе нитрозофталов.

Задачи исследования:

проведение целенаправленного синтеза новых органических реагентов на основе нитрозофталов: 3-гидрокси-4-нитрозо-2 нафтойной кислоты (ГННК) и 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталдегида (ГННА);

выбор оптимальных условий иммобилизации органических реагентов с сохранением аналитических свойств и определение химизма образования цветных комплексов иммобилизованных органических реагентов с ионами кобальта, меди и железа;

определение состава и структуры иммобилизованных ГННА, ГННК, а также нахождение связи их аналитических свойств с использованием квантово-химических и спектроскопических методов;

разработка сорбционно-фотометрических методов определения ионов кобальта, меди и железа с использованием иммобилизованных нитрозофтаольных реагентов;

применение разработанного метода для определения ряда ионов тяжелых металлов в различных природных модельных бинарных, тройных и более сложных смесях, образцах природных и сточных вод, почв биологических объектах, промышленных материалах.

Объектами исследования являются объекты окружающей среды, биологические и промышленные материалы производства, образцы природных и сточных вод, почвы и т. д.

Предметом исследования являются ионы кобальта, меди и железа, их соединения, которые считаются экотоксикантами, загрязнителями в различных объектах окружающей среды.

Методы исследования. Оптический (сорбционно-спектрофотометрический, метод отражательной спектроскопии, атомно-абсорбционный); электрохимический и статистический методы расчета, элементный анализ, ИК-спектроскопический и квантово-химические расчетные методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены аналитические характеристики иммобилизации органических нитрозофталов в зависимости от структуры функциональных и аналитико-активных групп;

доказано, что механизм, основанный на химико-аналитических свойствах иммобилизованных нитрозоафтолов, зависит от расположения функционально-активных групп (ФАГ) и имеет характер ионной и координационной связей;

найдено влияние посторонних сопутствующих катионов, комплексообразующих соединений и анионов;

разработана методика сорбционно-спектрофотометрического определения ионов кобальта, меди и железа новыми иммобилизованными нитрозоафтолами.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны экспрессные, селективные и чувствительные сорбционно-спектроскопические методы определения ионов кобальта, меди и железа с использованием иммобилизованных нитрозоафтолов, которые применены к анализу различных экологических объектов (природной, сточной и питьевой вод, почвы, биомассы);

применением иммобилизованных органических реагентов к различным объектам окружающей среды разработаны сорбционно-спектрофотометрические методы с улучшенными метрологическими параметрами.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что проведены математические расчеты полученных результатов по общепринятым критериям, подтвержденных методами добавок, «введено-найденно» и др. на реальных образцах объектов окружающей среды и сравнением со стандартными образцами природных вод и почв. Полученные результаты обработаны методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что найдены оптимальные условия иммобилизации нитрозоафтолов на волокнистые материалы, показана возможность повышения их селективного действия на ионы кобальта, меди и железа. За счет введения аналитико-активных групп в молекулу реагентов улучшены аналитические и метрологические параметры определения ионов кобальта, меди и железа.

Практическая значимость исследования заключается в том, что применение разработанных сорбционно-спектрофотометрических методов определения меди и железа к анализу объектов окружающей среды в частности вод каналов Бузсув и Салар, будут служить решению проблем экохимии.

Внедрение результатов исследования. На основании результатов исследований по разработке нового сорбционно-фотометрического метода определения и очистки ионов кобальта, меди и железа из промышленных сточных вод:

сорбционно-фотометрический метод определения ионов кобальта, меди и железа иммобилизованными органическими реагентами внедрен в Джизакской области Фаришского района ОАО «Богдон». (Справка

Государственного комитета Республики Узбекистан по земельным ресурсам, геодезии, картографии и государственному кадастру № 03-04-420 от 20 января 2020 года). Результаты использования иммобилизованных органических реагентов позволили определять ионы тяжелых металлов почве.

метод обнаружения и разделения ионов кобальта был внедрен на Мубарекском газоперерабатывающем заводе в процессе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (Справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод», № 280 / ГК-04/04 от 2 апреля 2019 г.). В результате этого появилась возможность обнаружить и эффективно очистить ионы тяжелых металлов из сточных вод.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были освещены и обсуждены на 12, в том числе 4 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Опубликовано 16 научных работ по теме диссертации в рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан изданиях для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций: 10 статей, в том числе 5 статей в республиканском, 5 научных статей в международных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составил 127 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и необходимость темы диссертации, цель и задачи исследования, охарактеризованы объект и предмет исследования, показано соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, приведены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, список внедрения результатов исследования, опубликованность работы и данные о структуре диссертации.

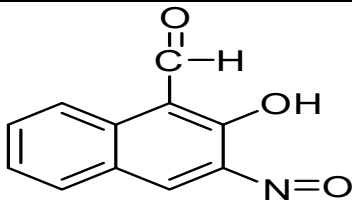
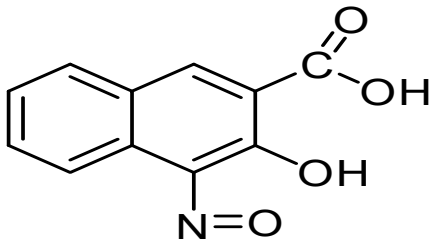
В первой главе диссертации **«Литературный анализ для спектрофотометрических исследований»** приведен анализ имеющихся данных по определению ионов кобальта, меди и железа сорбционно-спектроскопическими методами различными сорбентами, использование различных по природе сорбентов, их применение в сорбционно-спектроскопических и визуально-тестовых методах, использование в оптически химических сенсорах. Систематизированы результаты определения тяжёлых токсичных металлов в различных объектах иммобилизованными реагентами. Отмечено, что иммобилизация органических реагентов на волокнистые сорбенты для определения ионов

кобальта, меди и железа недостаточно изучены. Это помогло определить объект исследования.

Во второй главе диссертации «Приборы и материалы, использованные при проведении спектроскопических исследований нитрозореагентов и их комплексов с металлами» приведены материалы, приборы и методы проведения исследований, методы подготовки стандартных и рабочих растворов, сроки их хранения, отбор проб и методы их подготовки. Структурные формулы органических реагентов приведены в табл.1.

Таблица 1

**Полное и сокращенное название и структурные формулы
нитрозореагентов**

структурная формула реагента	Техническое название реагента, (сокращенное), Брутто формула
	3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойная кислота (ГННК), $C_{11}H_7NO_4$ $M_r=210,99$
	2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегид (ГННА) $C_{11}H_7NO_3$ $M_r=201$

Изучены физико-химические свойства нитрозоафтолов, иммобилизованных на ПАН-носителе, изготовленного из дешевого местного сырья (табл. 2). Приводится методика определения возможного количества иммобилизации на носители нитрозо реагента. Нагрузкой называют максимальную концентрацию реагента, которую можно иммобилизовать на определенной массе носителя. Её определяют спектрофотометрическим методом по остаточному количеству реагента в растворе. Оптимальные условия иммобилизации нитрозореагентов и «нагрузка» носителя приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Оптимальные условия иммобилизации нитрозореагентов
($m_H=0,2$ гр.)**

Реагент	Носитель	pH	Объём буферной смеси, мл	«Нагрузка» носителя, мкг/г	Время, мин.
ГННК	СМА-1	3,0 – 7,0	2,00	530,64	5
ГННА	СМА-1	3,5 – 6,5	4,00	636,00	6
ГННК	СМА-2	4,0 – 7,0	3,00	657,44	5
ГННА	СМА-2	3,5 – 7,5	2,00	295,71	7

В последующих исследованиях были использованы реагенты ГННК и ГННА, иммобилизованные на волокне СМА-1, которые были применены для обнаружения ионов кобальта, меди и железа.

В третьей главе диссертации «**Аналитические характеристики и свойства иммобилизованных производных органических нитрозореагентов**» приведены данные по оптимизации условий комплексообразования ионов кобальта, меди и железа с иммобилизованными нитрозо производными и спектральные характеристики нитрозореагентов. Установлено, что введение аналитико активных групп в молекулу нитрозо нафтолов не влияет на комплексообразование а лишь взаимодействует с полиакрилонитрильной матрицей, являясь связующим звеном. Нитрозо- и гидроксогруппы, являющиеся функционально-активными группами, сохраняют свои аналитические свойства. Кроме того, введение карбоксильной и карбонильной групп приводит к увеличению избирательного взаимодействия с ионами кобальта, меди и железа, а также повышению чувствительности синтезированных реагентов.

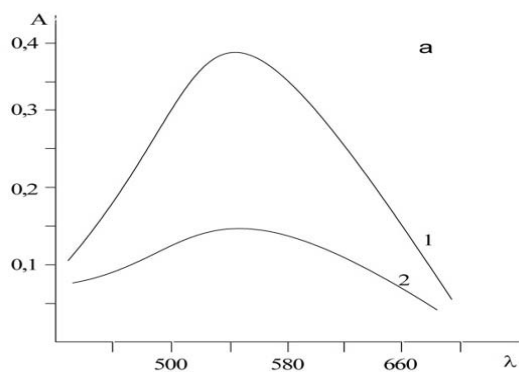


Рис.1. Спектры поглощения 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтойной кислоты до иммобилизации (1) и после (2) ($C_R=0,2M$, $\lambda_R=440nm$, $pH=4-6$, $m_{сорб.}=0,2000г$, $V=10мл$, $t=7 мин$).

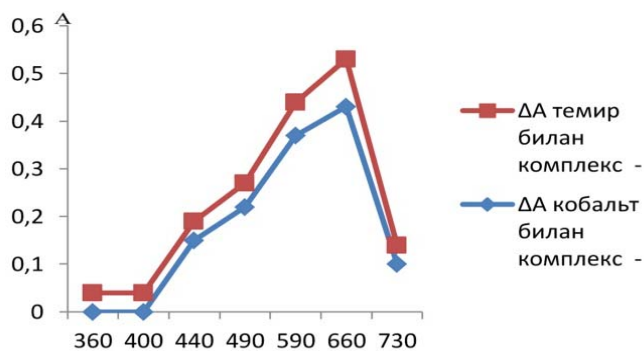
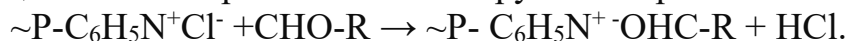


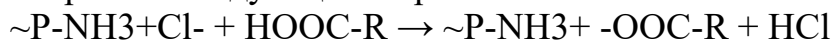
Рис.2. Спектры поглощения иммобилизованной 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтойной кислоты с ионами кобальта (1) и железа (2) ($C_R=0,2M$, $\lambda_{MeR}=590, 660 нм$, $pH=4-6$, $m_{сорб.}=0,2000г$, $V=10мл$, $t=7 мин$).

Спектрофотометрический анализ спектров поглощения реагентов указывает на то, что батохромное смещение максимума поглощения света и различие в спектрах поглощения при разных значениях pH среды связано с диссоциацией реагентов. Для ионов меди и кобальта с иммобилизованными реагентами наблюдаются максимумы поглощения в кислой и слабокислой среде, в других средах происходят необратимые процессы, поэтому нет возможности получения максимального аналитического сигнала.

ГННК взаимодействует с полимерным волокнистым сорбентом СМА-1 (модифицированный анионообменником) за счет ионных связей между карбоксильной группой реагента и аминогруппами носителя. Установлено, что альдегидная группа изученного реагента вступает в реакцию с ионизированной аминогруппой сорбентов по схеме:



Реакцию между ионизированными амино- и карбоксильной группами реагента ГННК и полимерным носителем, переведенного в хлорную форму, можно выразить следующим образом:



Предлагаемый механизм реакции доказывается результатами ИК-спектроскопии и отражательной спектроскопии, где основные изменения в спектрах поглощения и отражения, происходящих в ФАГ и ААГ реагентов совпадают.

Квантово-химическими методами рассчитаны максимумы электронных плотностей реагентов. Используя эти методы, в результате протонирования реагентов в растворе с кислой средой образует координационную связь с азотом в нитрозогруппе за счет электростатического притяжения неразделенной электронной пары.

Производные нитрозосоединений, выбранные для иммобилизации, содержат несколько потенциальных центров в своем составе и обнаружено, что они сконцентрированы на атомах азота, кислорода, которые имеют высокое электростатическое притяжение к ионам металлов.

Квантово-химические расчеты проведены с помощью полуэмпирических MNDO, PM3 и AM1 методов на их основе найдены эффективные заряды донорных атомов с наиболее активной реакционной способностью и характер распределения электронных плотностей донорных центров в молекулах реагентов. В табл. 3 представлены эффективные заряды донорных атомов молекулы реагента ГННК.

Таблица 3.

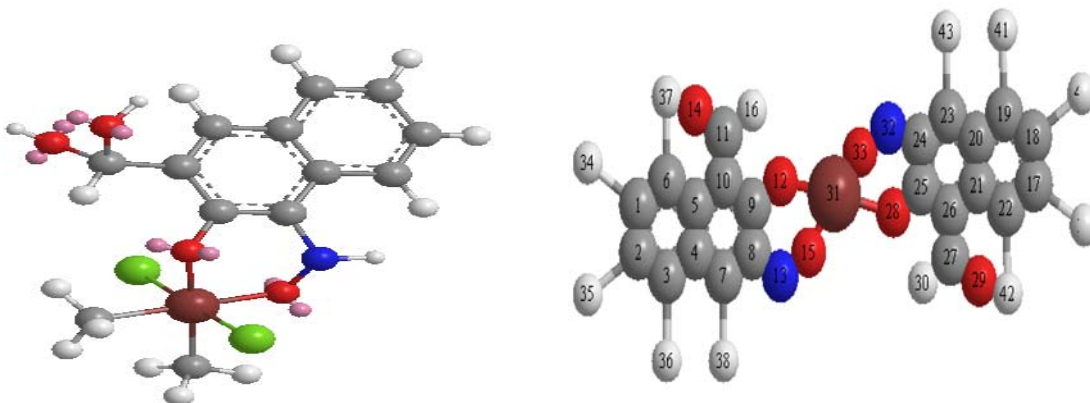
Число эффективных зарядов атомов донора в молекуле ГННК

	AM1	MNDO	PM3
$\delta_q\text{N(NH)}$	0,241	0,185	0,349
$\delta_q\text{O}^1(\text{NOH})$	-0,225	-0,199	-0,306
$\delta_q\text{O}^2(\text{C=O})$	-0,256	-0,249	-0,703
$\delta_q\text{O}(\text{COH})$	-0,305	-0,315	-0,335
Энергия.	-2559.4 (kcal/mol)	-2558.3 (kcal/mol)	-2553.6 (kcal/mol)

Полуэмпирическими квантово-химическими методами MNDO, PM3 и AM1 и на основе экспериментальных измерений выявлена природа распределения электронной плотности, энергия комплексообразования и константы диссоциации; найдены основные донорные центры, на которых сконцентрированы основная электронная плотность. Это нитрозо- и гидроксигруппы, являющиеся функционально-аналитическими группами, а также карбокси и альдегидная группы, считающиеся аналитико-активными группировками реагентов (табл.3 и рис.3).

Самая большая электронная плотность расположена на карбоксильной, нитрозогруппах у атома азота и кислорода гидроксильной группы,

иммобилизация реагента на носитель происходит за счет карбоксильной группы, а комплексообразование с ионами металлов за счет нитрозо- (координационная связь) и гидроксогрупп (ионная связь) реагента.



2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафтойная кислота

3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафталальдегид

Рис. 3. Структура комплексов железа с 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафтойной кислотой и 2-гидрокси-1-нитрозо-3-нафталальдегидом.

Строение комплексов кобальта и железа с иммобилизованной 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислотой, механизм её иммобилизации на носитель определены по ИК – спектрам. ИК– спектры реагентов и их комплексов с ионами металлов сняты на приборе марки Avatar-300 в интервале частот 400 – 4000 см⁻¹.

При исследовании ИК-спектров сорбента СМА-1, реагента и иммобилизованного реагента и комплекса основные изменения в частотах поглощения наблюдаются в области 3437, 3500, 1460-1357 см⁻¹, 1400 - 1500 см⁻¹, и 1700-1750 см⁻¹, характерных для -NH₂, -OH, -COOH, -NO, групп реагента и сорбента. При сопоставлении ИК-спектров нативного и иммобилизованного реагента видно, что основные изменения происходят в области, характерной для -COOH групп. При изучении ИК спектров волокна до и после иммобилизации видно, что основное изменение происходит в области 3316-3437 см⁻¹, характерной для -NH₂ групп, расширение можно отнести к образованию межмолекулярных водородных связей. Наблюдаются полосы поглощения в области 1460-1357 см⁻¹, 1400 - 1500 см⁻¹, характерные для -NO групп реагента. Появление интенсивной полосы в области 3164 – 3437 см⁻¹ характерна для -OH группы иммобилизованного реагента. Значит реагент иммобилизуется через -COOH группу на -NH₂ группу носителя.

Для изучения механизма иммобилизации 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислоты сняты ИК-спектры носителя, реагента, иммобилизованного реагента и его комплексов с ионами металлов. ИК-спектроскопическое исследование нитрозокислоты показало, что имеются полосы поглощения в области 3000-3600 см⁻¹, 1530-1650 см⁻¹, характерных для гидроксо и -C=C-, -C=N-, -N=N- групп, а также полоса поглощения при 1100 см⁻¹ соответствует -OH группе фенола (рис.4,5).

Таблица 4

Результаты ИК спектров иммобилизованных реагентов и комплексообразования

Функциональная группа	$\nu_{\text{носитель}}$ см^{-1}	$\nu_{\text{реагента}}$ см^{-1}	$\nu_{\text{иммобилизованного реагента}}$ см^{-1}	$\nu_{\text{комплекс}}$ см^{-1}	$\Delta\nu$
-NH ₂	3437	-	3546	3445	101
-COOH	-	1732	-	1734	2
-NO	-	1549	1425	1455	124
-OH	-	3430	3347	3354	24
-CN	2243	-	2240	2240	3

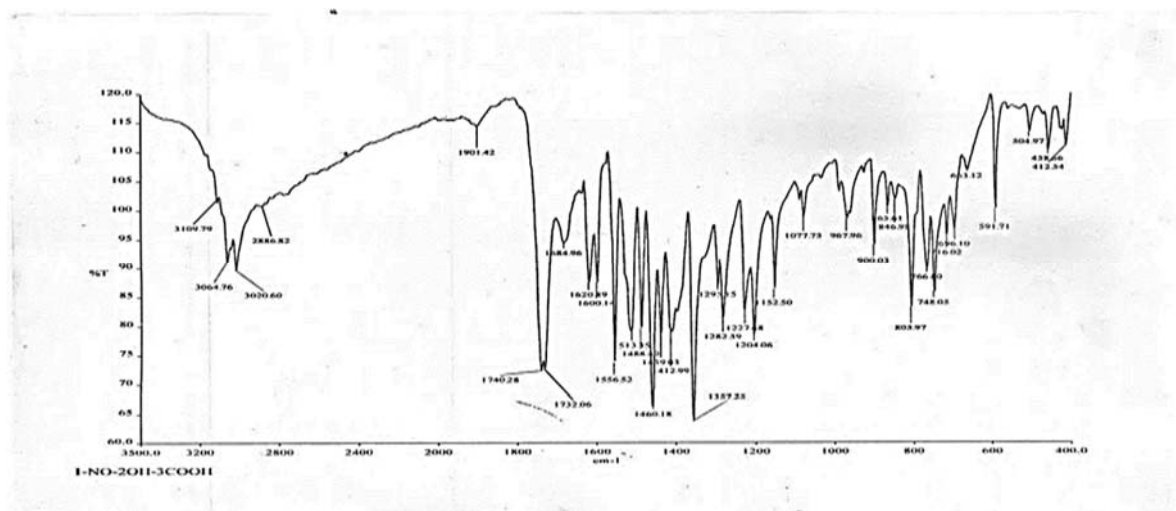


рис.4. ИК-спектр ГННК реагента.

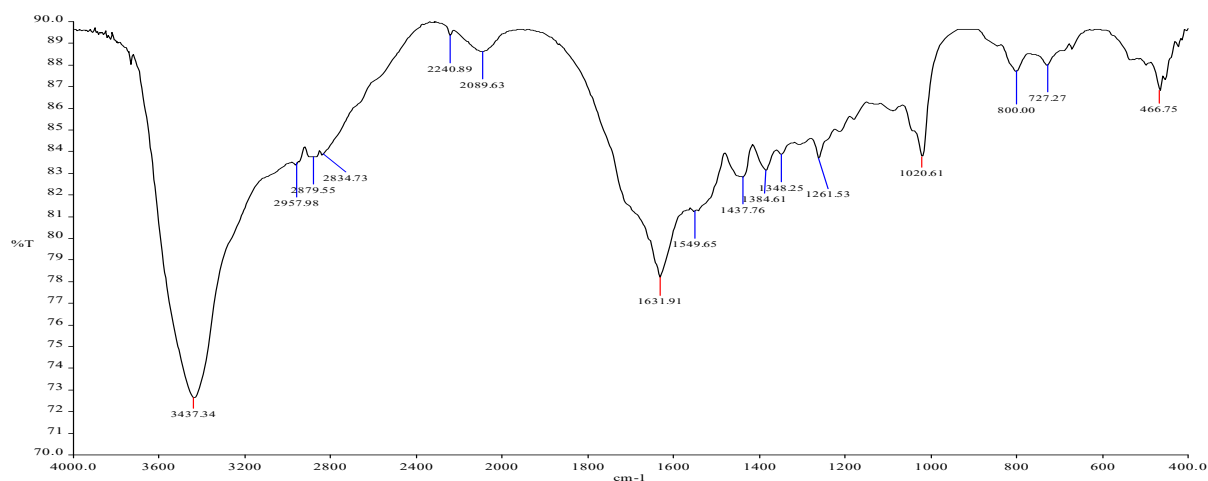


Рис.5. ИК-спектр иммобилизованной ГННК.

При сравнении спектров ГННК и ГННА наблюдаются идентичные две интенсивные полосы, характерные для -ОН и -NO групп. В ИК-спектрах

органических реагентов для фрагментов ФАГ (-ОН, -N=O) и ААГ (-СОН, -СООН) имеется батохромный сдвиг полос 26-33 см⁻¹, доказывающий предполагаемые механизмы иммобилизации и комплексообразования.

Химизм иммобилизации протекает по анионообменному механизму с последующим взаимодействием аминогруппы носителя с высокой электроотрицательностью и карбоксильной группой реагента через ионную связь. Спектрофотометрический анализ показал, что в комплексообразовании участвуют нитрозо- и гидроксогруппы, являющиеся ФАГ. Аналогия в максимумах поглощения комплексов в растворе и на твердой матрице с иммобилизованным реагентом указывает на то, что комплексообразование происходит за счет одних и тех же ФАГ. Смещение в электронных спектрах комплексов с иммобилизованными реагентами на 10-40 нм по сравнению с растворами связано с уменьшением колебательных и вращательных движений молекулы. На твердой матрице молекула комплекса имеет жесткий молекулярный скелет.

В четвертой главе диссертации **«Изучение аналитических и метрологических характеристик комплексов ионов кобальта и железа в растворе и на носителе»** исследованы аналитические параметры комплексообразования. На аналитический сигнал в основном влияют природа реагента, время, среда и др., поэтому оптимизация условий сорбционно-спектрофотометрического определения ионов металлов приводит к повышению чувствительности и селективности, а также уменьшению влияния посторонних мешающих ионов.

В целях сравнения комплексообразования ионов металлов с иммобилизованными реагентами в растворе и на носителе изучено влияние посторонних мешающих ионов на правильность определения и для его устранения было проведено много экспериментов. Найдено, что при комплексообразовании реагентов с ионами кобальта чувствительность ГННК выше, чем ГННА. Избирательность определения ионов кобальта и железа сорбционно-фотометрическим методом выше, чем фотометрическим и наблюдается аналогия реакций на носителе и в растворе. При спектрофотометрическом определении кобальта мешают многие ионы металлов, при использовании иммобилизованного ГННК в сорбционно-спектрофотометрическом варианте мешают только ионы меди, железа и никеля. Железо и другие легко гидролизующиеся ионы можно устранить введением в раствор растворимых фторидов или тартратов. Увеличение чувствительности и избирательности ГННК по сравнению с ГННА можно объяснить тем, что, во-первых, карбоксильная группа более устойчивая, чем альдегидная и во-вторых тем, что реакция проходит в более кислой среде.

При определении меди и кобальта иммобилизованным ГННК построены градуировочные графики при оптимизированных условиях их определения, которые приведены на рис.6.

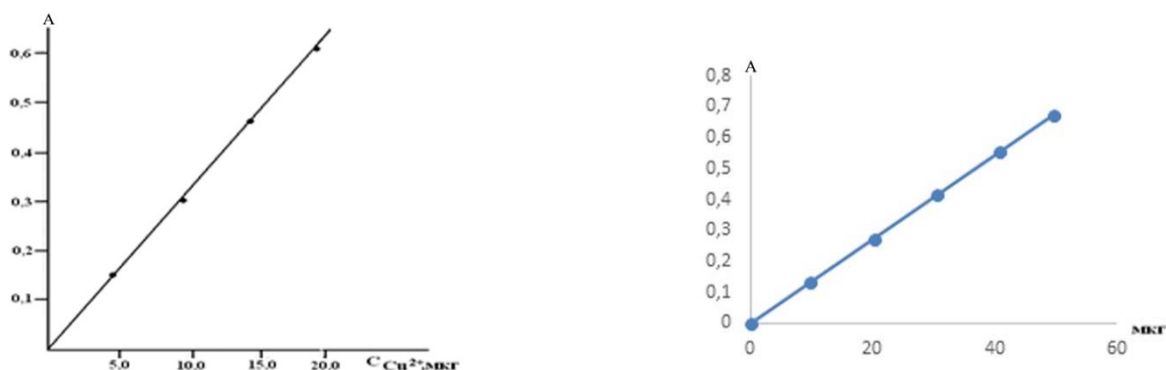


Рис.6. Градуировочные графики определения ионов меди и кобальта иммобилизованным ГННК.

Была изучена возможность многократного использования сорбентов с иммобилизованным ГННК и ГННА. Воспроизводимость аналитического сигнала была изучена в процессе сорбции и десорбции. Из табл.5 видно, что аналитический сигнал циклов хорошо согласуется между собой.

Таблица 5.

Воспроизводимость аналитического сигнала в процессе сорбции и десорбции ($P=0,95$; $n=3$)

Воспроизводи мость цикла		1	2	3	5	8	9	10	12	15
ИМ- ГННА	ΔA	0,294	0,294	0,294	0,292	0,290	0,270	0,265	0,219	0,210
	%	92	92	92	92	91	90	87	80	76
ИМ- ГННК	ΔA	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,352	0,333	0,332
	%	94	94	94	94	94	94	94	92	90

При исследовании иммобилизации и комплексообразования в процессе сорбции-десорбции на полимерных волокнистых сорбентах СМА-1 и СМА-2 в качестве аналитического сигнала взята разность оптических плотностей реагента и комплекса (ΔA). Реагенты ГННК и ГННА можно регенерировать после использования до 4-8 раз.

Сравнены некоторые аналитические параметры и метрологические характеристики иммобилизованных органических реагентов с ионами металлов по сравнению с растворами. Наблюдается улучшение некоторых характеристик полученных комплексов по сравнению с растворами. На твердой фазе результаты спектров поглощения (спектров отражения) показали соотношение иммобилизованного реагента и иона металла 1:1, что доказано методами изомольных серий и Асмуса. В результате изучения влияния посторонних сопутствующих ионам железа, меди и кобальта в реальных объектах ионов, показано уменьшение влияния посторонних ионов на полимерном волокне иммобилизованными реагентами по сравнению с раствором.

В пятой главе диссертации «Аналитическое применение иммобилизованных органических нитрозосоединений при определении ионов кобальта, меди и железа» приведены результаты по разработке методики сорбционно-фотометрического определения этих ионов и

предлагаемые методики применены к анализу бинарных, тройных и более сложных модельных смесей и реальных объектов.

Таблица 6

**Спектральные характеристики комплексов Co^{2+} и Fe^{2+} с
иммобилизованной 3-гидрокси-4-нитрозо-2-нафтойной кислотой**

Цвет ГННК и комплекса	pH	λ_{max} , R	$\lambda_{\text{max,K}}$ ОМП	$\Delta\lambda$	ΔA	$\epsilon, 10^{+4}$	C.c, 10^{-4} мкг/мл
Co^{2+} Красный	5,8	540	650	110	0,17	4,5	2,22
Fe^{2+} Красный	5	540	660	120	0,26	5,4	2,78

Полученные данные показывают, что реакция контрастна ($\Delta\lambda$) и чувствительна.

Разработанные сорбционно-фотометрические методики сравнены с известными в литературе и применяемыми в промышленности методиками и показана их конкурентоспособность (табл. 6).

Таблица 7

**Сравнительные результаты аналитических и метрологических
характеристик определения ионов кобальта и железа,
полученных в растворе и на носителе**

Реагент	Me:реагент		λ_{max} , нм				E		pH_{max}	
	раство р	носител ь	реагент		комплекс		раство р	Носи тель	раство р	Нос ител ь
			раство р	нос ител ь	раство р	Нос ител ь				
ГННК	1:2	1:1	530	530	660	660	1,24	14,40	3,8	3-5
ГННА	1:2	1:1	530	530	670	670	2,23	5,93	5,8	4-5
ГННК	1:2	1:1	535	535	620	650	2,11	2,11	4,5	4-5
ГННА	1:2	1:1	535	535	640	640	14,9	15,2	3,5	3-5

Определение ионов железа и кобальта в индивидуальных растворах проведено методом «введено-найденно», полученные результаты соответствуют введенным количествам, относительное стандартное отклонение не превышает 0,026. Это указывает на правильность, точность и воспроизводимость разработанных методик.

Таблица 8

Определение ионов железа(II) в модельных смесях

№	Введено ионов Fe^{2+} , мкг	ΔA	Найдено ионов Fe^{2+} , мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	Sr
1	10,00	0,31	9,91 \pm 0,11	0,250	0,026
2	10,00	0,34	10,18 \pm 0,10	0,186	0,018
3	5,00	0,170	5,08 \pm 0,10	0,132	0,026

Для выявления возможности применения разработанных сорбционно-фотометрических методик по определению ионов кобальта, меди и железа в реальных объектах были приготовлены искусственные двойные, тройные и более сложные модельные смеси. Результаты определения ионов кобальта, железа и меди в искусственных смесях и реальных объектах приведены в таблицах 7-8.

На основе исследований показана возможность применения новых разработанных сорбционно-спектроскопических методик определения ионов кобальта, железа и меди к анализу реальных объектов.

Таблица 9

Результаты сорбционно-фотометрического определения ионов кобальта железа и меди в бинарных, тройных и более сложных модельных смесях ($P=0,95$; $n=5$)

Состав смеси, мкг	Найдено Me, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+ Co(10,0);	9,89±0,35	0,155	0,015
Cu(10,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	10,16±0,46	0,188	0,018
Co(10,0)+ Fe(4,0);	9,96±0,18	0,189	0,019
Co(10,0)+Pb(10,0)+ Fe(4,0);	10,04±0,21	0,223	0,022
Fe(10,0)+Cu(10,0);	10,12±0,12	0,112	0,110
Fe(10,0)+Cu(5,0)+ Mn(10,0);	10,88±0,68	0,590	0,121
Cu(5,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30,0)	3,08±0,63	0,554	0,172
Cu(10,0)+Fe(10,0)+ +Co(10,0)+Al(10,0)+ Ni (10,0).	10,06±0,13	0,252	0,140

Полученные результаты отличаются селективностью, правильностью и экспрессностью. Правильность и воспроизводимость результатов, полученных по разработанным методикам, подтверждены методом добавок на реальных образцах природных вод (табл.7, 8).

Таблица 10

Результаты сорбционно-фотометрического и фотометрического определения ионов кобальта с ГНК (конкурентоспособность разработанной методики) ($n=5$; $p=0,95$)

№	Найдено кобальта, %		Sr		Ошибка	
	Разработанная методика	Фотометр методика	Разработанная методика	Фотометр методика	Абсолют	Относит
1	2,55±0,01	2,61±0,54	0,0042	0,0044	0,06	2,29
2	4,81±0,02	5,01±0,38	0,0046	0,0061	0,20	3,99
3	8,26±0,03	8,49±0,11	0,0025	0,0095	0,23	2,71
4	1,33±0,81	1,35±0,34	0,0042	0,0051	0,02	1,48

Из приведенных в таблице 9 данных видно, что наблюдается корреляция результатов при определении кобальта разработанным и фотометрическим методами.

Разработанные методики определения меди и железа были применены к анализу реальных образцов природных вод каналов Бузсув и Салар.

При анализе средних значений содержания ионов меди и железа в 2006, 2008, 2010, 2012, 2015 годах наблюдается тенденция их увеличения при выходе из города по сравнению с входом в г.Ташкент. Концентрация ионов меди в составе воды канала Бузсуви ионов железа в воде канала Салар приведенные на рис.7-9.

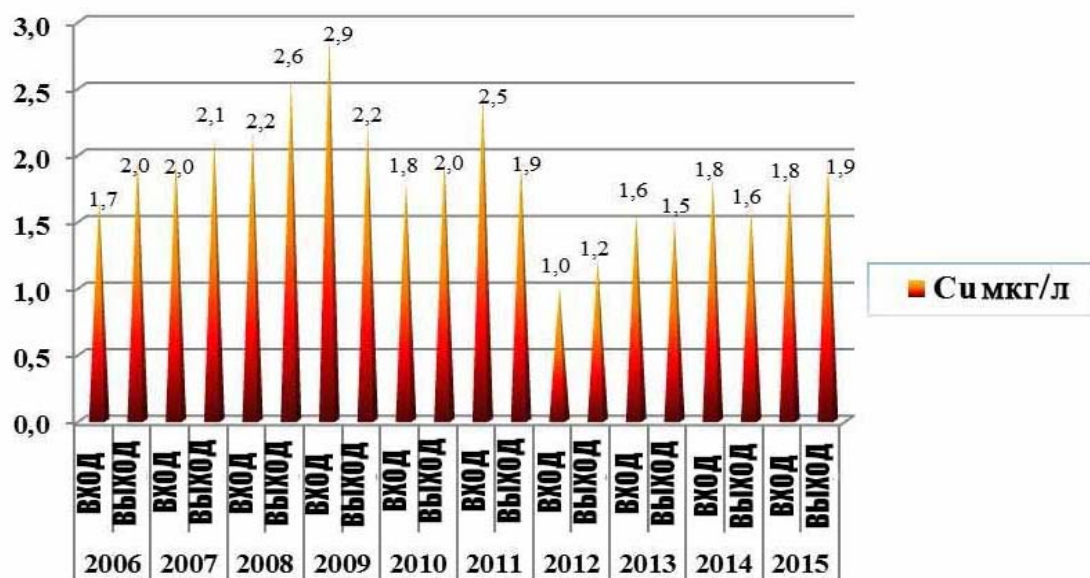


Рис.7. Загрязнение ионами меди в наблюдаемых пунктах канала Бузсув

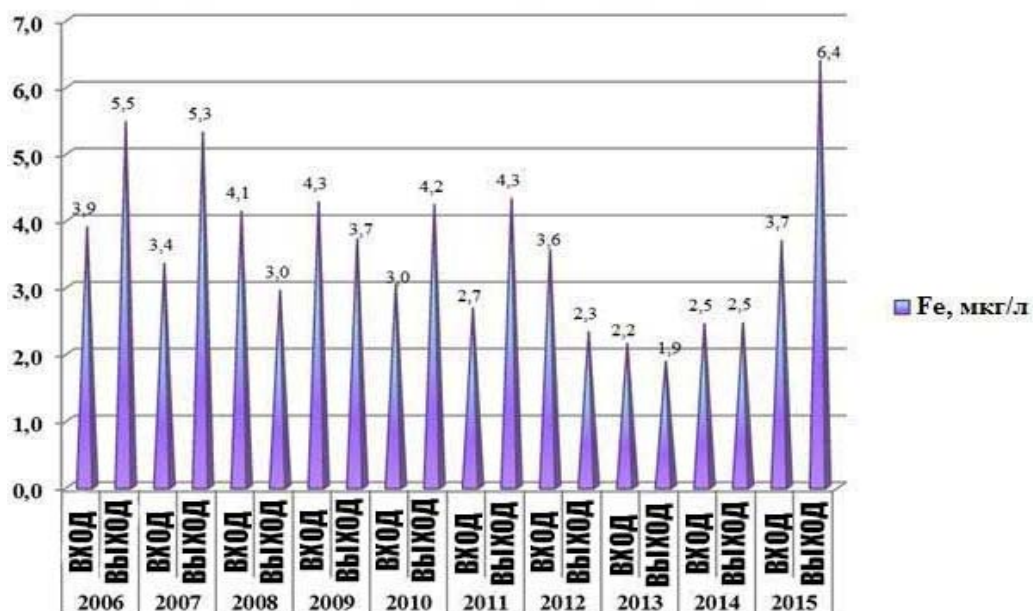


Рис.8. Загрязнение ионами меди и железа в наблюдаемых пунктах каналов Бузсуви Салар.

При анализе данных рис. 7 и 8 видно, что содержание ионов меди в канале Бузсув всегда выше допустимой, а содержание ионов железа не повышена, только в 2015 году превысило предельно допустимое ее содержание.

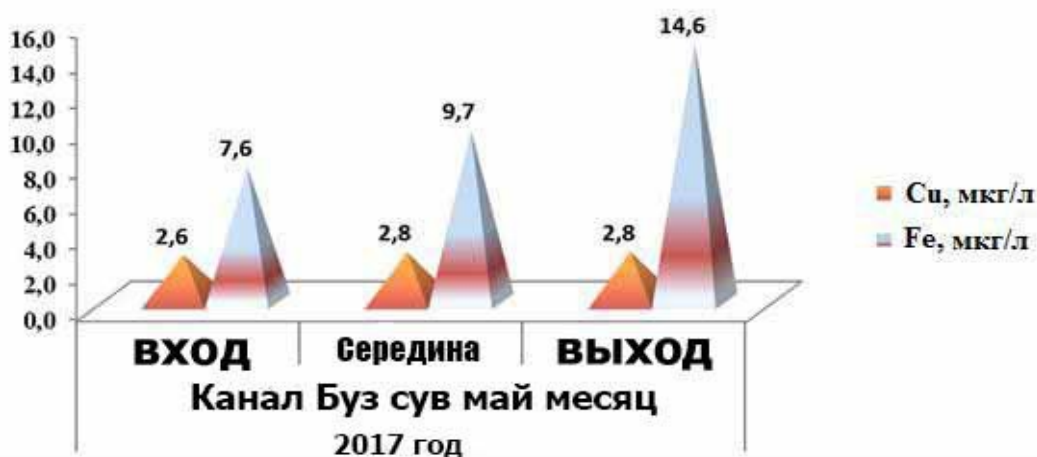


Рис.9. Загрязнение ионами меди и железа в наблюдаемых пунктах канала Бузсув(2017 год май)

При сравнении многолетних данных, полученных сорбционно-фотометрическим методом, наблюдается тенденция увеличения содержания ионов железа выше ПДК при выходе из города по сравнению с входом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1.Предложены новые синтезированные нитрозосоединения (ГННК, ГННА) в качестве аналитических реагентов для сорбционно-фотометрического и фотометрического определения ионов кобальта и железа.

2. Установлены оптимальные условия обнаружения ионов кобальта, меди и железа с использованием иммобилизованных нитрозореагентов.

3.Показана возможность предсказания структуры различных реагентов с нужными аналитическими характеристиками с применением методов квантово-химических расчетов (MNDO, PM7 и AM1). Доказано, что при иммобилизации реагентов на носитель участвуют ААГ, а в комплексообразовании с ионами металлов участвуют ФАГреагентов.

4.Иммобилизация нитрозореагентов на волокнистый носитель и их комплексообразование с ионами меди, железа и кобальта изучено ИК- и электронной спектроскопией.

5.Разработаны сорбционно-спектроскопические методики определения меди, кобальта и железа иммобилизованными органическими реагентами и показана конкурентоспособность, показаны преимущества перед другими независимыми и широко используемыми на практике химическими, физико-химическими и другими методами.

6.Предлагаемые методы по определению меди и железа прошли испытания при анализе реальных объектов Бузсув и Салари проведен их мониторинг. Методики применены и прошли испытания в аналитических лабораториях «Муборак газ» и «Государственного комитета по земельным ресурсам, геодезии, картографии и государственному кадастру РУз».

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc. 03/30.12.2019.K/T.04.02 ACCORDING TO
ACADEMIC DEGREE AT THE TASHKENT CHEMICAL-
TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

INATOVA MAKHSUDA SAGDULLAYEVNA

**SORBTION-FOTOMETRIC DETERMINATION OF SOME HEAVY
METALS WITH USING IMMOBILIZED ORGANIC REAGENTS ON THE
BASE OF NITROZONAFTOLS IN OBJECTS OF ENVIRONMENT**

11.00.05 - Environmental protection and rational utilization of natural resources

**ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent – 2020

The theme of the dissertation of a doctor of philosophy (PhD) is registered under the number B2019.2.PhD/K59 of the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan.

The dissertation was completed at the National University of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (the summary)) is available on the web page at www.tkti.uz and the Information and Education Portal "Ziyonet" at www.ziyonet.uz

Scientific supervisor:

Smanova Zulaykho Asanaliyeva
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Kucharov Bahrom Khayrievich
doctor of technical sciences, docent

Abdurakhmanov Ergashboy
doctor of chemical sciences, professor

Lead Organization:

Tashkent state technical university

Protection will take place “_” _____ 2020 at “_” _____ at a meeting of the Scientific Council DSc03/30.12.2019K/T.04.02 at the Tashkent Chemical- Technological Institute at the address: 100011, Tashkent, st. Shaykhontahur district, st. A. Navoi, 32. Tel .: (+99871) 244-79-21; fax: (+99871) 244-79-17; e-mail: tcti_info@edu.uz.

The dissertation was registered at the Information and Resource Center of the Tashkent Chemical-Technological Institute for number _____, which can be found in the Information and Resource Center (100011, Tashkent, 32 A. Navoi St.). Tel.: (+99871) 244-79-20.

Abstract of the dissertation sent " _____ " _____ 2020
(register of the distribution protocol No. _____ of " _____ " _____ 2020.

H.L. Pulatov

Chairman of the Scientific Council for Award academic degree, candidate of chemical sciences, associate professor

F.B.Igitov

Scientific Secretary of the Scientific Council for Award academic degree, Ph.D.

T.Tursunov

Deputy chairman of the Scientific Seminar at the Scientific Council by award of a scientific degree, candidate of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The purpose of the research work is elaboration of expressive high-effective, sensitive sorption-photometrical methods of determination of ions of Co^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{2+} in objects of environment with using of immobilized organic reagents on the base of nitrozonaphthol.

The subject of the research work were used objects of environment, biological and industrial materials, standart samples of natural and sewage waters

The scientific novelty of the research work is the following:

the analytical characteristics of the immobilization of organic compounds on the basis of nitrosalaphthals depend on the structure of functional and analytical-active groups;

based on the chemical analytical properties of immobilized nitrosazaftol derivatives it is proved that the mechanism depends on the location of functional-active groups (AAGs) and the ionic bond nature;

the effect of foreign cations, complex forming compounds and anions has been revealed;

Developed sorption-spectrophotometric methods for the determination of cobalt, copper and iron by new immobilized nitrosafield

Implementation of the research results. On the base of obtained scientilical results by determination of small quatitives of ions of cobalt, copper and ferrous in conditions with using of sorbtional-photometrical method following method and technology have been introduced:

Sorbing-photometric method of cobalt, copper and iron ions with immobilized organic reagents. (Reference of the State Committee of the Republic of Uzbekistan on Land Resources, Geodesy, Cartography and State Cadastre No. 03-04-420 dated January 20, 2020). This allowed the use of immobilized organic reagents to detect heavy metal ions in the soil;

The method for detecting and separating cobalt ions (at the Mubarek Gas Processing Plant) was introduced in the process of purification of wastewater from heavy metal ions (Mubarek Gas Processing Plant LLC, reference No. 280 / GK-04/04 of April 2, 2019). This enabled the detection and effective treatment of heavy metal ions from waste water.

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists from introduction, 5 chapters, conclutions and list of used litrature and also supplement. The Volume of she thesisis 127 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКАВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Сманова З.А., Инатова М.С. Сув таркибидаги темир (II)ионини сорбцион-спектроскопик усулда янги аналитик реагент ёрдамида аниқлаш.//Ўзбекистон Экология хабарномаси, 2019-№5 –Б.27-29 (11.00.00. №1)
2. Сманова З.А., Инатова М.С., Бобомурадова М.С. Симобни азореагентлар ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш.// Вестник НУУз, 2012.-№1.-Б.162-167(02.00.00.,№12);
3. Nurmukhammadov J., Smanova Z.A., Tojimukhamedov H.S., Inatova M.S. Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3-nitrosonaphthalene-1-carbaldehyde.//Russian Journal of Organic Chemistry, 2014.- Volume 50.- Issue 6, P. 895-897. IF=0,68. (RG № 40);
4. Сманова З.А., Инатова М.С., Алимова М.Б. Твердофазно-спектроскопическое определение кадмия с использованием иммобилизованного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислого натрия.// ЎзМУ Хабарлари, 2016.-№3/1. (02.00.02.;№12);
5. Сманова З.А., Инатова М.С., Алимова М.Б. Иммобилизованные реагенты на основе производных нитросонафтолов для определения ионов металлов.// Химическая промышленность. 2017.-№5-Р.266-270.(02.00.00.№21);
- 6.Сманова З.А., Инатова М.С. Синтез и свойства нового аналитического реагента 2-гидрокси-3-нитросонафталальдегида.// Химия и химическая технология. Тошкент 2013.-Б.12-16.(02.00.00.№3);
- 7.Сманова З.А., Инатова М.С., Кутлимуратова Р.Х. Определение хрома(III) иммобилизованным реагентом антипиринового ряда.// ЎзМУ хабарлари. Тошкент, 2016-№3/1.(02.00.00.№12).
8. Inatova M.S., Alimova D., Smanova Z.A. Иммобилизованные реагенты для определения ионов металлов.// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2016.-№1-2. P.34-40. (02.00.00.,№2);
9. Сманова З.А., Инатова М.С. Новые органические реагенты для концентрирования и твердофазно-спектрометрического определения металлов при анализе вод. //Химич. промышленность, -Санкт-Петербург, 2011.-№1.-С.303-308.(02.00.00.,№21);
10. Nurmukhammadov J., Smanova Z.A., Inatova M.S., Tojimukhamedov H., Synthesis New Nitrosonaphtols And Their Application In Analytical Chemistry.//The Advanced Science Open Access Journal. № 312. Chemical Engineering, 2013. -V.32-P.13-18.

II бўлим (II часть; II part)

11. Сманова З.А., Инатова М.С., Мадусманова Н.К. Темир (II) ионини янги органик реагент ёрдамида сорбцион фотометрик аниқлаш.// «Кимё фанининг долзарб муаммолари Илмий-амалий анжуман материаллари. Тошкент, 2013.-Б. 119-121.

12. Сманова З.А., Инатова М.С., Бобожонов Х.Ш. 2-гидроксо –нитрозо-1-нафталдегид реагенти билан темир(II)ни сорбцион фотометрик аниқлаш.// Ўзбекистон талаба ёшларининг Республика миқёсида анъанавий илмий-амалий анжумани. Тезислар тўплами. Тошкент, 2013.-Б.102-109.

13. Smanova Z.A., Inatova M.S., Alimova D. Immobilized reagents for determination of metal ions.//European research:innovation in science, education and technology. London, United Kingdom, 2016.-№4 (15), P.44.

14. Инатова М.С., Сманова З.А., Алимова М.Б. Твердофазно-спектроскопическое определение свинца(II) с помощью нового иммобилизованного реагента.// Актуальные проблемы отраслей химической технологии. Бухара, 2015.–Б.208-210.

15. Мадусманова Н.К., Инатова М.С., Досчанова Ш.Т., Сманова З.А., Гофурова Д.А. Темир(II)ни 2-нитрозо-5-метокси фенол реагенти билан сорбцион-фотометрик аниқлаш.// Назарий ва амалий кимё ёшлар нигоҳида, Тошкент, 2015. –Б.78.

16. Инатова М.С., Сманова З.А., Ярмухамедов Ш. Твердофазно-спектроскопическое определение железа с использованием иммобилизованного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислого натрия. //Кон-Металлургия комплекс: ютуқлар, муоммолар ва ривожланиш истиқболлари »VIII-халқаро илмий-техникавий анжумани. Навоий, 2015.–Б.45.

17. Инатова М.С., Сманова З.А., Нурмухаммадов Ж. Иммобилизованные реагенты на основе производных нитрозоафтолов для определения ионов металлов.// ТДПУ «Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар» мавзусидаги Республика илмий-амалий анжуман. Тошкент. 2016.-Б 49-50.

18. Инатова М.С., Ярмухамедов А.Ш., Алимова М.Б. Мониторинг тяжелых металлов иммобилизованными реагентами в объектах окружающей среды.//Кимё саноати ва тараққиётининг ҳозирги замон муаммолари ва ечимларимавзусидаги илмий-амалий анжуман Навой давлат педагогика институти, 2016.-Б.13-14.

20. Сманова З.А., Инатова М.С. Синтез новых органических реагентов на основе нитрозоафтолов.// Всероссийская конференция «Современные проблемы органической химии» Новосибирск. 2017.-С.285.

21. Сманова З.А., Инатова М.С., Хайдаров И.Н., Гафурова Д.А. Нефть таркибида темир(III) ионини иммобилланган сульфосалицил кислота ёрдамида аниқлаш.// Термиз Давлат университети Академик А.Г.Ганиевнинг 85йиллигига бағишланган Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари 5 Республика илмий-амалий анжумани 2017.-Б. 68-69.

22. Сманова.З.А., Инатова М.С. Сорбционно-фотометрическое определение ионов некоторых металлов иммобилизованными реагентами.// Гулистон Давлат университети Табиий бирикмалардан қишлоқ хўжалигида фойдаланиш истиқболлари. Гулистон, 2018.-Б.229.

23. Сманова.З.А., Инатова М.С., Гофурова Д.А. Физико-химические свойства новых нитрозоафтолов иммобилизованных на полимерных подложках при анализе нефтепродуктов.// Қарши Давлат университети Академик А.Г.Ганиевнинг 85 йиллигига бағишланган Нефт ва газ комплексидан бўғулаш, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялар»/.20-21 апрель 2018.-Б.417.

24. Сманова З.А., Мадусманова Н.К., Инатова М.С., Усманова Х.У. Новые производные нитрозоафтолов и их комплекссообразование с ионами меди, кобальта и железа.// «New Functional Materials and High Technologh» 6th International Conference Abstracts Tivat, Montenegro, 2018.-С.170.

25. Инатова М.С., Жураев И.И., Янгибаев А.Э. Оғир металларни аниқлашда антипирин ва пиридин ҳосилалари аналитик реагентлар сифатида қўлланилиши.// Самарқанд Давлат Университети «Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни» мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани 2018 йил 24-25 май 2-қисми.-Б.148

26. Сманова.З.А., Инатова М.С.,Тожимухамедов Х.С.,Нурмухаммадов Ж.Ш. Кобальт(II) ионини нитрозобирикма ҳосилалари ёрдамида сорбцион-фотометрик аниқлаш.// «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани 2018.- Б. 480-481.

Автореферат «Кимё ва кимё технологияси» таҳририятида
таҳрирдан ўтказилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 3. Адади 100 нусха. Буюртма № 126.

Гувоҳнома № 10-3719

“Тошкент кимё технология институти” босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.