

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.02.05
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТИЛЛАЕВ ХОЛМАМАТ РАХМОНОВИЧ

**СУРХОНДАРЁ СУВЛАРИ ТАРКИБИДАГИ БАЪЗИ ОҒИР ВА
ЗАҲАРЛИ МЕТАЛЛАР ИОНЛАРИНИ АНИҚЛАШНИНГ
СПЕКТРОФОТОМЕТРИК ВА СОРБЦИОН-ФОТОМЕТРИК
УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Тошкент – 2020

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
chemical sciences**

Тиллаев Холмамат Рахмонович

Сурхондарё сувлари таркибидаги баъзи оғир ва заҳарли
металлар ионларини аниқлашнинг спектрофотометрик ва
сорбцион-фотометрик усулларини ишлаб чиқиш..... 3

Тиллаев Холмамат Рахмонович

Разработка спектрофотометрического и сорбционно-
фотометрического методов определения ионов некоторых
тяжелых и токсичных металлов в Сурхандарьинских водах 20

Tillaev Kholmamat

Development of spectrophotometric and sorption-photometric
methods for the determination of ions of certain heavy and toxic
metals in Surkhandarya waters..... 37

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 40

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.K.02.05
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТИЛЛАЕВ ХОЛМАМАТ РАХМОНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ И ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В
СУРХАНДАРЬИНСКИХ ВОДАХ**

02.00.02–Аналитическая химия

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

Ташкент–2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.3.PhD/K194

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу [www. samdu.uz](http://www.samdu.uz). и информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный руководитель:

Тураев Хайит Худайназарович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится «___» _____ 2020 г.в _____ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете. (адрес: 140104, г.Самарканд, ул.Университетский бульвар 15, физико-химический корпус, 3-этаж, 305 аудитория. Тел.: (+99866)239-11-40, факс:(+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета (зарегистрирован за № ___). Адрес 140104, г. Самарканд, ул. Университетский бульвар, Тел.:(+99866) 239-11-51.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2020 года.
(протокол рассылки № _____ от _____ 2020 года).

А. М. Насимов

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

Ш.М. Сайиткулов

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, к.х.н., доцент

Э. Абдурахманов

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день стремительное развитие химической и текстильной промышленности, медицины, автомобилестроения, электротехники, электроэнергетики и народного хозяйства приводит к загрязнению природной воды различными жидкими и твёрдыми отходами производства, тяжёлыми токсичными металлами, что приводит к острой экологической проблеме, имеющей приоритетное социально-экономическое значение, а устранение причин ее возникновения является одной из основных задач. Определение тяжелых токсичных металлов в промышленных сточных и природных вод, а также разработка и контроль экспрессных, дешёвых, селективных методов определения содержания их микроколичеств имеет важное практическое значение.

Исследованиям, проводимых в мире по извлечению ионов тяжелых токсичных металлов в промышленных сточных и природных вод, разработке избирательных и высокочувствительных методов определения их составов уделяется особое внимание. Ведущими учеными мира проведен ряд исследований по созданию высокочувствительных, селективных и экспрессных методов определения ионов тяжелых токсичных металлов, в том числе ионов кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II) и хрома (III) с использованием хелатобразующих реагентов, содержащих новые комплексообразующие функционально аналитические группы.

В нашей стране за годы независимости в химической промышленности были достигнуты определенные результаты, в частности, проведены широкомасштабные практические мероприятия по обеспечению местного рынка импорт замещаемыми химическими реагентами. Следует отметить, что в Республике уделяется большое внимание мероприятиям по системе научно обоснованного ведения промышленных объектов и охраны окружающей среды через внедрение инновационных технологий. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹, намечены задачи по «Совершенствованию промышленности на качественно новый уровень, дальнейшей интенсификации производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоению выпуска принципиально новых видов продукции и технологий». Ввиду широкого применения в нашей Республике таких тяжелых токсичных металлов как медь, цинк и ртуть в химической промышленности, авиации, медицине, народном хозяйстве, разработка современных, более надежных, экспрессных и экономически дешёвых методов их определения имеет особое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени направлено на выполнение задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан в 2017-2021

¹Указ Президента Республики Узбекистан за № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

годах» и в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В мире широко используются методы определения ионов тяжелых токсичных металлов оптическими, в том числе, фотометрическими и спектрофотометрическими методами, результаты которых часто имеют низкую точность и чувствительность, многие ионы мешают проведению анализа. В промышленности возрастает потребность в высокочувствительных и избирательных методах с использованием химически чистых веществ и это является одной из актуальных проблем. В научной литературе для решения этой проблемы многие учёные предлагают оптические методы с предварительным сорбционным концентрированием.

Необходимо отметить наиболее часто цитируемые работы авторов: Hagivara K., Muraki I., Shar G. A., Soomro G.A., Guo Y., Din B., Tian M., Liu Y., Meng S., Chang X., Jeoung M.S., Choi H.S., Qinhan J., Sinn H. и многих других, работающих в этой области, которые совместно с учеными стран СНГ также внесли высокий вклад в развитие спектрофотометрического метода определения элементов: Алимарин И.П., Бабко А.К., Пилипенко А.Т., Золотов Ю.А., Москвин Л.Н., Саввин С.Б., Шпигун О.А., Иванов В.М., Бусев А.И., Долманова И.Ф., Шпигун Т.Н., Дорохова Е.Н., Васильев В.П., Булатов А.В. и др. Их исследования были направлены на концентрирование и спектрофотометрическое определение ионов тяжелых токсичных металлов.

К этому ряду ученых относятся и современные узбекские ученые, один из них академик Толипов Ш.Т., создавший Республиканскую и среднеазиатскую школу химиков аналитиков, посвятивших свои работы оптическим и электрохимическим методам анализа, в частности фотометрическим, спектрофотометрическим, комплексонометрическим, инверсионно-вольтамперометрическим и амперометрическому титрованию ТТМ и др. Развитие данного направления в Узбекистане непосредственно связано с исследованиями таких ученых как: Бабаев Н.Б., Хамракулов Т.К., Геворгян А.М., Рахматуллаев К.З., Круковская Е.Л., Шестерова И.П., Чапрасова Л.В., Кулматов Р.А., Файзуллаев О.Ф., Турабов Н.Т., Сманова З.А., Насимов А.М., Абдурахманов Э. и др. Все это свидетельствует о широком поле для научных исследований, связанных с определением оптическими методами ионов тяжелых токсичных металлов с целью экологического и аналитического применения их в практике.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов

Термезского государственного университета по темам ИТД-12 “Синтез комплексообразующих полифункциональных ионитов и теоретические основы разделения некоторых d-металлов с их помощью” (2017-2020 гг.) и А.12-53 «Синтез бинарных экстрагентов, на основе четвертичных азот- и фосфорных соединений, и их координационных соединений с благородными металлами» (№ Ф-7-28, 2012-2016 гг.).

Цель исследования является разработка методика сорбционно-фотометрического и спектрофотометрического определения ионов кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II), хрома (III) и установление количественного распределение этих металл ионов в воды Сурхандарьинской реке.

Задачи исследования:

сорбционное концентрирование ионов кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II) и хрома (III) ионитами ТФГ-1 и КФГ-1 и определения оптимальных условий сорбции;

разработка методы сорбционно-фотометрические и спектрофотометрические определения ионов кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II) и хрома (III) в воды Сурхандарьинской реке;

определение ионов тяжелых токсичных металлов в воды Сурхандарьинской реке сорбционно-фотометрическим и спектрофотометрическим методам и оценка аналитических параметров предложенных методика;

испытание разработанных методик в лабораторных условиях и разработка новых оптических методик определения ионов кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II) и хрома (III) в составе реальных объектов и применение их для изыскания и нахождения рациональных путей анализа различных по природе сложных объектов и материалов.

определение закономерности распределения и миграции тяжелых токсичных металлов в воды Сурхандарьинской реке;

Объектами исследования являются стандартные растворы ионов кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II) и хрома (III), воды Сурхандарьинской реке, иониты ТФГ-1 и КФГ-1.

Предметом исследования является процессы сорбционное концентрирование тяжелых токсичных металлов ионитами ТФГ-1 и КФГ-1, определение ионов тяжелых токсичных металлов в воды Сурхандарьинской реке методы сорбционно-фотометрическим и спектрофотометрическим методам.

Методы исследования. В качестве методов исследований использованы фотометрический, спектрофотометрический, ИК спектроскопические, статистические методы обработки полученных данных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определены истинный молярный коэффициент светопоглощения и константа диссоциации нового селективного органического аналитического реагента диметилполтиокарбамид и ГИПАН а;

впервые определены истинные молярные коэффициенты светопоглощения, константы равновесия и устойчивости комплексообразования ионов Cu (II), Zn (II) и Hg (II) с диметилполтиокарбамид и ГИПАН а спектрофотометрическим методом;

впервые созданы методики определения ионов меди (II), цинка (II) и ртути (II) диметилполтиокарбамид и ГИПАН а;

разработаны спектрофотометрические методы определения ионов меди (II), цинка(II) и ртути(II), определена их селективность и доказана повышение селективности и точности определения ионов меди(II), цинка(II) и ртути(II) в составе модельных, бинарных, более сложных смесях, имитирующих реальные природные объекты, стандартных промышленных сплавах и природных водах.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана высокочувствительная, экспрессная, экономически дешёвая, избирательная методика определения ионов меди(II), цинка(II) и ртути(II) в бинарных и более сложных смесях, промышленных образцах, природных водах, минералах и других объектах реагентом ТФГ-1;

определены оптимальные условия: кислотность среды и концентрация ионов металлов и реагента, а также другие физико - химические характеристики;

созданы селективные спектрофотометрические методики определения ионов меди(II), цинка(II) и ртути(II) реагентом ТФГ-1 в модельных бинарных и более сложных смесях, имитирующие реальные объекты, и промышленных алюминиевых и медных сплавах.

Достоверность результатов исследования доказана такими современными физико-химическими методами как фотометрия, спектрофотометрия, потенциометрия, ИК-спектроскопия. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в разработке спектрофотометрических методик определения ионов меди (II), цинка (II) и ртути (II) в их индивидуальных растворах, модельных бинарных и более сложных смесях, обеспечивающих анализ природных вод, промышленных сплавов на основе алюминия и меди и других сложных по природе материалов и объектов окружающей среды.

Практическая значимость результатов исследования: разработанные спектрофотометрические методики используются в практической реализации определения ионов меди (II), цинка (II) и ртути (II) в объектах окружающей среды с нижней границей их измеряемых концентраций на уровне ПДК и значительно ниже, что позволило обеспечить определение точного количества этих экотоксикантов в различных объектах.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по разработке спектрофотометрических методов определения ионов меди (II), цинка (II) и ртути (II) с диметилполтиокарбамид и ГИПАН а:

спектрофотометрические методики определения микроколичеств меди (II), цинка (II) и ртути (II) в реальных объектах внедрены в практику аналитической лаборатории ГУП «Сув оқова» в городе Термез (справка Государственного комитета по экологии и охране окружающей среды Республики Узбекистана за № 03-02/3-1056 от 26 февраля 2019 года). В результате разработанные спектрофотометрические методики при определении микроколичеств ионов меди (II), цинка (II) и ртути (II) дали возможность увеличить селективность, чувствительность, экспрессность и точность определений;

методика спектрофотометрического определения ионов ртути (II) внедрена в лабораторию ООО «SELXOZMASH-TEXTIL» при определениях ионов ртути (II) в качестве вещественных доказательств (справка Государственного комитета по экологии и охране окружающей среды Республики Узбекистана за № 03-02/3-1056 от 26 февраля 2019 года). В результате разработанной методики спектрофотометрического определения ионов ртути (II) ТФГ-1 повышена чувствительность и улучшены возможности их анализа;

методики спектрофотометрического определения ионов меди (II), цинка (II) и ртути (II) использованы при очистке воды от ионов тяжелых металлов в рамках прикладного “Синтез комплексообразующих полифункциональных ионитов и теоретические основы разделения некоторых d-металлов с их помощью” (справка Министерства Высшего и среднего специального образования 89-03-3315 от 04 сентября 2019 года). В результате выявлены возможности очистки воды от ионов тяжелых металлов и оценки ее токсичности.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 5 научно-практических конференциях, в том числе на 1 международных и 4 Республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 16 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 3 в Республиканских и 2 в международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 110 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, охарактеризуются объекты и предмет исследования, обосновывается соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистана, излагаются научная новизна и полученные практические результаты, раскрываются теоретическая и практическая значимость полученных результатов, указываются формы внедрения в практику результатов исследования и приводятся сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние, методы контрольная качества природной воды токсичными металлами»**, проведена сравнительная характеристика анализов физико-химических основ синтеза азот-, серо-, кислород- и фосфорсодержащих комплексообразующих ионитов на основе эпихлоргидрина и формальдегида, также приведены анализы литературных материалов по изучению сорбции ионов цветных, благородных и редких металлов с помощью комплексообразующих ионитов из технологических растворов.

Во второй главе диссертации **«Сорбционно-фотометрические и спектрофотометрические определения ионов тяжелых токсичных металлов в природных водах»** приведены материалы, приборы и методы проведения исследований, методы очистки реагентов, их степень чистоты, методы подготовки стандартных и рабочих растворов, сроки их хранения, чистка посуды, отбор проб и методы их подготовки. Что для успешного проведения исследования использованы современные приборы и установки, отвечающие всем требованиям аналитических, экологических и оптических методов анализа.

Особенно необходимо и важно подчеркнуть тот факт, что при выполнении эксперимента приведены все приемы и способы очистки используемых реактивов, их квалификации, методы приготовления стандартных и рабочих растворов, сроки их хранения, очистка посуды, способы пробоотбора и пробоподготовки.

Установкам сорбционно-спектроскопического определения ТТМ уделено особое место и внимание, поскольку применение их в анализе является заключительным и завершающим этапом проведения всего исследования.

Приведены основные приемы и процедуры математической обработки полученных экспериментальных данных, известные в мировой литературе, а также способы определения нижней границы определяемых содержаний ТТМ и их пределы определения - чувствительность, характеризующая качественную оценку разрабатываемых методов.

Структурные формулы комплексообразующих ионитов приведены в табл.1.

Таблица 1

Формулы, названия и строение ионитов

Ионитов	Марки	Названия по ИЮПАК	Структурный формули
ДГТ+ГИПАН	ТЭГ-1	sodium 4,21-dicarboxy-6,19-bis(2-cyanobutyl)-10,15-dihydroxy-2,23-dimethyl-7,18-dioxo-12-thioxo-8,11,13,17-tetraazatetracosane-1,24-dioate	
ДМТ+ГИПАН	ТФГ-1	sodium 6,6'-(((5-(ethylcarbamothioyl)-2-thioxo-1,3,5-triazinane-1,3-diyl)bis(methylene))bis(azanediy))bis(carbonyl))bis(4-carboxy-8-cyano-2-methyldecanoate)	
ДМТ+ФК	ТФФ-1	(3-(ethylcarbamothioyl)-2-methyl-6-thioxo-1,2,3-triazinane-1-yl)methyl methyl (3-ethyl-5-(methoxymethyl)-4-thioxo-1,3,5-triazinane-1-carbothioamido)oxyphosphate	

В этой главе приведены материалы, используемые приборы, сорбционно-спектроскопические методы, установки и сущность. Кроме этого, приведены основные методы математических расчётов экспериментальных опытных материалов, приведённые в мировой литературе, определение нижней границы количества определяемых ионов металлов, чувствительность, характеризующая качественную оценку разрабатываемых способов.

Физико-химические показатели и данные по содержанию макрокомпонентов исследованных нами вод приведены в табл. 2. Минерализация воды рек Сурхандарьи (п. Мангузара) в период проведения исследований колебались от 805 до 2000 мг/л, при среднем значении – 1269 мг-л, реки Сурхандарьи (г. Шурчи) – от 935 до 1383 мг/л со среднем 1224 мг/л (реки Сурхандарьи р. Сангардак) – среднее 228 мг/л. Как следует из данных табл. 3.1, природные воды аридной зоны сильно различаются по минерализации и содержанию комплексообразующих анионов. В частности, по содержанию сульфат-ионов выделяется р. Сурхандарьи, а по хлорид-ионам- р. Амударья. Наиболее распространены воды р. Шурчи. Такие вариации

состава вод, по нашему мнению, не могут не сказаться на поведении содержащихся в них микроэлементов.

Таблица 2.

Среднее содержание макрокомпонентов и некоторые физико-химические показатели исследованных вод (мг/л)

Наименование проб	Денау (р. Каратаг)	г. Кумкурган (р. Ниже бьеф южно Сурх. водо.х.)	Шурчи (р. Сурхандарьи)	г. Термез (р. Мангузар)
Цветность	2-4	2-4	2-4	-
pH	7,5-8,0	7,5-8,2	7,8-8,2	8,1
Eh	240	240	220	-
Минерализация	1320	1010	275	14270
Взвеш в-ва	208	41	22	-
Na ⁺	190	140	15	1950
K ⁺	4	4	1,4	44
Mg ²⁺	34	67	10	1150
Ca ²⁺	4,6	6,5	2,0	750
SO ₄ ²⁻	380	580	51	7020
Cl ⁻	295	93	17	2140
HCO ₃ ⁻	2,0	2,8	2,0	-
NO ₃ ⁻	0,63	1,1	1,4	5,4
ХПК био хромат	15	17	10	0,95
Фос-фа-ты	0,02	0,02	0,03	0,03

Для рек региона характерно невысокое, по сравнению с другими районами страны, содержание РОВ (растворенных органических веществ) и высокое содержание неорганических компонентов. Перманганатная окисляемость, косвенно характеризующая эту величину, изменяется в среднем за много летний период от 2 до 6 мг кислорода на литр воды, а по данным анализов отдельных проб от 1 до 2 мг кислорода на 1 л воды. Цветность природных вод аридной зоны относительно низка и колеблется от 0 до 4°. В связи с этим, поведение и механизм миграции микроэлементов в ПВ аридной зоны должны существенно отличаться по сравнению с другими районами Узбекистана.

Для оценки взаимосвязи между фазовым распределением содержания тяжелых металлов от расхода воды, минерализации и взвешенных веществ мы провели режимные наблюдения в верхних и нижних створах рек Сурхандарьи в 2008 и 2016 гг. Анализ полученных результатов (рис.1-4) позволяет заключить, что повышенная концентрация микроэлементов (МЭ) отмечается в период половодья, она обусловлена таянием ледников, атмосферными выпадениями и связана с поверхностными стоками МЭ. В период межени концентрация большинства МЭ сравнительно ниже.

Зависимость концентрации МЭ от расходов речной воды также подтверждает эти результаты, особенно в верховьях исследованных рек. Из-за зарегулирования стока и возможного подземного питания в низовьях эта

закономерность нарушается. Например, в низовьях рек Сурхандарьи у содержаний Cr, Hg, Cu и Zn (рис.1-4) нет связи с расходом воды.

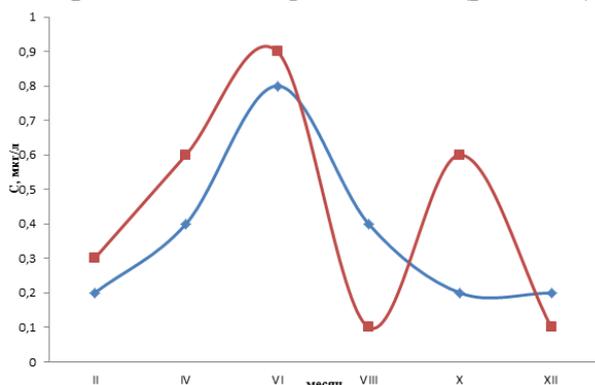


Рис.1. Годовое изменение концентрации взвешенного (—◆—) и растворенного (—■—) меди в р. Денау (р. Каратаг)

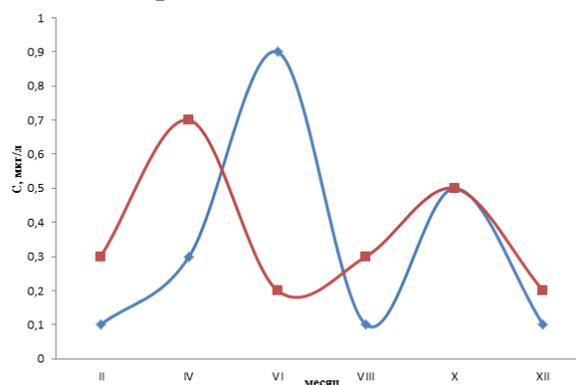


Рис.2. Годовое изменение концентрации взвешенного (—◆—) и растворенного (—■—) хрома в Денау (р. Каратаг)

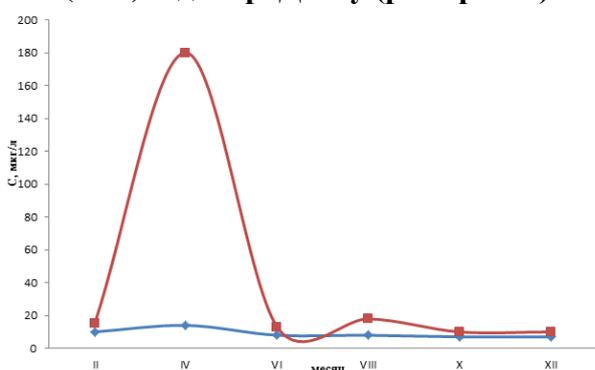


Рис.3. Годовое изменение концентрации взвешенного (—◆—) и растворенного (—■—) цинка в Денау (р. Каратаг)

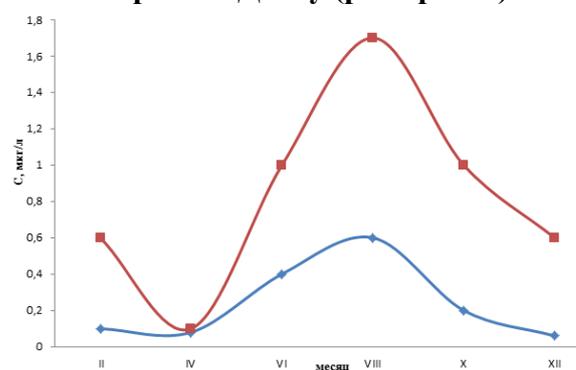


Рис.4. Годовое изменение концентрации взвешенного (—◆—) и растворенного (—■—) ртути в Денау (р. Каратаг)

Некоторое повышение содержания исследуемых МЭ в сентябре и ноябре в исследуемых водах обусловлено стоком в реки сельскохозяйственных возвратных вод. Соответственно в этот период наблюдается повышение минерализации и расхода воды (рис.1-4). Для Hg, Cu, Zn некоторое повышение растворимых форм в зимний период обусловлено, по-видимому, подземным питанием рек.

С целью выявления временных колебаний соотношений между парами элементов, корреляционному и регрессионному анализу подвергали пробы 2008 и 2016 годов, характеризующиеся отличиями гидрологических и гидрохимических режимов исследованных рек (табл.3).

В верхнем створе реки Сурхандарьи (р. Каратаг) большое число тесных корреляционных связей во взвеси вод имеют многие элементы: Hg, Cr, Sb, Fe, Cu, Sc и др. Во взвесах, отобранных в нижнем створе реки Сурхандарьи (Тупаланг) значения корреляционных связей между парами элементов изменяются (табл. 3).

Таблица 3.

**Коэффициенты корреляции между содержаниями микроэлементов
во взвеси р. Сурхандарьи**

Эле- мент	Hg	Cr	Sb	Br	Fe	Cu	Sc	Cd	Au	La
р. Каратаг										
Cr	0,85									
Sb	0,75	0,93								
Br	-0,23	-0,21	0,03							
Fe	0,81	0,96	0,90	-0,23						
Cu	0,81	0,97	0,96	-0,16	0,98					
Sc	0,78	0,95	0,96	-0,14	0,97	0,99				
Cd	0,22	0,38	0,34	-0,39	0,25	0,25	0,27			
Au	0,92	0,05	0,73	-0,45	-0,05	-0,04	-0,09	0,34		
La	0,82	0,92	0,93	-0,31	0,85	0,92	0,89	0,58	0,22	
Zn	0,30	0,31	0,28	-0,26	0,37	0,33	0,41	0,16	-0,31	0,09
р. Тупаланг										
Cr	0,50									
Sb	0,63	0,99								
Br	0,88	-0,33	0,51							
Fe	0,87	0,54	0,63	0,89						
Cu	0,91	0,99	0,96	0,25	0,42					
Sc	0,34	0,95	0,90	0,16	0,43	0,97				
Cd	0,41	-0,37	-0,37	-0,24	-0,27	-0,36	-0,24			
Au	0,52	0,30	0,39	0,83	0,65	0,19	0,06	-0,18		
La	0,93	0,51	0,64	0,96	0,89	-0,42	0,28	-0,24	-0,17	
Zn	0,86	-0,03	0,001	0,19	0,51	-0,03	0,14	-0,16	0,25	0,12

Такие элементы Cr, Sb, Sc, Cu и Fe во взвеси реки тупаланг за 2008 г. Имеют наибольшее число связей с другими элементами. Пары Cr-Sb (0,94), Cr-Fe (0,88) Cr-Cu (0,87), Sb-Sc (0,89), Sb-Fe (0,96), Sb-Cu (0,98), Sc-Cu (0,93), Sc-Fe (0,96) Fe-Cu (0,91) и Cu-Cd (0,92) имеют весьма сильные связи.

В третьей главе «Разработка сорбционно-фотометрические и спектрофотометрические методы определения ионов тяжелых токсичных металлов в воды Сурхандарьинской реке и аналитическая оценка» приведены результаты изучения основных физико-химических свойств токсичных металлов в воде.

Исследуемые реки имеют снегово-ледниковое питание, и в формировании химического состава жидкой фракции основную роль должны играть атмосферные осадки. Сток речных систем Сурхандарьи формируется в горных районах Бабатаг на территории около 45 тыс.км², где выпадает значительное количество осадков и имеются многолетние запасы снега и льда. Из данных по элементному составу осадков, отобранных в фоновых

районах региона видно, что основное количество токсичных элементов- Cu, Cr, Zn, Hg, Sb, Br, As находится в растворенной форме, на одинаковом уровне с речными водами. Fe, Zn, Cr, Sb, Cu и Hg в атмосферных осадках несколько превышает их содержание в речных водах.

Таблица 4.

Параметры увеличения регрессии для некоторых элементов во взвеси р. Сурхандарьи (створ Тупаланг, 2008 г.)

Элементы	Y= A+Bx		r, x, y
	A	B	
Fe-Cl	0,037	0,000038	0,72
Cu-Cl	0,039	0,229	0,59
Zn-Cl	0,04	0,0075	0,63
Zn-Cl	0,16	0,017	0,56
Sc-Cl	-0,041	0,664	0,73
Sc-Fe	-560	11000	0,65
Sb-Ce	0,047	0,151	0,59
Sb-Fe	116	4160	0,88
Sb-Zn	3,5	14	0,67
Sb-Sc	0,17	0,14	0,50
Cr-Cl	0,039	0,022	0,58
Cr-Fe	-94	610	0,86
Cr-Cu	0,15	0,054	0,55
Cr-Zn	3,6	1,81	0,56
Cr-Sb	-0,033	0,142	0,94
Br –Cl	0,0034	0,027	0,77
Br –Cu	0,069	0,067	0,77
Br –Zn	4,7	1,87	0,56
Br –Sb	0,15	0,072	0,54
Br-Cr	1,54	0,46	0,51
Hg-Cl	-0,0097	0,051	0,65
Hg-Fe	-608	1070	0,74
Hg-Cu	0,016	0,129	0,64
Hg- Sc	0,10	0,055	0,64
Hg-Sb	0,015	0,18	0,59
Hg-Cr	0,034	1,40	0,68
Au-Sb	0,11	104	0,58
Au-Cr	1,49	601	0,50
Cd-Cl	-0,011	0,058	0,59
Cd-Cu	-0,032	0,153	0,66
Cd-Cr	0,61	1,21	0,51
Cd-Dr	-0,43	1,9	0,74

Для этих элементов, по-видимому, в формировании речного стока главную роль играют атмосферные осадки. Для остальных элементов Fe, Sm,

Sc, Th, La в составе вод, наряду с атмосферными осадками заметен вклад подстилающей поверхности. Эти элементы в значительном количестве мигрируют в составе взвеси и формируются вследствие взаимодействия атмосферных осадков с горными породами и почвами.

Таким образом, можно утверждать, что атмосферные осадки являются главными источниками формирования растворенной части тяжелых металлов в поверхностных водах аридной зоны.

В табл.4. представлены параметры уравнений регрессии (типа $y=Ax+B$) для некоторых сильно корреляционных пар химических элементов в исследуемых водах. Эти уравнения могут быть использованы для приближенного расчета и прогноза содержания некоторых токсичных элементов в речных водах республики. Точность расчет с помощью уравнений во многих случаях достаточна для расчета содержания исследуемых элементов по содержанию других компонентов.

Математическое моделирование химического состояния медь в водах рассматриваемого региона показало, что доминирующей микроэлемента является положительно заряженных гидратированный ион Cu^{2+} (табл.5).

Таблица 5.
Соотношение химических форм медь в исследуемых водах, %

Элемент	Река Каратау	Река Сангардак	Река Хужайпак
Cu^{2+}	54	60	50
$CuSO_4^0$	32	20	18
$Cu(SO_4)_2^{2-}$	14	20	32

Наряду с образованием положительно заряженной форм возможно существование незаряженных форм в виде сульфатных комплексов типа $CuSO_4$. Не исключено образование и отрицательно заряженных форм вида сульфатных комплексов $Cu(SO_4)_2^{2-}$ в речной воде, в эстуариях и речных водах (табл. 5).

Как следует из данных табл. 5, в природных водах действительно существуют взвешенные сорбционные формы, содержащие медь, которые могут быть выделены методами фильтрации и седиментации. Вероятность образования взвешенных форм элемента сорбционного характера зависит от типа вод. Например, в водах р. Каратау возможность образования взвешенных форм микроэлемента минимальна, а в р. Тупаланг максимальна. Различная доля взвешенных форм медь для проб из акватории рек Каратау, Сангардак, Хужайпак связана как с индивидуальным для использованных вод содержанием сорбционно-активной взвеси, так и с природой этой взвеси. Действительно, сорбционные эксперименты (рис. 5-8.) выделяют ионитов в качестве специфического сорбента на медь из вод р. Сангардак и ее эстуария, и ТФГ-1 - для вод р. Каратау. Кроме того, очевидно, немаловажен и тип вод, в которых образовалась взвесь, для устойчивости в эстуарии (рис.5).

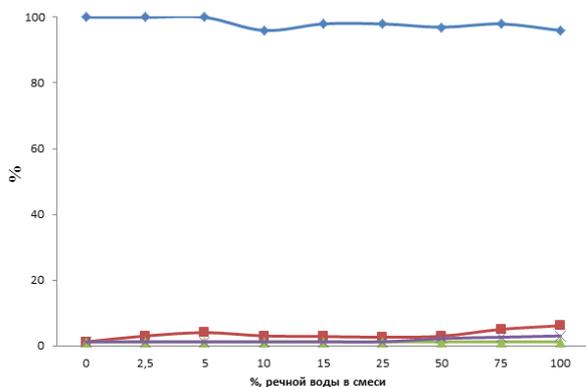


Рис. 5. Формы медь из моделей эстуария (река Сангардак- Сурхандарьи): (—◆—)- катионная, (—■—)- нейтральная и коллоидная, (—▲—)- анионная, (—×—)- взвешенная (>0,17 мкм).

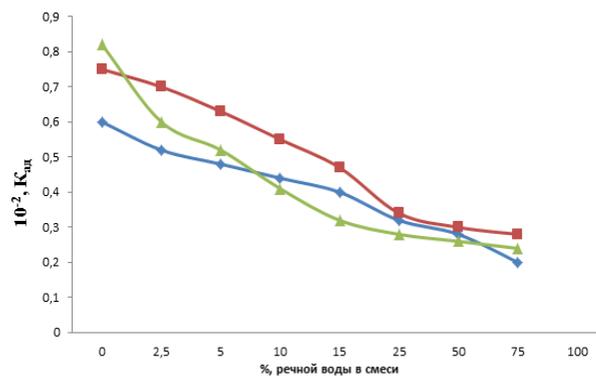


Рис. 6. Сорбция медь из моделей (река Сангардак- Сурхандарьи): (—◆—)-стекло (Л-36), (—■—)-ТФГ-1, (—▲—)-КФГ-1.

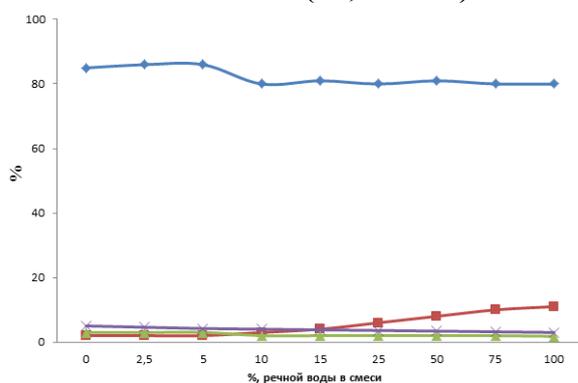


Рис. 7. Формы медь из моделей эстуария (река Сурхандарьи-Амударьи): (—◆—)- катионная, (—■—)- нейтральная и коллоидная, (—▲—)- анионная, (—×—)- взвеси (псевдоколлоидные).

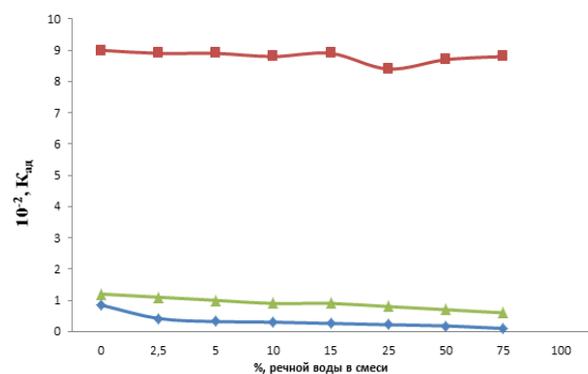


Рис. 8. Сорбция медь из моделей (река Сурхандарьи-Амударьи): (—◆—)-стекло (Л-36), (—■—)-ТФГ-1, (—▲—)-КФГ-1.

Распределение зараженных форм медь (табл.6) совпадает с прогнозом математического моделирования: основное количество (>96%) медь содержится в виде положительно зараженных форм, а доля отрицательно зараженных форм элемента не превышает 3 %.

Это соотношение мало меняется и в эстуарии. Основное изменение в эстуарии претерпевают нейтральные и коллоидные формы медь, доля которых с ростом солёности более 25 % об. речных вода увеличивается.

Экспериментальное моделирование, хотя и даёт полное представление о физико-химическом состоянии медь в природных поверхностных водах аридной зоны, но не рассматривает консервативных форм медь (т.е. генетически обусловленных форм), в которых микроэлемент связан настолько прочно, что практически не вступает в реакции медь (возможно также, что эти кинетически затруднены).

Таблица 6.

Содержание меди в исследуемых водах, %

Место отбора проб	Фильтрация > 0,17 мкм	Центрифугирование	Электродиализ		
			катионная	Нейтр. и коллоид.	Анионная
река Хужайпак	2	3,5	89	6	2
Река Сангардак (г. Денау)	1	1,9	96	2	1,5
Река Каратау (п. Узун)	3	4	89	5	3

Примерами таких форм могут быть устойчивые комплексы медь с растворенным органическим веществом немоделируемого состава, существование в виде собственного стабилизированного коллоида или взвеси, где микроэлемент включен внутри агломерата тем или иным способом в кристаллическую решетку и т.п. Поэтому прямое определение форм медь в пробах вод рек Сангардак, Каратау и Хужайпак (табл. 7.) дает картину распределения микроэлемента различными формами, несколько отличную от модельных экспериментов (табл.7.).

Таблица 7.

Формы нахождения медь в исследуемых водах

Место отбора проб	Взвесь		Электродиализ		
	> 0,85 мкм	> 0,12 мкм	катионная	Нейтрал. и коллоид.	Анионная
река Хужайпак	8	5	60	16	11
Река Сангардак (г. Денау)	6	2	59	24	9
Река Каратау (п. Узун)	19	14	38	28	< 1

Как и следовательно ожидать, увеличено содержание медь во взвеси. Распределение взвеси, содержащей исследуемый элемент, по типам вод такое же, как и в случае модельных экспериментов, однако, содержание его во взвеси значительно (в 2-6 раз) увеличено.

Наблюдаемое фракционное распределение медь полностью согласуется

с гипотезой о генетически связанном в консервативные формы микроэлемента: медь в основном включен в грубодисперсную взвесь, слабо поддающуюся выщелачиванию. Значительное, по сравнению с экспериментальным моделированием, количество микроэлемента связано в виде нейтральных и коллоидных форм. Природу этих форм нам, к сожалению, определить не удалось. В качестве рабочего предположения можно принять образование нейтральных форм медь с природными комплексообразователями, моделирование которых кинетически затруднено. В качестве примера коллоидной формы медь можно, в нашем случае, предположить образование сорбционно-инертного по отношению к микроэлементу коллоида, в котором на стадии его образования медь включен в структуру в качестве примеси, и в этой причине не мог нами моделироваться. Принятие нашего рабочего предположения объясняет наблюдаемое относительное увеличение взвеси медь в примесных водах рек Сурхандарьи, поскольку они выполняют транспортную функцию взвеси. Увеличение доли медь, включенного во взвешенную и коллоидную формы, ведет в соответствующему уменьшенную доли зараженных форм. Примечательно, что уменьшение идет именно таким образом- как по данным фотометрического анализа, так и по спектрофотометрического метода, среди растворенных форм медь преобладает катионные формы, что и свойственно данному элементу.

При сопоставлении результатов фотометрического метода анализа и методик экспериментального моделирования с использованием искусственных устанавливается удовлетворительное согласие для конкретных форм нахождения медь. По данным фотометрического анализа, некоторое количество медь в исследуемых водах мигрирует в составе взвеси тонкодисперсного коллоида, а также в виде устойчивого анионного комплекса, для которых кинетика обмена медленнее, и фотометрический метод дает, по-видимому, заниженные результаты. Нам кажется, что для моделирования состояния стабильного медь воду необходимо предварительно освобождать от грубой взвеси и коллоида.

ВЫВОДЫ

1. Для определения ионов меди(II), цинка(II), ртути(II), кадмия(II), свинца (II) и хром (III) спектрофотометрическим, фотометрическим и сорбционными методами предложены синтезированные комплексообразующих иониты: ТФГ- и КФГ-1 в качестве аналитических реагентов.

2. Предложенная схема систематического анализа позволяет впервые получить наиболее полную количественную информацию о пространственно- временном распределении, миграции, а также качестве и состоянии загрязнения динамических сред бассейн Сурхандарьи токсичных металлов и их соединениями.

3. Впервые установлены пространственно- временные вариации фазового распределения меди(II), цинка(II), ртути(II), кадмия(II), свинца (II) и хром (III) в речных бассейн Сурхандарьи.

4. Экспериментальные и теоретические данные о формах нахождения токсичных металлов в речных водах региона могут быть использованы для очистки питьевых вод от меди(II), цинка(II), ртути(II), кадмия(II), свинца (II) и хром (III).

5. Полученные результаты имеют важное экологическое значение, так как автором впервые установлены ныне существующие уровни микроэлементного состава фоновых и загрязненных природных сред аридной зоны. Можно утверждать, что эти данные будут использованы в будущем как реперные при оценке возможных сдвигов и изменений по элементному составу природных сред в процессе активного антропогенеза.

6. Таким образом, впервые систематически изучены и оценены закономерности распределения и миграции токсичных металлов в сопряженных природные воды бассейн Сурхандарьи дана оценка качества природной среды с разработкой единых высокочувствительных комплексных радио аналитических методик.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publications

I бўлим (I часть; I part)

1. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х., Кулматов Р.А., Эшкурбонов Ф.Б. Формы миграции токсичных элементов в воде р. Сурхандарьи // журнала «Universum: технические науки» № 12(69), 2019 г. С. 18-22. (02.00.00, №3);

2. Tillaev Kh.R., Turaev Kh.Kh., Kulmatov R.A., Eshkurbonov F.B. Isolation of forms toxic metals in natural waters by ion exchange method // South Asian Academic Research Journals -ISSN: 2249-7137. Vol. 10 Issue 1, January 2020 Impact Factor: SJIF 2020 = 7.13. p 31-35. (02.00.00, №6);

3. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б. Изменение фазового распределения содержания токсичных металлов в речных водах в зависимости от гидрологического режима // НамДУ хабарлари, Наманган 2020 йил №3, С. 45-49. (02.00.00, №6);

4. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х., Кулматов Р.А., Умбаров И.А. Сурхондарё сувининг кимёвий таҳлили // Научный вестник АНГУ, г. Андижан. -2020. -№ 1 (109) -с. 123-126. (02.00.00, №9);

5. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х., Кулматов Р.А., Умбаров И.А. Фотометрической анализ воды реки Сурхандарьи // Хоразм Маъмун Академияси Ахборотномаси, г. Урганч. 2020 йил №1. С.28-33. (02.00.00, №9);

II бўлим (II часть; II part)

6. Тураев Х.Х., Тиллаев Х.Р., Умбаров И.А. Сурхондарё сувининг фотометрик таҳлили // Ёш олимлар, аспирантлар, магистрантлар ва тадқиқотчиларнинг II-анъанавий илмий амалий конференциялари материаллари тўплами. - Термиз, - 2012. 103 б.

7. Тиллаев Х.Р., Умбаров И.А. Эшкурбонов Ф.Б. Сурхондарё сувининг кимёвий таҳлили // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2017. –156-157 б. - 2013. - С. 444-446

8. Тураев Х.Х., Тиллаев Х.Р., Умбаров И.А. Изменение фазового распределения содержания токсичных металлов в речных водах в зависимости от гидрологического режима // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2017. –183 б. - С. 450-452.

9. Тураев Х.Х., Тиллаев Х.Р. Применение термодинамических методов изучения форм нахождения токсичные металлы в исследуемых водных объектах // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2017. –204 б. - С. 453-455.

10. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х., Умбаров И.А. Метод изучения форм нахождения тяжелых металлов в природных водах // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2017. –208 б. - С. 457-459

11. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х., Умбаров И.А. Закономерности распределения и миграции тяжелых металлов в природных водах // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2017. –114 б. - С. 460-462.
12. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкараев С.Ч., Кенжаев Д.Р., Тиллаев Х.Р. Исследование сорбции платиновых металлов с ионообменным сорбентом. // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. -2013. - С. 120.
13. Тиллаев Х.Р., Джалилов А.Т., Тураев Х.Х., Қосимов Ш.А., Иззатиллаев Н.А. Содержание и фазовое распределение микроэлементов в речных водах // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2014. –243-244 б.
14. Тураев Х.Х., Тиллаев Х.Р. Корреляционные связи между парами элементов в исследуемых водах // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2014. –245-246 б.
15. Тиллаев Х.Р., Тураев Х.Х. Физико-химическое состояние ртути в природных водах // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV- Республика илмий-амалий анжумани II қисм Термиз-2014. –247-248 б.
16. Тураев Х.Х., Тиллаев Х.Р. Физико-химическое состояние цинка и кадмия в природных водах // Ёш олимлар ва талабаларнинг «XXI АСР – ИНТЕЛЛЕКТУАЛ АВЛОД АСРИ» шиори остида ўтказилаётган республика илмий-амалий конференцияси. - Бухоро. – 2014. - 84-86 б.