САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.K.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЖЎРАЕВ ИЛХОМ ИКРОМОВИЧ

КУМУШ ВА МИС ИОНЛАРИНИ ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР БИЛАН АНИКЛАШ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИКИШ

02.00.02 -Аналитик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

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

Жўраев Илхом Икромович
Кумуш ва мис ионларини иммобилланган органик реагентлар билан аниклаш
усулларини ишлаб чикиш
Жураев Илхом Икромович
Разработка методик определения ионов меди и серебра иммобилизованными органическими реагентами
Juraev Ilhom Ikromovich
Development of methods for determination of copper and silver ions by
immobilized organic reagents
Эълон килинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.K.02.05 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

ЖЎРАЕВ ИЛХОМ ИКРОМОВИЧ

КУМУШ ВА МИС ИОНЛАРИНИ ИММОБИЛЛАНГАН ОРГАНИК РЕАГЕНТЛАР БИЛАН АНИКЛАШ УСУЛЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИКИШ

02.00.02 -Аналитик кимё

КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2018.2.PhD/K109 рақам билан руйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз(резюме)) Илмий кенгаш веб-сахифада www.samdu.uz манзилига хамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) манзилига жойлаштирилган.

www.ziyonet.uz) манзилига жоилаштиј	рилган.
Илмий рахбар:	Сманова Зулайхо Асаналиевна, кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Абдурахманов Эргашбой, кимё фанлари доктори, профессор
	Фатхуллаева Муяссар, кимё фанлари номзоди, доцент
Етакчи ташкилот:	Умумий ва ноорганик кимё институти
рақамли Илмий кенгашнинг ""_ Манзил: 140104, Самарқанд ш., Универ	д давлат университети хузуридаги PhD.28.02.2018.K.02.052019 йил соат "" даги мажлисида бўлиб ўтади. эситет хиёбони, 15-уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305 хона. 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).
санишиш мумкин (рақами била	д давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида н рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарканд ш., есурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51)
Диссертация автореферати 2019 г (2019 йил « » даги	йил «» куни тарқатилган. - рақамли реестр баённомаси)

А.М.Насимов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, т.ф.д., профессор

Х.Т.Тробов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.н., доцент

Э.Абдурахманов

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда ишлаб чикариш сохаларининг жадаллашуви ва илм-фаннинг ривожланиши, ишлаб чиқаришда янги техноген жараёнларни амалиётга татбиқ этилиши атрофмухитга антропоген таъсир кўрсатмокда. Аниклашнинг мавжуд бўлган усуллари атроф-мухитда тарқалган оғир металларни ажратиш, концентрлаш ва аниклашда кўп вакт сарфлашни талаб этади. Шунинг учун хам бугунги сорбцион-фотометрик анализнинг «гибрид» кунда такомиллаштириш, тезкор ва самарали шу билан бирга металл ионларини мақсадли синтез қилинган реагентлардан фойдаланиб юқори самарадорликка эришиш мухим ахамият касб этади.

Жахонда экологик хавфсиз аналитик реагентларни максадли синтез қилиш ва улар ёрдамида оғир металларни аниқлаш услубиятларини ишлаб чиқаришни ривожлантириш борасида кенг қамровли изланишлар олиб борилмокда. Бу борада толасимон ўтувчиларга органик реагентларни аналитик фаол гурухларни бу жараёнда иштирок этиш иммобиллаш, комплекс хосил бўлишида функционал механизмини аниклаш, гуруҳларни танлаш, иммобиллаш, мақбуллаш янги усуллар яратиш ва муаммолардан хисобланади. Атроф-мухитнинг долзарб объектларидаги мис, кумуш ва бошка ионларни аниклашда аналитик реагентларни максадли синтези асосида анализнинг замонавий услубиятларини ишлаб селективлик, такрорланувчанлик сезгирликни оширишга имкон беради.

Республикамизда сорбцион-спектроскопик усулларни яратишга бўлган зарурат, атроф-мухит объектларининг ифлосланиш кўрсатгичининг ошиши металларнинг мониторингини олиб боришга қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича йилларга мўлжалланган Харакатлар стратегиясида технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, махаллий хом ашё ресурсларини чукур қайта ишлаш асосида юқори қушимча қийматли тайёр махсулот ишлаб чикаришни жадал ривожлантиришга каратилган сифат жихатидан янги боскичга ўтказиш оркали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш»¹ мухим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, материалларнинг сифатини ва тозалик даражасини назорат килиш, табиат объектларининг мониторингини олиб бориш учун берилган аналитик тавсифларга эга бўлган органик реагентларни махаллий хом ашё асосида олинган толасимон ташувчиларга мақсадли синтез қилиш ва иммобиллашдан иборат. Шунинг учун хам иммобилланган органик реагентлар ва улар ёрдамида металларни аниклашда кўлланилиши мухим ахамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги Республикасини ПК-4947-сон «2017-2021 йилларда **У**збекистон бешта йўналиши ривожлантиришнинг устувор бўйича харакатлар

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегияси тўгрисида»ги Фармони.

стратегияси тўғрисидаги» Фармони, 2017 йил 14 мартдаги ПҚ -2831 сон «Иқтисодиётнинг базавий тармоқларида лойиха ишлари самарадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорларида ва 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора тадбирлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларга боғликлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофик бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда мис ва кумуш билан ионларини оптик усуллар жумладан, фотометрик спектрофотометрик аниклаш усуллари мавжуд бўлиб, бу усуллар билан олинган натижаларда кўп ионларнинг халакит бериши, аниклиги ва сезгирлигини пастлиги кузатилди. Саноатда кимёвий тоза моддаларнинг ишлатилиши, мис ионини аниклашнинг сезгир ва танлаб таъсир этувчанлиги юқори бўлган усулларга талаб ошмоқда ва бу жуда мухим масалалардан бири бўлиб келмокда. Адабиётларда жуда кўп олимлар ушбу масаланинг ечими сифатида иммобилланган органик реагентлардан фойдаланишни таклиф қилган. Мис (II) ва кумуш (I) ионларини иммобилланган органик азореагентлар билан комплекс хосил бўлиш реакцияси деярли ўрганилмаган, илмий ва техник адабиётларда эса ушбу мавзу бўйича маълумотлар етарлича эмас. Шунинг учун янги, замон талабларига жавоб берадиган усулларни ишлаб чикиш зарур. Иммобилланган органик реагентлардан фойдаланишга асосланган, янги ёндашувлардан бири бўлган қаттиқ фазали-спектроскопик усуллар сезгирлик ва ишончлиликка қўйиладиган талабларга жавоб беради. Бу йўналишда жуда кўп олимлар (Saxena R., Moamed E., Kumar M., Lemos V.А., Брыкина Г.Д., Гавриленко Н.А., Лосев В.Н., Золотов Ю.А., Амелин В.Г. томонидан ташувчи қатлам сифатида турли силикагеллар, ва бошкалар) полиэтилен табиий цеолитлар, плёнкалар, целлюлоза поликапроамидли гель мембраналар, модификацияланган кремнеземлардан фойдаланадиган спектроскопик ва флуоресцент усуллар ишлаб чикилган. Нодир, нодир ep оғир металларни грануласимон ионитларидан фойдаланиб, сорбцион-спектроскопик усуллари Ю.А.Золотов, С.Б.Саввин, Г.М.Мясоедова ва бошкалар томонидан ишлаб чикилган.

Ўзбекистонда оғир металларни аниқлашда кимёвий сенсор ва тестбилан усулларни ишлаб А.М.Геворгян, А.М.Насимов, чикиш Э. Абдурахманов, Р.Х.Джиянбаева, Б.Д.Кабулов, И.П.Шестерова, Н.Т.Турабов, 3.А.Смановалар шуғулланган. Экстракцион усуллардан фарклирок қаттиқ фазали спектроскопияда захарли эритувчилар талаб этилмайди ва анализнинг экологик хавфсизлигини таъминлайди. Мис ва кумушни аниклашнинг замонавий ва такомиллашган усулларини ишлаб

чиқиш, ҳозирги замон талабларига жавоб берадиган экспресс, сезгир, танлаб таъсир этувчанлиги юқори усулларни яратиш каби тадқиқотлар бугунги кунда ҳам давом эттирилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий-тадкикот ишлари билан боғликлиги. Диссертация тадкикоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадкикот ишлари режасининг Ф-22-7 «Селектив органик реагентлар синтези» (2012-2016 йй), А-12-53 «Атроф мухит объектларида экотоксикантларни фотометрик ва сорбцион-фотометрик аниклаш усулларини ишлаб чикишда полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар» (2016-2017 йй), АХ-Ф7-004 «Сорбцион-спектроскопик усул билан мис ва кумуш ионларини аниклаш» (2016-2017 йй) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойихалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади органик азореагентларнинг толали материалларга иммобилланиши орқали мис ва кумуш ионларини аниқлашда юқори танлаб таъсир этувчан, сезгир сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

янги органик азореагентлардан 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-фенилендиамин ва 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-аминофенолларнинг мақсадли йўналтирилган синтезини бажариш;

аналитик хусусиятлари сақланган холда органик реагентларнинг иммобилланишини мақбул шароитини танлаш ҳамда мис ва кумуш ионлари билан иммобилланган органик реагентларни рангли комплекс ҳосил ҳилиш механизмини аниҳлаш;

иммобилланган 4-(6-метил-2-пиридилазо)-5-метилрезорцин, 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-фенилендиамин, 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-аминофенол, 2-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол реагентларнинг таркиби ва тузилишини аниклаш, ҳамда уларнинг аналитик хусусиятлари орасидаги боғликликни квант-кимёвий ва спектроскопик усуллар ёрдамида аниклаш;

мис ва кумуш ионларини иммобилланган органик реагентлар асосида сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чикиш хамда ишлаб чикилган усулни турли хил табиатли модел бинар, учламчи ва янада мураккаб аралашмалар, табиий ва чикинди сувларнинг стандарт намуналари, саноат материаллари ва бошка анализларда кўллаш.

Тадкикотнинг объекти сифатида атроф-мухит объектлари, саноатда ишлаб чикариладиган материаллар, табиий ва чикинди сувларни стандарт намуналари, котишмалар ва бошкалари олинган.

Тадкикотнинг предмети — турли атроф-мухит объектларини ифлослантирувчи экотоксикант хисобланган мис ва кумуш ионлари, уларнинг бирикмалари танланган.

Тадқиқотнинг усуллари. Оптик (сорбцион-спектроскопик, нур қайтариш спектроскопия усули, атом-абсорбцион); электрокимёвий ва математик статистика усуллари, элемент анализ, ИҚ-спектроскопик ва квант-кимёвий хисоблашлардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор мис ва кумуш ионларини аниқлаш учун янги органик азореагентлар синтез қилинган;

махаллий хом ашё асосида ишлаб чикилган полиакрилонитрил толасига органик азореагентларнинг иммобилланиш механизми ва макбул шароитлари топилган;

органик бирикмаларнинг иммобилланишлари функционал ва аналитик фаол гурухларнинг тузилишига боғлиқ бўлган холда, аналитик тавсифлари аникланган;

мис ва кумуш ионларини иммобилланган азореагентлар билан ҳосил ҳилган комплексларининг маҳбул шароитлари ва механизми аниҳланган;

мис ва кумуш ионларини аниклаш учун иммобилланган реагентлардан фойдаланиб, сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чикилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси қуйидагилардан иборат:

иммобилланган органик реагентлар ёрдамида мис ва кумушни аниқлашга асосланган экспресс, селектив ва сезгир сорбцион-спектроскопик усуллар ишлаб чиқилган;

атроф-муҳит объектларида мис ва кумушни аниқлашнинг сорбцион услублари ишлаб чиқилган, метрологик ва аналитик тавсифлари аниқланган;

полиакрилонитрил асосида мис ва кумуш ионлари учун сенсорнинг сезгир қатлами тайёрланган хамда сорбцион-спектроскопик усуллари ёрдамида турли атроф-муҳит объектларида (табиий, оқова, ичимлик сувлар, тупроқ ва б.) ушбу ионлар аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги умумқабул қилинган мезонлар асосида ўтказилган, қиёсий тахлил билан асосланган ва кўшимчалар қўшиш, «киритилди-топилди» усуллари, ҳамда стандарт намуналар ва қотишма намуналари билан таққосланган. Олинган натижалар математик статистика усулларда қайта ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий ахамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти толали материаллар таркибига органик реагентларни иммобиллаш ва улар асосида мис (II) ва кумуш (I) ионларининг танлаб таъсир этувчанлигини ошириш учун электроманфий ва электронодонор ўриндошларга эга бўлган функционал гуруҳларни таркибига киритиш амалга оширилди ва бу таҳлил натижалари ташқи омиллар таъсирини камайтирди ҳамда танлаб таъсир этувчанликни ошиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти атроф-муҳит объектларида мис ва кумуш ионларининг микромиқдорларини аниқлашнинг метрологик ва аналитик тавсифлари яҳшиланган сорбцион-фотометрик усуллари ишлаб чиқилганлигидан, иммобилланган органик реагентларни турли атроф-муҳит объектлари (табиий, оқова, ичимлик сувлар, тупроқ ва бошқа) анализида қўлланилгани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Сорбцион-фотометрик усули ёрдамида мис ва кумуш ионларининг кичик микдорларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Cu(II) ва Ag(I) ионларининг иммобилланган органик реагентлар ёрдамида сувли мухитларда сорбцион-фотометрик аниклаш усули «Навоий кон-металлургия комбинати» ДКда амалиётга жорий этилган («Навоий кон-металлургия комбинати» ДКнинг 2018 йил 3 август 02-02-03/9852-сон маълумотномаси). Натижада мис ва кумуш ионларни аниклаш сезгирлигини 1-2 тартибга (аниклашда хато < 10%) ошириш имконини берган;

мис ионларини ажратиб олиш усули «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖ га амалиётга жорий этилган («Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг 2018 йил 29 июндаги ВБ-20/20054-сон маълумотномаси). Натижада чиқинди сувлар таркибидан оғир металл ионларининг концентрацияси 2,5 марта камайиш имконини берган.

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

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон Республикаси олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрларида 5 та, жумладан 1 та мақола республикада 4 та илмий мақола халқаро журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 111 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари хамда объект ва предметлари тавсифланган, **Ў**збекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқикотнинг ва амалий натижалари баён килинган, натижаларнинг назарий ва амалий ахамияти очиб берилган, тадкикот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

«Спектроскопик Диссертациянинг тадкикотларни ўтказишда адабиётлар тахлили» деб номланган биринчи бобида мавжуд маълумотлар кумуш ва мис металларни фотометрик ва спектрофотометрик усуллар бўйича аниқлаш ҳақидаги нашр қилинган ишлар таҳлили амалга оширилган, ҳамда реагентларни иммобиллаш усуллари, уларни сорбцион-спектроскопик ва оптик усулларда, кимёвий сенсорларда қўлланилиши визуал-тест келтирилган. Оғир захарли металларни турли объектларда иммобилланган реагентлар ёрдамида аниклаш натижалари тизимлаштирилган. Органик реагентларни толали сорбентларда мис ва кумуш металларни аниклаш учун иммобиллаш етарлича ўрганилмаганлиги таъкидланган. Бу эса тадқиқот объектини белгилаб беришга ёрдам берди.

Диссертациянинг «Азореагентларни ва уларни металл билан комплексларини спектроскопик тадкикотлар ўтказишда ишлатилган асбоб-ускуналар ва материаллар» деб номланган иккинчи бобида материаллар, асбоблар ва тадкикот ўтказиш усуллари, ишлатиладиган реактивларни тозалаш усуллари, уларнинг тозалик даражаси, стандарт ва ишчи эритмаларини тайёрлаш усуллари, уларни саклаш муддатлари, идишларни тозалаш, намунани танлаб олиш ва уни тайёрлаш усуллари келтирилган. Синтез килинган органик реагентларни структуравий формуласи 1- жадвалда келтирилган ва улар ёрдамида металл ионларини аниклаш учун анализда синаб кўрилган.

1-Жадвал Азореагентларнинг тузилиш формулалари ва номлари

H_3 C N	4-(6-CH ₃ -2-пиридилазо)-5- CH ₃ -резорцин - 6-CH ₃ -ПАР (ПАР)
H_3C N	4-(6-СН ₃ -2-пиридилазо)-м- аминофенол - -6-СН ₃ -ПААФ (ПААФ)
H_3 C H_2 N	4-(6-СН ₃ -2-пиридилазо)-м- фенилендиамин - 6-СН ₃ - ПАФДА (ПАФДА)
H_3 C \longrightarrow N \longrightarrow \longrightarrow N \longrightarrow \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow N \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow	2-(5-метил-2-пиридилазо)-5- диэтиламинофенол (ПАДЭАФ)

Ушбу бобда сорбцион-спектроскопик усулларни асбоб-ускуналарда кўлланиладиган материаллар, уларнинг ўрнатилиши ва мохияти келтирилган. Ундан ташқари олинган экспериментал тажриба материалларининг математик ишланмаларини дунё адабиётларида келтирилган маълум асосий усуллари, аниқланаётган металл ионлари микдорини куйи чегарасини топиш, ишлаб чикилаёттан усулларнинг сифат бахосини тавсифловчи сезгирлиги келтирилган.

Иккинчи бобда органик реагентни ташувчига иммобиллаш мумкин бўлган микдори "юклама" сини аниклаш методикаси келтирилган. «Юклама» деб максимал бўлган реагентларни ташувчининг маълум массасига иммобиллаш мумкин бўлган микдорига айтилади. Уни спектрофотометрик

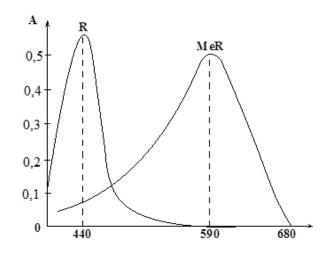
усули билан эритмада реагентнинг қолган миқдоридан аниқланди. Органик реагентларни иммобиллашнинг оптимал шароитлари ва ташувчини «юклама» си 2-жадвалда келтирилган.

2-Жадвал Органик реагентларни иммобиллашнинг оптимал шароитлари (m_H =0,2 гр.)

Реагент	Ташувчи	рН	Буфер аралашмани нг хажми, мл	Ташувчини «юклама»си, мкг/гр	Вақт, мин.
ПАФДА	CMA-1	4,0-7,0	3,00	657,44	10
ПАР	CMA-1	3,5-6,5	4,00	636,00	8
ПААФ	CMA-1	3,0-7,0	2,00	530,64	5
ПААФ	CMA-2	3,5-7,5	2,00	295,71	5
Висмутол	CMA-1	4,0-7,0	2,00	39,55	6

Жадвалдан кўриниб турибдики ПААФ, ПАР ва ПАФДА реагентларини СМА-1 толасига иммобиллаш орқали мис ва кумуш ионларини аниқлаш имкони яратилди.

Диссертациянинг «Азореагентларнинг ноорганик анализда қўлланилиши хоссалари» деб номланган учинчи бобида азореагентларнинг оптик ва физик-кимевий тавсифлари хамда мис ва кумуш ионлари билан хосил қилган комплексларини натижалари келтирилган. Синтез қилинган реагентларни турли ФАГ ва ААГлар таъсири ўрганилиб қуйидаги хулоса қилинган: асосий иш ФАГ лар сонининг кўпайишида эмас, балки реагент структурасининг ўзгаришида нихояланади, бу ўз навбатида нафтолли ядро холатида ўринбосарнинг мавжудлиги билан боғлиқдир. Олиб борилган изланишлар шуни кўрсатдики, –NH₂ гурухнинг киритилиши (резорциндан м-аминофенол орқали м-фенилендиаминга ўтиши) баъзи синтез килинган реагентларнинг танлаб таъсир этувчанлиги ва сезгирлигини мис ва кумушга нисбатан оширишга (6-СН₃-ПАФ, 6-СН₃-ПАФДА) олиб келади.



1-Расм Иммобилланган реагентларни нур қайтариш спектрини тўлкин узунлигига боғликлик графиги (C_R =0,2M, λ_R =440нм, pH=5-6, m $_{\text{сорб.}}$ =0,2000г, V=10мл, t=6 дақиқа)

рН нинг таъсири ўрганилганда мисни кенг сохада рН 3.0 - 7.7 да 96 - 97% аниклаш имконияти мавжуд.

Реагентларнинг нур ютиш спектрларини тахлили натижасида нур ютиш максимумини батохром силжиши кузатилган ва бу силжиши реагентли хар хил мухитда турли диссоциаланиши боғлиқлиги билан тушунтириш мумкин. Нейтрал ва кучсиз ишкорий мухитда ион холатдаги реагентларни реакцион қобилияти юқори. Шунинг учун 6-СН3-ПАР ва 6-СН3-ПААФ кўпчилик металлар билан рангли комплексларни хосил килади. Битта -ОН гурухга ўзгартириш деярли сифат жихатдан амино гидроксил ўзгаришларга олиб келмайди, лекин иккала гуруҳларни аминогурухга алмаштириш натижасида танлаб таъсир этувчанлигини кескин оширади ва реакцияга кирувчи ионлар сонини камайтиради бу эса сезгирлиги ошишига олиб келади (6-СН3-ПААФ дан 6-СН3-ПАФДАга ўтиши). 6-СН3-ПААФ реагенти 10 тадан ортик металл ионлари билан реакцияга киришса, 6-СН₃-ПАФДА эса 5 тадан ошмайди (Cu, Co, Zn, Cr, Pd). Мис ва кумуш ионларини аниқлаш учун реакцияни кислотали ва кучсиз кислотали мухитда олиб бориш керак, чунки бошқа мухитларда қайтмас жараёнлар содир бўлади ва натижада керакли аналитик сигнални олиш имконияти булмайди.

Квант-кимёвий усуллар билан реагентларнинг электрон спектр чизикларида максимумлари хисобланган. Ушбу усуллардан фойдаланиб, реагентларнинг кислота мухитли эритмасида протонланиши натижасида аминогурухдаги азотга протон якинлашиб, таксимланмаган электрон жуфтини электростатик тортишув хисобига асосий занжирдан чикаради деб тахмин килинган.

Иммобилланиш учун танлаб олинган органик реагентлар пиридилазобирикмалар ҳосилалари таркибида бир нечта потенциал марказлар мавжуд бўлиб металл ионларига мойиллиги юқори ҳисобланган азот ва кислород атомлари бўлган рақобатбардошли координацияланиши аникланган.

Квант кимёвий хисоблашлар яримэмпирик квант-кимёвий MNDO, PM3, ва AM1 усуллар ёрдамида реагентлар молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг таксимланиш табиатини хисоблаш усуллари асосида энг фаол реакцион кобилиятга эга донор марказни аниклаш учун хисоблашлар ўтказилди (жадвал 3).

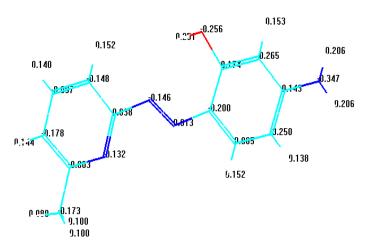
Кўпгина изланишлар натижасида MNDO, AM1 ва PM3 усулларининг камчиликлари аниқланди. Масалан, нитро ва аминогурухларининг атом зарядларини хисоблашда AM1 ва PM3 усуллари камчиликларга эга эканлиги, яна шунингдек металл комплексларини мукобиллаш жараёнида PM7 усули натижаларидан анча фарк киладиган маълумотлар олинган (мисол сифатида ПААФ реагенти молекуласида донор атомларни эффектив зарядлари келтирилган).

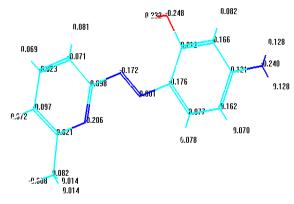
3-Жадвал ПААФ реагенти молекуласида донор атомларнинг эффектив заряд миклорлари

	AM1	MNDO	PM3
$\delta_{ m q} { m O}^1$	-0,256	-0,248	-0,254
$\delta_{ m q} N^1_{ m (NH2)}$	-0,347	-0,240	-0,083
$\delta_q N^2_{(Py)}$	-0,132	-0,206	-0,048
$\delta_q N^3 (N^1 = N)$	-0,146	-0,172	-0,116
$\delta_{\mathbf{q}} \mathbf{N}^{4}_{(N=N^2)}$	0,013	0,013	0,090
Энергия ўрт.	-1907.3 (kкal/mol)	-1912.1 (kкal/mol)	-1898.4 (kкal/mol)

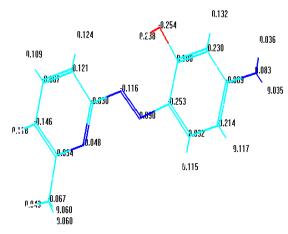
Электрон зичликларининг тақсимланиш табиатини ва диссоциланиш константаси яримэмпирик квант-кимёвий MNDO, PM3 ва AM1 усуллар ёрдамида ҳисоблашлар ҳамда экспериментал ўлчаш асосида иккита асосий электрон зичлик тўпланадиган атомлар бу реагентни функционал актив гуруҳ ҳисобланган азогуруҳи ва аналитик актив гуруҳ ҳисобланган аминогуруҳга тегишли эканлиги аниқланди (расм 2).

Аминогуруҳга тегишли электрон зичликка эга бўлган атомга полимер ташувчидаги ионланган шаклга ўтказилган ташувчи билан ион боғ ҳосил қилади. Азогуруҳ орқали комплекс ҳосил бўлиши электрон спектроскопия усули билан ҳам ўз исботини топган. Эритмада ва иммобилланган толада бир хил соҳада спектри максимумлари кузатилиши бир хил ФАГ орқали комплекс ҳосил бўлишидан далолат беради. Баъзи реагентларни металл иони билан комплекс ҳосил бўлиши батоҳром силжиган бўлади, реагентни ўзига қараганда 10-25 нм. Буни толада комплекс ҳеч қандай тебранма ёки айланма ҳаракат қилолмаслиги, фазовий қийинчиликлар сабабли қаттиқ бўлиши билан тушунтириш мумкин.





MNDO



PM₃

2-Расм Яримэмпирик квант-кимёвий MNDO, PM3, PM7 ва AM1 усуллар ёрдамида реагентлар молекуласидаги донор атомларнинг эффектив зарядлари ва электрон зичликларининг таксимланиши.

Хисобланган ва экспериментал олинган диссоцияланиш константа натижалари асосида, ундан ташқари яримэмпирик усуллар АМ1, РМ3 ва МNDO билан ҳисобланган электрон зичлиги бўйича хулоса қилинди, реагентларда иккита энг кўп электрон зичлиги тўпланган жойлар бу ААГ ҳисобланган аминогурух ва ФАГ бўлган азогурухлар. Аминогурух орқали полимерли ташувчига иммобилланиши ва бензол ҳалқадаги азот ва азогурух орқали комплекс ҳосил булиши тахмин қилинди. Бу тахминлар электрон спектроскопия ёрдамида исботини топди, чунки эритмада ҳам толада ҳам бир хил механизм бўйича комплекс ҳосил бўлиш тўлқин узунлиги бир-бирига яқин бўлган соҳада нурни ютади ва қайтаради. Нур ютиш спектрларининг баъзилари толада 10-25 нм эритмада олинган нур ютилиш спектрларига қараганда батохром силжиган.

MNDO, AM1, PM3 ва PM7 усуллари билан хисоблашдан олинган электрон зарядлар кийматларини таккослаш барча хисобланган молекулалардаги манфий заряднинг энг юкори кийматига эга бўлган донор атомлар координацияга учраши мумкин деб хулоса килинди. Ушбу усуллар ёрдамида хисоблашлар ва экспериментал ўлчаш асосида иккита асосий электрон зичлик тўпланган атомлари бу реагентни функционал аналитик

гурух хисобланган азогурухи ва аналитик актив гурух хисобланган аминогурухга тегишли эканлиги аникланди.

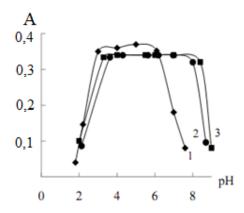
Синтез қилинган реагентларни ва уларни металл ионлари билан ҳосил қилган комплексларини структуравий тузилишини ўрганиш учун электрон ва ИҚ-спектроскопия таҳлили ўтказилган.

6-С H_3 -ПАР ИК спектрида 3000-3600 см $^{-1}$ сохасида кенг интенсив чизиғи пайдо бўлиши ассоциацияланган –ОН гурухни валент тебранишига тегишлилиги аниқланди. Ундан ташқари 1100см⁻¹ сохадаги интенсив чизиқ тебранишига гидроксилининг деформацион таалуклилиги кўрсатилган. Реагентларни молекуласидаги 1500, 1600 см-1 сохадаги бир чизиклар –С=С-, -C=N-, -N=Nгурухларга тегишли тебранишлар. 6-СН3-ПААФ билан 6-CH₃-∏AP ИК-спектрларини солиштириш натижасида иккита интенсив чизикларни пайдо булиши -ОН ва бирламчи –NH₂ гурухларга тегишлилиги исботланган. Ушбу сохада 6-СH₃-ПААФ дан чизикларнинг шакли ўзгариши бирламчи –NH₂ гурухнинг пайдо бўлиши билан тушунтириш мумкин. Қолган 1500, 1610 см-1 сохадаги чизиклар 6-СН₃-ПАР реагентникига ўхшаш бўлган.

6-СН₃-ПАФДА нинг ИҚ-спектрида 3000-3600 см⁻¹ соҳасида битта кенг интенсив чизикнинг ўрнига 3200, 3330, 3380, 3490 см⁻¹ бўлинган чизикларни пайдо бўлиши бирламчи $-NH_2$ гурухларни симметрик ва ассиметрик валент тебранишларига мансуб.

Органик реагентларнинг ИҚ-спектрларида бизни қизиқтирган ФАГ ва ААГ тегишли тебранишлар фрагментлари (-N=N-; =C=O) ИҚ- спектрларида ҳам мавжуд. Комплексларни реагентларга қараганда ютилиш спектридаги фарқи реагентларининг ФАГ тегишлилиги (-OH, -N=N-, -NH₂) ва 26-33 см⁻¹ батохром силжиши кузатилган. Толага иммобилланишда реагентларни спектрларидаги фарқи ААГ (сульфо, карбоксил, метил, амин гуруҳлар) тегишлилиги ва 30-45см⁻¹ батоҳром силжиши аниқланган.

Ўрганилган органик реагентлар кучсиз кислоталар бўлгани учун металл ионини тўлик комплекс хосил бўлишда энг асосий тавсифларидан бири бу рН хисобланади. Оптимал рН интервал 1 дан 12 оралиғида ўрганилди (расм 3).



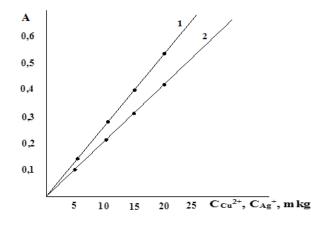
3-Расм. Иммобилланган реагент-ларнинг (1), (2), (3) ранг интен-сивлиги ва ажратиб олиш дара-жасини эритма рН га боғлиқлик графиги ($C_{pearent}$ =0,2M, λ_R =440 нм, рH=5-6, m_{cop6} .=0,2000г, V=10 мл,t =6 дақиқа)

Аналитик сигналга асосан реагентнинг табиати, вақт, мухит, таъсир қилади ва уларни оптималлаштириш натижасида сорбцион-спектроскопик усулнинг сезгирлиги ва танлаб таъсир этувчанлигини ошириш ҳамда бегона ҳалақит берувчи ионларнинг таъсирини йўқотиш мумкин.

Иммобилланган реагентлар билан металл ионларини комплекс хосил қилиши эритмага нисбатан солиштириш мақсадида ва истиқболли реагент тавсия этиш учун аниқликка бегона ионларнинг таъсирини ўрганиш ва уларни халақит қилишини бартараф этиш учун кўп экспериментлар ўтказилди. Мис ионини аниқлашда танлаб таъсир этувчанлиги 6-метил-ПАР дан 6-метил-ПАФДА га қараб ошиши кузатилди. Фотометрик усулга қараганда сорбцион-фотометрик усулда танлаб таъсир этувчанлиги юқори ва эритмадаги реакциялар билан аналогияси кузатилади. Спектрофотометрик усулда мис аниқланганда Be^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Rb^{2+} , Co^{2+} ионлар халақит бериши исботланган, иммобилланган реагент 6-метил-ПААФ фойдаланганда фақат кобальт, палладий ва рух халақит бериши аниқланган.

Кумуш ионини эритмада аниқлашда кўп ионлар халақит беради, иммобилланган ҳолатида эса фақат темир, кобальт, никел, рух халақит беради. Темир ва бошқа осон гидролизга учрайдиган ионларнинг халақит беришини бартараф этиш учун натрийни фториди ёки тартрати қўшилади. 6-СН₃-ПАФДА дан фойдаланганда сезгирлиги ва танлаб таъсир этиши ошиши биринчидан —ОН нинг ўрнига —NH₂ гуруҳ билан алмашиниши ва реакциянинг кислотали муҳитда ўтказилиши сабаб бўлиши мумкин.

Иммобилланган реагентлар билан мис (II) ва кумуш(I) ионини аниқлашнинг градуировкали графиги танланган оптимал шароитларида тузилди ва олинган натижалар қуйидаги расмда келтирилди (расм 4).



4-Расм. (1)-Мис ва (2)-кумуш ионларини аниклаш учун даражалаш графиги

Аналитик сигнални қайта такрорланувчанлигини ўрганиш учун иммобилланган реагентларни ва ташувчиларни неча марта ишлатиш мумкинлиги текширилди. Иммобилланган ташувчилар қўллаш имкониятлари сорбция ва десорбция жараёнида ўрганилди. Жадвалдан кўриниб турибди циклларни такрорланувчанлиги қониқарли.

4-Жадвал Сорбция ва десорбция жараёнида аналитик сигнални

такрорланувчанлиги										
Циклнинг	ИМ- ПАФДА	ИМ-ПАР	ИМ-ПААФ							
такрорланиши	A	A	A							
1	0,269	0,428	0,328							
2	0,268	0,428	0,328							
3	0,269	0,428	0,329							
5	0,270	0,429	0,327							
8	0,272	0,400	0,325							
9	0,268	0,402	0,320							
10	0,270	0,418	0,320							

Жадвалдан кўриниб турибдики, аналитик сигнал сорбция-десорбция жараёнини бир неча марта ўтказилганда ҳам қайта такрорланувчан натижалар олинган. Аналитик сигнал сифатида реагентни регенерациядан олдин ва кейинги нур ютилиш спекрларини фарқи олинган (ΔA), полимерли сорбент сифатида СМА-1 ва СМА-2 толалари ишлатилган. Регенерациядан сўнг ИМ-ПАФДА 10-мартагача ва ИМ-ПАР, ИМ ПААФ ларни 6-8 мартагача ишлатиш мумкин.

Статик ва динамик шароитларда металл ионларини турли хажм ва табиатли эритмалардан аниклаш мумкинлиги тажриба оркали топилди (3.14.-3.15 жадваллар). Жадваллардан кўриниб турибдики, металл ионларини турли хажмлардан аниклаганда олинган аналитик сигналлар етарли даражада ишончли ва аник. Олинган натижалар асосида хулоса килиш мумкинки, металл ионларини турли хажмлардан концентрлаш мумкин ва унинг концентрлаш коэффициенти 90 % дан катта бўлади. Иммобилланган органик реагентларни металл ионлари билан баъзи аналитик параметрлари ва метрологик тавсифлари эритмаларига нисбатан солиштирилган. Олинган комплекс хосил бўлишини эритмага нисбатан натижалар сорбентларда баъзи хусусиятларини яхшилангани кузатилди. Қаттиқ фазада нур ютиш спектрларини (нур қайтариш спектри) олиш учун иммобилланган реагент ва металл ионларини моллар нисбати 1:1 аникланган ва улар изомоляр сериялар, Асмус усуллари билан исботланган.

Мис ва кумуш ионларини индивидуал эритмаларида аниқлаш учун "киритилди-топилди", усули билан олинган натижалар киритилган натижаларга мос келди, нисбий стандарт четланиш 0,33 дан ошмади. Бу натижалар ишлаб чиқилган усулни аниқлиги, тўғрилиги ва такрорланувчанлигидан далолат беради.

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

Диссертациянинг «Мис ва кумуш ионларини иммобилланган органик пиридилазо бирикмалар ёрдамида аналитик қўлланилиши»

деб номланган тўртинчи бобида мис ва кумуш ионларини ишлаб чиқилган ва таклиф қилинаётган сорбцион-фотометрик усулларини турли модел аралашмалар ва реал объектларга қўлланилиш натижалари келтирилган.

5-Жадвал

Иммобилланган реагентларнинг аналитик параметрлари

				<u> </u>
			Реагентнинг	Толадаги
Система	λ	pН	концентрацияси,	реагентнинг микдори,
			мкг/мл (М)	мкг/гр (М)
ПАР – CMA 1	520	5-6	0,1	620,12
ПАФДА-СМА 1	590	4-5	0,1	657,44
$\Pi AA\Phi - CMA 1$	540	7-8	0,1	636,20

Ишлаб чиқилган усул бошқа адабиётда маълум бўлган ва саноатда қўлланиладиган усуллар билан солиштирилди ва рақобатбардошлиги аниқланди (жадвал 5-6).

6-Жадвал Эритма ва толадаги мис ионларини комплексларининг аналитик ва метрологик тавсифларини таккослаш натижалари

Реагент	Ме:реагент		$\lambda_{\mathrm{max}},\mathcal{H}\mathcal{M}$				ε·1	0^4	рHм	ax
	эритм	тола	реагент		комплекс		эритма	тола	Эрит	тол
	a			1					ма	a
			эритма	тола	эритма	тола				
ПАФДА	1:1	1:1	430	430	535	535	1,2400	1,240	3,8	3,8
ПАР	1:2	1:1	430	430	545	545	5,9300	5,930	5,8	5,8
ПАДЭАФ	1:1	1:2	435	435	555	555	2,1100	2,11	3,3-	3,3
	pH<3	pH>4,5			-580	580			3,5	3,5
ПААФ	1:1	1:1	435	435	590	590	1,9000	1,900	3,5	3,5

Ишлаб чиқилган сорбцион-фотометрик усулни реал объектлар таркибида мис ва кумушни аниклаш имкониятини топиш учун бинар, учламчи ва ундан мурракаб модел аралашмалар тайёрланган. Кумуш ва мис ионини сунъий аралашмалардан ва реал объектлардан аниклаш натижалари 7-8 жадвалларда келтирилган.

7-Жадвал Бинар, учламчи ва ундан мурракаб модел аралашмаларда мис ионининг сорбцион-фотометрик аниклаш натижалари (P=0,95; n=5)

Аралашма таркиби, мкг	Топилган Си, мкг $(\bar{x} \pm \Delta X)$	S	S_{r}
Cu(10,0)+Co(10,0);	10,10±0,35	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	$0,94\pm0,09$	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Fe(4,0);	1,96±0,18	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	2,04±0,21	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+Fe(13,0)+Cr(10,0);	1,12±0,12	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	4,88±0,68	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30,0)	3,08±0,63	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+Al(10,0)+ Ni (10,0).	9,85±0,13	0,25	0,14

Изланишлар асосида ишлаб чиқилган ЯНГИ сорбцион-спектроскопик ва кумуш ионларини аниклашда хамда реал объекларда усуллари мис қўлланилиш қўлланилган. Метрологик параметрларни, аналитик кўрсаткичларни яхшилаш мақсадида толали материалларга иммобилланган табиатли органик реагентларни қўллаш орқали атроф-мухит объектларида оғир захарли металларни сорбцион-спектроскопик аниқлашга асосланган аналитик кимёда янги йўналиш ривожлантирилган.

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

8-Жадвал Мис ва кумушни сорбцион-фотометрик аниклаш натижалари (P=0,95, n=3)

No॒		Cu	, , ,	Ag		
345	$x\pm\Delta x$, мг/л	S	$S_{\rm r}$	$x\pm\Delta x$, мг/л	S	S_{r}
1	15,1±0,99	0,43	0,084	2,55±0,24	0,09	0,035
2	3,20±0,25	0,10	0,031	1,12±0,28	0,11	0,098
3	16,2±0,11	0,06	0,004	6,87±0,53	0,59	0,086
4	5,09±0,112	0,45	0,088	1,51±0,38	0,32	0,211
5	2,13±0,01	0,20	0,094	1,83±0,15	0,34	0,190

Жадвалдан кўриниб турибдики, нисбий стандарт четланиш 0,211 дан ошмаган.

Табиий объектлар ва окова сув намуналарида оғир заҳарли металларни қаттиқ фазали-спектроскопик аниқлашнинг комплекс усули, ҳамда микромикдордаги мис ва кумушни табиий сувларда иммобилланган органик реагентлар ёрдамида аниқлашнинг янги эффектив сорбцион-спектроскопик усули ишлаб чиқилди. Ушбу усул келтирилган элементларни чиқинди ва табиий сувлардан $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-3}$ % микдоргача аниқлаш имконини беради, аниқлашнинг қуйи чегарасини пасайтиради ҳамда йўлдош компонентлар таьсирини йўқотади. Усулнинг тўғрилиги ва реал объектларда «киритилдитопилди» услуби ёрдамида, ДавСТ стандарт намуналари натижаларини ва атом-абсорбцион ҳамда атом-эмиссион усуллари натижаларини солиштириш асосида тасдиқланди.

ХУЛОСАЛАР

- 1. Мис ва кумуш ионларни сорбцион-фотометрик ва спектроскопик аниклаш учун янги синтез килинган пиридилазолар (4-(6-метил-2-пиридилазо)-5-метил резорцин, 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-фенилен диамин, 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-амино фенол, 2-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтил амино фенол) аналитик реагентлар сифатида тавсия этилди.
- 2. Мис ва кумуш ионларни иммобилланган пиридилазореагентлар ёрдамида аниклашнинг макбул шароитлари тавсия этилган.

- 3. Квант-кимёвий ярим эмпирик ҳисоблаш усуллари (MNDO, PM7 ва AM1) ёрдамида айрим реагентларнинг тузилиши башорат қилиниб, органик реагентларни толага иммобиланишида аналитик фаол гуруҳ иштирок этиши, комплекс ҳосил бўлишида эса функционал фаол гуруҳ орҳали металл ионлари билан боғланиш билан изоҳланади.
- 4. Толали полимер ташувчиларга иммобилланган реагентлар ва уларнинг мис(II) ва кумуш(I) ионлари билан комплексларининг тузилиши ИҚ ва электрон спектроскопия усуллари билан изоҳланди.
- 5. Мис ва кумуш ионларини иммобилланган органик реагентлар билан аниклашнинг сорбцион-спектроскопик услубияти ишлаб чикилди ва унинг ракобатбардошлилиги кўрсатилди, олинган тажриба натижаларини бошка мустакил ва амалиётда кенг кўлланиладиган кимёвий, физик-кимёвий ва бошка усуллар билан таккослаш оркали валидацияси ўтказилади.
- 6. Ишлаб чиқилган услуб реал объектларда синаб кўрилди ҳамда «Навоий кон-металлургия комбинати» ДК ва «Олмалиқ кон-металлургия комбинати» АЖнинг аналитик лабораторияларига тавсия этилди.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.28.02.2018.K.02.05 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ЖУРАЕВ ИЛХОМ ИКРОМОВИЧ

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ И СЕРЕБРА ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2018.2.PhD/K109

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель:	Сманова Зулайхо Асаналиевна доктор химических наук, профессор				
Официальные оппоненты:	Абдурахманов Эргашбой доктор химических наук, профессор				
	Фатхуллаева Муяссар кандидат химических наук, доцент				
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химии				
совета PhD.28.02.2018.K.02.05. при Самаркан	2019 года вчасов на заседании Научного ндском государственном университете. (адрес , физико-химический корпус, 3-этаж, 305 комната 0; E-mail: devonxona@samdu.uz).				
	нформационно-ресурсном центре Самаркандского ан за №). Адрес 140104, г. Самарканд, ул				
Автореферат диссертации разослан « (реестр протокола рассылки № от «					

А. М. Насимов

Председатель научного совета по присуждению ученых степеней, д.т.н., профессор

Х.Т. Тробов

Ученый секретарь научного совета по присуждению ученых степеней, к.х.н.,доц.

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. Интенсивное развитие всех сфер производства и науки в мире, внедрение новых техногенных процессов в практику оказывает антропогенное влияние на окружающую среду. Существующие методы определения тяжелых металлов находящихся в объектах окружающей среды связаны с расходом времени для разделения, концентрирования и дальнейшего определения ионов металлов. Поэтому на сегодняшний день для быстрого и простого выполнения анализов при определении ионов металлов применением усовершенствованных «гибридных» сорбционно-фотометрических методов с использованием целенаправленно синтезированных реагентов достигается высокая эффективность, имеющая важное значение.

В мире проводятся широкомасштабные научно-исследовательские исследования по целенаправленному синтезу экологически безопасных аналитических реагентов и разработке на их основе методик определения тяжелых металлов. В связи с этим, иммобилизация органических реагентов на волокнистые носители, определение механизма участия аналитико-активных групп в этом процессе, нахождение функционально-активных группировок, участвующих в комплексообразовании, оптимизация их условий, а также разработка новых методик являются важной проблемой. При определении ионов меди, серебра и других металлов использование целенаправленно синтезированных аналитических реагентов дает возможность создания новых методов с улучшенными селективностью, воспроизводимостью и чувствительностью.

Необходимость создания сорбционно-спектроскопических методик анализа в Республике связана с повышением степени загрязненности объектов окружающей среды, где большое внимание уделяется мониторингу тяжелых металлов. В стратегии развития Республики Узбекистан на 2017-2021 годы предусматриваются «переработки высокотехнологичных, в первую очередь, на основе глубокой переработки местного сырья для производства готовой продукции с высокой добавочной стоимостью с точки зрения качества бурного развития отрасли на качественный уровень за счет дальнейшей модернизации и диверсификации». В связи с этим контроль качества и степени чистоты материалов, целенаправленный синтез и иммобилизация органических реагентов на местные волокнистые сорбенты для проведения мониторинга природных объектов является актуальным. Поэтому иммобилизованные органические реагенты и их использование при определении ионов металлов 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 дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы» 2 , в

23

²Указ Президента Республики Узбекистан УП №4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

Указе Президента Республики Узбекистан УП-2831 от 14 марта 2017 года «О мерах повышения эффективности проектных работ в базовых сферах экономики» и Постановлении Кабинета Министров Республики Узбекистан № 142 от 27 мая 2013 года «О программе мер по защите окружающей среды Республики Узбекистан в 2013-2017 годах», а также в других нормативноправовых документах, принятых в данной сфере.

Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики VII. Теоретические основы химии и химической технологии, нанотехнологии.

Степень изученности проблемы. В мире широко используются методы определения ионов меди и серебра оптическими, в том числе, фотометрическими И спектрофотометрическими методами, которых часто имеют низкую точность и чувствительность, многие ионы мешают проведению анализа. В промышленности возрастает потребность в высокочувствительных избирательных методах И химически чистых веществ и это является одной из актуальных проблем. В научной литературе для решения этой проблемы многие учёные предлагают сорбционные методы с использованием иммобилизованных органических реагентов. Реакция комплексобразования ионов меди (II) и серебра (I) иммобилизованными органическими реагентами на волокнистых материалах изучена не полно и данных по этой теме в научной литературе недостаточно. Поэтому необходима разработка новых методов, отвечающих требованиям времени.

Показано, что новых подходов является твердофазноодним из спектроскопический основанный на использовании метод, иммобилизованных органических реагентов, отвечающий требованиям чувствительности и достоверности. В этом направлении многими учёными (Saxena R., Moamed E., Kumar M., Lemos V.A., Брыкина Г.Д., Гавриленко Н.А., Лосев В.Н., Золотов Ю.А., Амелин В.Г. и др.) были разработаны спектроскопические и флуоресцентные способы, использующие в качестве носителя различные силикагели, природные цеолиты, ПЭ пленки, нитрат целлюлозы, поликапроамидные гелевые мембраны, модифицированные кремнеземы. Сорбционно-спектроскопические методы с использованием гранулированных ионитов для определения редких, редкоземельных и тяжёлых металлов разработаны Ю.А.Золотовым, С.Б. Саввиным, Г.М. Мясоедовой.

В Узбекистане учёными Геворгяном А.М., Насимовым М.А., Абдурахмановым Э., Джиянбаевой Р.Х., Кабуловым Б.Д., Шестеровой И.П., Турабовым Н.Т., Смановой З.А. были разработаны химические сенсорные системы и тест-методики для определения тяжелых металлов. В отличие от экстракционных способов в твердофазной спектроскопии для разделения и концентрирования не требуются вредные растворители, что обеспечивает экологическую безопасность анализа. Разработка современных и

усовершенствованных методов определения ионов меди и серебра, создание экспрессных методов, отвечающих современным требованиям на сегодняшний день является актуальной задачей.

диссертационного исследования c планами исследовательских работ высшего учебного заведения, где выполнена диссертационная работа. Диссертационное исследование выполнено в плана научно-исследовательских работ фундаментальных прикладных грантов Национального университета Узбекистана: Ф-22-7 «Синтез селективных органических реагентов» (2012-2016 гг), A-12-53 «Органические реагенты иммобилизованные на полимерные носители при разработке методов фотометрического и сорбционно-фотометрического определения экотоксикантов в объектах окружающей среды» (2016-2017гг), АХ-Ф7-004 «Определение ионов меди серебра сорбционно-И спектроскопическими методами» (2016-2017гг).

Целью исследования является иммобилизация органических пиридилазо реагентов на волокнистые материалы и разработка с их помощью экспрессных, высокоселективных, чувствительных сорбционноспектроскопических методов определения ионов меди и серебра.

Задачи исследования:

целенаправленный синтез новых органических азореагентов (4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-фенилендиамина и 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-аминофенола);

оптимизация условий иммобилизации органических пиридилазо реагентов с сохранением аналитических особенностей, определение химизма образования цветных комплексов иммобилизованных органических реагентов с ионами меди и серебра;

определение аналитического состава и строения иммобилизованных 4- (6-метил-2-пиридилазо)-5-метил резорцина, 4-(6-метил-2-пиридилазо)-мфенилен диамина, 4-(6-метил-2-пиридилазо)-м-амино фенола, 2-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтиламино фенола, изучение взаимосвязи их аналитических особенностей с их составом и строением квантово-химическими и спектроскопическими методами;

разработка сорбционно-спектроскопических методов определения ионов меди и серебра иммобилизованными органическими реагентами и применение их для анализа различных по природе модельных бинарных, тройных и более сложных смесей, стандартных образцов природных и сточных вод, промышленных материалов и др.

Объектами исследования являются объекты окружающей среды, промышленные материалы, стандартные образцы природных и сточных вод, сплавы и др.

Предметом исследования являются ионы меди и серебра, которые считаются экотоксикантами загрязняющими объекты окружающей среды.

Методы исследования. Оптические (сорбционно-спектроскопические, отражательная спектроскопия, атомно-абсорбционный); электрохимические

методы и методы математической статистики, элементный анализ, ИК-спектроскопия и применением квантово-химических расчётов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые проведён целенаправленный синтез органических азореагентов для определения ионов меди и серебра;

найден механизм иммобилизации органических реагентов и определены оптимальные условия их иммобилизации на волокнистый полиакрилонитрильный материал местного производства;

определены аналитические характеристики иммобилизации органических соединений в зависимости от строения функциональных и аналитико-активных групп;

определен механизм и найдены оптимальные условия комплексообразования ионов меди и серебра с иммобилизованными органическими реагентами;

разработаны сорбционно-спектроскопические методики определения ионов меди и серебра с использованием новых иммобилизованных реагентов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны экспрессные, селективные и чувствительные сорбционноспектроскопические методы определения ионов меди и серебра иммобилизованными органическими реагентами;

оценены метрологические и аналитические характеристики разработанных сорбционных методов при определении меди и серебра в объектах окружающей среды;

получен чувствительный слой сенсорного датчика на основе полиакрилонитрила на ионы меди и серебра, а так же определены ионы выше названных металлов в сорбционно-спектроскопических методах при анализе различных объектов окружающей среды (природные и сточные воды, почва, воздух и.др).

Достоверность результатов исследования определена на основе общепринятых критериев, обоснована сравнительным анализом, а также методами добавок, «введено-найдено», сравнением со стандартными образцами и сплавами. Полученные результаты обработаны методом математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

значимость Научная результатов исследования заключается В иммобилизации органических реагентов на волокнистые материалы и на их основе для повышения селективного действия на ионы меди (II) и серебра (I) реагентов были внедрены электроотрицательные электронодонорные функциональные заместители, результаты которых показали, что в итоге уменьшается влияние внешних факторов, повышается избирательность.

Практическая значимость работы заключается в разработке сорбционноспектроскопических методик определения микроколичеств ионов меди и серебра с улучшенными аналитическими и метрологическими параметрами в объектах окружающей среды, иммобилизованные органические реагенты применены в анализе объектов окружающей среды (природные питьевые и сточные воды, почва, и др.) для определения ионов меди и серебра.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов применения сорбционно-фотометрических методик определения малых количеств ионов меди и серебра разработана:

методика сорбционно-фотометрического определения ионов Cu(II) и Ag(I) с помощью иммобилизованных органических реагентов в водных средах была внедрена в ГП «Навоийский горно-металлургичский комбинат» (Справка N02-02-03/9852 от 3 августа 2018 года Навоийского горно-металлургического комбината). В результате исследований чувствительность разработанного метода была повышена на 1-2 порядка, сохраняя при этом точность определения ионов (ошибка измерения < 10%);

методика сорбционно-фотометрического определения ионов меди внедрена в практику АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината» (Справка ВБ-20/20054 от 29 июня 2018 года Алмалыкского горно-металлургического комбината). В результате исследований концентрация тяжёлых металлов в сточных водах была уменьшена в 2,5 раза.

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

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, из которых в рекомендованных Высшей аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) изданиях -5, 1 статья в республиканском, 4 статьи в международных изданиях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена в 111 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность проведенного исследования, его цель и задачи, охарактеризованы объект и предмет исследования, показано соответствие приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, приведены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыты теоретические и практическая значимость полученных результатов, приведен список внедрения результатов исследования, опубликованность работы и данные о структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Обзор литературы в проведении спектроскопических исследований» приведен анализ данных ПО определению серебра фотометрическими ионов меди И спектрофотометрическими методами, способы иммобилизации реагентов, их применение сорбционно-спектроскопических визуально-тестовых И

методах, использование химических сенсоров. Систематизированы результаты определения тяжёлых токсичных металлов в различных объектах иммобилизованными реагентами. Отмечено, что иммобилизация органических реагентов на волокнистые сорбенты для определения ионов меди и серебра недостаточно изучена. Это помогло определить объект исследования.

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

Таблица 1

Формулы, названия и строение азореагентов 4-(6-СН₃ -2-пиридилазо)-5-СН₃-резорцин - 6-СН₃-ПАР (ΠAP) HO 4-(6-СН₃ -2-пиридилазо)-маминофенол - $-6-CH_3-\Pi AA\Phi (\Pi AA\Phi)$ HO 4-(6-СН₃ -2-пиридилазо)-мфенилендиамин - 6-СН₃-ПАФДА (ПАФДА) 2-(5-метил-2-пиридилазо)-5-CH₂CH₃ диэтиламинофенол (ПАДЭАФ)

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.

Во второй главе приведена методика определения «нагрузки» количества органического реагента, которое можно иммобилизовать на носитель. «Нагрузкой» называют максимальное количество реагента,

который можно иммобилизовать на определённую массу носителя. Его можно определить по остаточному количеству реагента в растворе спектрофотометрическим методом. Оптимальные условия иммобилизации органических реагентов и «нагрузка» носителя приведены в табл.2.

Таблица 2. Оптимальные условия иммобилизации органических реагентов (m=0,2 г.)

Реагент	Носитель	рН	Объём буфер смесь, мл	«Нагрузка» носителя, мкг/гр	Время, мин.
ПАФДА	CMA-1	4,0 – 7,0	3,00	657,44	10
ПАР	CMA-1	3,5 – 6,5	4,00	636,00	8
ПААФ	CMA-1	3,0 – 7,0	2,00	530,64	5
ПААФ	CMA-2	3,5-7,5	2,00	295,71	5
Висмутол	CMA-1	4,0-7,0	2,00	39,55	6

Из таблицы видно, что в дальнейших работах используя иммобилизацию реагентов ПААФ, ПАР и ПАФДА на волокнах СМА-1 и СМА-2 возможно определение ионов меди и серебра.

«Применение третьей главе диссертации азореагентов неорганическом анализе и их свойства» приведены оптические и физикохарактеристики азореагентов химические результаты ИХ комплексообразования с ионами меди и серебра. Изучено влияние ФАГ и ААГ с синтезированными реагентами и подведён итог: основная работа не в повышении количества ФАГ, а в изменении структуры реагента, это связано существованием заместителя в нафталиновом ядре. Проведённые исследования показали, что последовательное внедрение –NH₂ групп (из резорцина через м-аминофенол при переходе в м-фенилдиамин) приводит к повышению чувствительности избирательного действия синтезированных реагентов по отношению к ионам меди и серебра и (6-СН₃-ПАФ, 6-СН₃-ПАФДА).

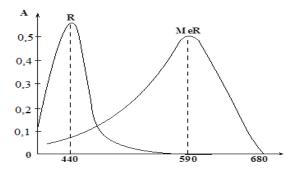


Рис 1. График зависимости спектров поглощения иммобилированного реагента от длины волны (C_R =0,2 M, λ_R =440 нм, pH=5-6, m $_{cop6}$.=0,2000г, V=10мл, t =6 мин)

Имеется возможность определения ионов меди (II) в широком интервале pH 3.0-7.7 до 96-97%.

В результате анализа спектров поглощения реагентов наблюдается батохромный сдвиг и этот сдвиг связан с различной степенью диссоциации реагента в различных средах. В нейтральных и слабокислотных средах реакционная способность реагентов в ионном состоянии высокая. Поэтому 6-СН₃-ПААФ со многими металлами образует цветные -ОН группы на аминогруппу не приводит комплексы. Замена одной качественным изменениям, но если поменять обе гидроксильные группы на аминогруппы, резко повышается избирательное действие и уменьшается ионов, а это повышает количество реагирующих чувствительность (переход от 6-метил-ПААФ в 6-метил -ПАФДА). Если реагент 6-метил -ПААФ реагирует с 10 ионами металлов, то реагент 6-метил -ПАФДА реагирует с 5 ионами металлов (Cu, Co, Zn, C, Pd). Для определения ионов меди и серебра реакцию необходимо проводить слабокислотных средах, потому что других В средах происходят необратимые процессы, в итоге нельзя будет получить необходимые аналитические сигналы.

Рассчитаны электронные спектры реагентов квантово-химическими методами. Используя эти методы, из-за протонизации реагентов в кислотных средах протон приближается в атому азота у аминогруппы, за счёт электростатического притяжения выводит из основной цепи неподелённые электронные пары.

В составе производных пиридилазосоединений, которые были выбраны в качестве органических реагентов для иммобилизации, имеется несколько потенциальных центров, определены их конкурентоспособные координации атомов азота, кислорода и серы, обладающие склонностью к ионам металлов.

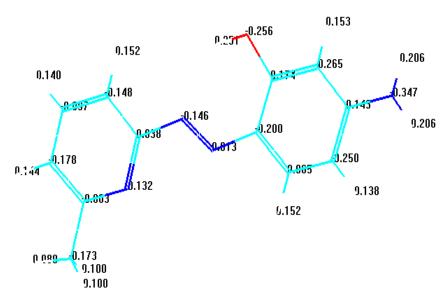
На основе полуэмпирических квантово-химических расчётов MNDO, PM3,PM7 и AM1 методами, на основе расчётов эффективных зарядов донорных атомов в молекулах реагентов, природы распределения электронной плотности были рассчитаны активные реакционноспособные донорные центры (табл.3).

Таблица 3. Количество эффективных зарядов на донорных атомах в молекулах реагента ПААФ

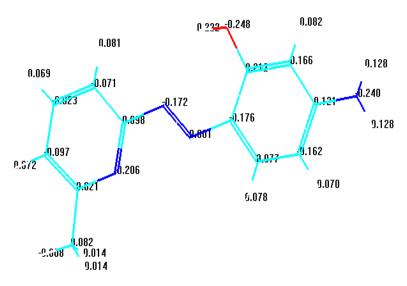
peurenru III II						
	AM1	MNDO	PM3			
$\delta_{q}O^{1}$	-0,256	-0,248	-0,254			
$\delta_q N^1_{(\text{NH2})}$	-0,347	-0,240	-0,083			
$\delta_{\mathbf{q}}^{} \mathbf{N^2}_{(Py)}$	-0,132	-0,206	-0,048			
$\delta_q N^3 (N^1 = N)$	-0,146	-0,172	-0,116			
$\delta_q N^4_{(N=N^2)}$	0,013	0,013	0,090			
Энергия обр.	-1907.3 (kcal/mol)	-1912.1 (kcal/mol)	-1898.4(kcal/mol)			

В результате многих вычислений были найдены недостатки методов MNDO, AM1 и PM3. Например, при расчёте зарядов атома нитро- и аминогрупп методы AM1 и PM3 имеют недостатки, что было исправлено в процессе оптимизации металлокомплексов в результатах расчета методом PM7. Этим методом были получены различающиеся данные (в качестве примера в молекуле реагента ПААФ приведены эффективные заряды донорных атомов).

На основе расчётов полуэмпирическими квантово-химическими MNDO, PM3 и AM1 методами природы распределения и константы диссоциации электронных плотностей, на основе экспериментальных измерений было найдено, что атомы с наибольшей плотностью электронов относятся к азогруппам и аминогруппам, которые считаются функционально и аналитически активными группами (рис.2).







MNDO

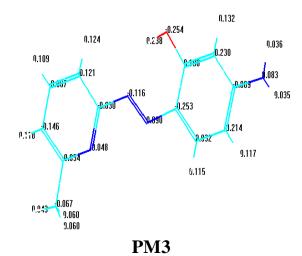


Рис 2. Распределение эффективных зарядов донорных атомов и электронных плотностей в молекулах реагентов с помощью полуэмпирических квантово-химических MNDO, PM3, PM7 и AM1 методов.

Атом аминогруппы с наибольшей электронной плотностью образует ионно-ковалентную связь с полимерным носителем. Образование комплекса через азогруппу доказано также и электронной спектроскопией. Наблюдение максимумов спектров в одинаковых областях как в растворе, так и на иммобилизованном волокне, свидетельствует об образовании комплекса за счет одних и тех же ФАГ.

При комплексобразовании ионов металлов с иммобилизованными реагентами наблюдается батохромный сдвиг, который отличается на 10-25 нм от полосы реагента в растворе. Это объясняется тем, что на волокнах колебательные и вращательные движения в комплексах ограничены из-за фазовых трудностей и жесткости молекулярного скелета.

На основе рассчитанных и экспериментально найденных данных констант диссоциации, на основе рассчитанной AM1, PM3 и PM7 методами электронной плотности были сделаны выводы: в реагентах у аминогрупп ААГ и у азогрупп ФАГ электронная плотность самая большая, они иммобилизируются на полимерный носитель через аминогруппу, образуется комплекс с помощью азогруппы и азота у бензольного кольца. Эти предположения были доказаны электронной спектроскопией, потому что и в растворе и в волокнах комплекс образуется по одинаковому механизму, светопоглощение и светорассеяние наблюдается в близких областях длин волн. В спектрах поглощения света некоторых волокон полоса батохромно сдвигается на 10-25 нм по отношению растворов.

Сравнение значений электронных зарядов, рассчитанные методами MNDO, AM1, PM3 и PM7, позволило сделать вывод, что координируются донорные атомы с наибольшим отрицательным зарядом. С помощью этих методов выполнены расчёты и экспериментальные измерения, были определены группы, где собраны электронные плотности, это аналитическая активная аминогруппа и функциональная аналитическая азогруппа реагента.

Для изучения структурного строения синтезированных реагентов и их комплексов с ионами металлов были использованы ИК- и электронная в области 3000-3600 см⁻¹ спектроскопия. В ИК-спектрах 6-СН₃-ПАР относится к валентным колебаниям ассоциированным -ОН группам. Кроме этого в области 1100 см-1 интенсивная полоса относится к дефомационным колебаниям гидроксильных групп фенола. В молекулах реагента при 1500, 1600 см-1 наблюдается несколько полос, относящиеся валентных колебаний групп -C=C-, -C=N-, -N=N-. Сравнение ИК-спектров 6-СН₃-ПАФ с 6-СН₃-ПАО показало, что появившиеся две полосы поглощения относятся к -ОН и –NH₂ группам. В этой области изменение полос 6-СН₃-ПАФ объясняется появлением первичной –NH₂ группы. Остальные полосы, наблюдавшиеся в области 1500, 1610 см-1, похожи на спектры реагента 6-СН₃-ПАР. В ИКспектре 6-СН₃-ПАФДА в области 3000-3600 см-1 вместо одной широкой полосы появляются полосы в области 3200, 3330, 3380, 3490 см⁻¹, эти полосы относятся к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям. В ИКспектрах органических реагентов фрагменты (-N=N-; =C=O) колебаний ФАГ и ААГ наблюдаются и в ИК спектрах. Разница спектров поглощения комплексов от реагентов относится $\Phi A\Gamma$ (-OH, -N=N-, -NH₂) и он батохромно смещен на 26-33 см-1. Разница в спектрах реагентов при иммобилизации на волокна относятся ААГ (сульфо, карбоксильные, метильные, аминогруппы) и батохромно смещен на 30-45см⁻¹.

Изученные органические реагенты являются слабыми кислотами, поэтому при комплексобразовании ионов металлов рН среды является основным фактором. Оптимальный интервал рН изучался в пределах от 1 до 12 (рис.3).

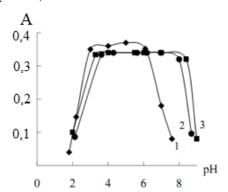


Рис 3. График зависимости оптической плотности иммобилизованного реагента (1), (2), (3) от кислотности среды (рН) ($C_{pearenr}$ =0,2M, λ_R =440 нм, рH=5-6, m_{cop6} .=0,2000 Γ , V=10 мл, t =6 мин.)

Изучено влияние аналитического сигнала от природы, времени, среды реагента и в результате их оптимизации можно повысить чувствительность сорбционно-спектрофотометрического метода, а также устранить влияние мешающих ионов.

иммобилизованных В комплексобразования целях сравнения реагентов с ионами металлов по отношению к нативным в растворах, для перспективного реагента, целях изучения В мешающего действия посторонних ионов на точность определения и для их устранения выполнен ряд экспериментов. При определении ионов меди избирательность повышается от 6-СН₃-ПАР 6-СН3-ПАФДА. К сорбционно-фотометрическом методе по сравнению с фотометрическим

избирательное действие выше, наблюдается аналогия с реакциями в растворе. Доказано, что при определении меди спектрофотометрическим методом ионы Be^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} оказывают мешающее действие, при использовании иммобилизованного реагента 6- CH_3 - $\Pi AA\Phi$ мешают только ионы кобальта, палладия и цинка. При определении ионов серебра в растворе мешают многие ионы, в иммобилизованном состоянии мешают только ионы железа, кобальта, никеля, цинка. Для устранения мешающего действия быстрогидролизующихся ионов в качестве маскирующих агентов добавляется фторид натрия и тартрат натрия. При использовании 6- CH_3 - $\Pi A\Phi ДA$ повышение чувствительности и избирательного действия зависит от обмена группы -OH на $-NH_2$ группу и протекание реакции в кислоой среде.

Градуировочный график определения ионов меди и серебра иммобилизованными реагентами при оптимизированных условиях представлен на рис.4.

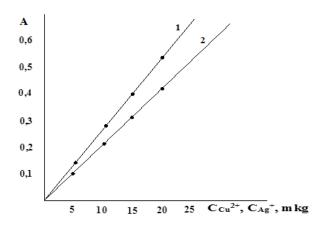


Рис 4. Градуировочный график определения ионов (1)-меди и (2)серебра

Для изучения воспроизводимости аналитического сигнала проверили сколько раз можно использовать иммобилизованный реагент и носители. Возможности использования иммобилизованных носителей изучены в процессах сорбции и десорбции. Из таблицы видно, что цикл воспроизводимости удовлетворительный.

Таблица 4 Воспроизводимость аналитического сигнала в процессе сорбции и десорбции

Воспроизводимость	ИМ- ПАФДА	ИМ-ПАР	ИМПААФ
цикла	A	A	A
1	0,269	0,428	0,328
2	0,268	0,428	0,328
3	0,269	0,428	0,329
5	0,270	0,429	0,327
8	0,272	0,400	0,325
9	0,268	0,402	0,320
10	0,270	0,418	0,320

Как видно из таблицы, хотя и были проведены процессы сорбции и десорбции несколько раз, аналитический сигнал оставался одним и темже. В качестве аналитического сигнала получена разница в спектрах светопоглощения (ΔA) до и после регенерации, в качестве полимерного сорбента использовали СМА-1 и СМА-2 волокна. После регенерации ИМ-ПАФДА можно использовать 10 раз; ИМ-ПАР, ИМ ПААФ 6-8 раз.

Было экспериментально установлено, что в статических и динамических условиях можно определять ионы металлов в растворах с разными объёмами и природой металла. Как видно из таблицы, при определении ионов металлов из разных объёмов, полученные аналитические сигналы достаточно достоверны и точны. На основе результатов можно заключить, что ионы металлов можно концентрировать из разных объёмов, коэффициент их концентрирования будет выше 90%.

Были сравнены аналитические параметры и метрологические характеристики иммобилизованных органических реагентов с ионами меди и серебра в растворах. Как видно из результатов, комплексобразование протекает в волокнистых сорбентах лучше, чем в растворах. В жёсткой фазе для получения спектров светопоглощения мольное соотношение иммобилизованного реагента и ионов металлов равен 1:1, это доказано методами изомолярных серий и Асмуса.

При определении ионов меди и серебра в индивидуальных растворах методом «введено-найдено» получены одинаковые результаты с введёнными данными, относительное отклонение не повышает 0,33. Эти результаты указывают на точность, правильность и воспроизводимость разработанной методики определения ионов металлов.

В результате изучения влияния мешающих посторонних, встречающихся вместе с ионами меди и серебра в природных объектах ионов, при определении иммобилизованными на полимерные волокна реагентами, показано уменьшение влияния посторонних ионов.

В четвёртой главе диссертации «Аналитическое использование ионов меди и серебра с помощью иммобилизованных органических пиридилазо соединений» приведены результаты применения сорбционноспектрофотометрических методов определения ионов меди и серебра в различных модельных смесях и реальных объектах.

Таблица 5. Аналитические параметры иммобилизованных реагентов

			Концентрация	Количество
Система	λ	рН	реагента, мкг/мл	реагента на носителе,
			(M)	мкг/мл (М)
$\Pi AP - CMA 1$	520	5-6	0,1	620,12
ПАФДА-СМА 1	590	4-5	0,1	657,44
$\Pi AA\Phi - CMA 1$	540	7-8	0,1	636,20

Разработанный метод сравнен с существующими методами, которые используются в промышленности и определена конкурентоспособность разработанных методик определения ионов меди и серебра (табл.5-6). В целях улучшения метрологических параметров и аналитических показателей были использованы органические реагенты различной природы, иммобилизованные на волокнистых материалах, с использованием сорбционно-спектроскопического определения ионов меди и серебра.

Таблица 6 Сравнительные результаты аналитических и метрологических характеристик комплексов ионов меди и серебра в растворе и на волокне

Реагент	Me:pe	агент		λ_{max}	, нм		3		pH_{max}	
	раствор	носите	реагент		комплекс		Раст-	Носи-	Раст-	носи
		ЛЬ					вор	тель	вор	тель
			Раст-	Носи-	Раст-	Носи-			_	
			вор	тель	вор	тель				
ПАФДА	1:1	1:1	430	430	535	535	12400	12400	3,8	3,8
ПАР	1:2	1:1	430	430	545	545	59300	59300	5,8	5,8
ПАДЭФ	1:1	1:2	435	435	555	555	21100	21100	3,3-	3,33
	pH<3	pH>4,5			-580	580			3,5	,5
ПААФ	1:1	1:1	435	435	590	590	19000	19000	3,5	3,5

Используя сорбционно-фотометрический метод для нахождения возможности определения меди и серебра в реальных объектах были подготовлены бинарные, тройные и более сложные модельные смеси, имитирующие реальные объекты. Результаты определения ионов меди и серебра в исскуственных смесях и реальных объектах приведены в табл.7-8.

Разработанные на основе исследований новые сорбционноспектроскопические методы использованы при определении ионов меди и серебра в реальных объектах.

Таблица 7 Результаты сорбционно-фотометрического определения ионов меди в бинарных, тройных и более сложных модельных смесях (P=0,95; n=5)

Состав смеси, мкг	Найдено <u>Cu</u> , мкг (x ± ΔX)	S	$S_{\rm r}$
Cu(10,0)+ Co(10,0);	10,10±0,35	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	$0,94\pm0,09$	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Fe(4,0);	1,96±0,18	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	2,04±0,21	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+Fe(13,0)+Cr(10,0);	1,12±0,12	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	4,88±0,68	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30,0)	$3,08\pm0,63$	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+Al(10,0)+ Ni (10,0).	9,85±0,13	0,25	0,14

Из таблицы видно, что полученные результаты отличаются высокой селективностью, точностью и экспрессностью.

Таблица 8 Результаты определения ионов меди и серебра сорбционнофотометрическими методами (P=0,95, n=3)

No		Cu		Ag		
] 14⊡	$x\pm\Delta x$, мг/л	S	S_{r}	$x\pm\Delta x$, мг/л	S	S _r
1	15,1±0,99	0,43	0,084	2,55±0,24	0,09	0,035
2	3,20±0,25	0,10	0,031	1,12±0,28	0,11	0,098
3	16,2±0,11	0,06	0,004	6,87±0,53	0,59	0,086
4	5,09±0,112	0,45	0,088	1,51±0,38	0,32	0,211
5	2,13±0,01	0,20	0,094	1,83±0,15	0,34	0,190

Как видно из таблицы, относительное стандартное отклонение не превышает 0,211, что указывает на высокую точность и селективность разработанной методики.

Был разработан гибридный сорбционно-спектроскопический метод определения микроколичеств меди и серебра в природных водах иммобилизованными органическими реагентами в образцах природных объектов и сточных вод. Этот метод даёт возможность определения этих элементов в сточных и природных водах до $n\cdot10^{-6}-n\cdot10^{-4}\%$ количества, снижает нижную границу определения, устраняет мешающее воздействие компонентов. Точность метода была доказана методами «введено-найдено» в реальных объектах, сравнением результатов анализа стандартных образцов, результатами атомно-абсорбционных и атомно-эмиссионных методов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. Для определения серебра сорбционным ионов меди И фотометрическим синтезированные методами предложены пиридилазосоединения: 4-(6-метил-2-пиридилазо)-5-метил резорцин, 4-(6метил-2-пиридилазо)-м-фенилен 4-(6-метил-2-пиридилазо)-мдиамин, аминофенол, 2-(5-метил-2-пиридилазо)-5-диэтил аминофенол в качестве аналитических реагентов.
- 2. Определены оптимальные условия определения ионов меди и серебра иммобилизованными пиридилазореагентами.
- 3. Применением квантово-химических расчётных методов (MNDO, PM7 ва AM1) показана возможность заранее предсказать строение реагентов с нужными аналитическими характеристиками. Доказано, что при иммобилизации органических реагентов на волокно участвуют

аналитически-активные группы, при образовании комплекса образуется связь ионов металлов с функционально-активными группами.

- 4. Строение иммобилизованных реагентов на полимерных носителях и их комплексов с ионами меди (II) и серебра (I) объясняется методами ИК- и электронной спектроскопии.
- 5. Разработаны методы сорбционно-спектроскопического определения ионов меди и серебра, показана их конкурентоспособность сравнением полученных результатов экспериментов с другими химическими, физико-химическими методами, проведена валидация разработанных методик.
- 6. Предложенные методы были испытаны при анализе реальных объектов, а также рекомендованы в аналитические лаборатории ГК «Навоийский горно-металлургичский комбинат» и АО «Алмалыкского горно-металлургического комбината».

SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES PhD. 28.02.2018.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

JURAEV ILKHOM

DEVELOPMENT OF METHODS FOR DETERMINATION OF COPPER AND SILVER IONS BY IMMOBILIZED ORGANIC REAGENTS

02.00.02 - Analytical chemistry

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

The theme of dissertation doctor of philosophy (PhD) was registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2018.2.PhD/K109

The dissertation has been carried out at the National university of Uzbekistan.

The abstract of dissertation on three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.samdu.uz Scientific Council and on the website «ZiyoNet» information-education portal (www.ziyonet.uz).

Scientific supervisor:	Smanova Zulaykho Asanaliyevna Doctor of chemical sciences, professor			
Official opponents:	Abdurakhmanov Ergashboy Doctor of chemical sciences, professor			
	Fatkhullayeva Muyassar Candidate of chemical sciences, dotsent			
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry			
The defense dissertation will take place on ""2019 at «» o clock at the meeting of the Scientific Council on awarding scientific degrees of PhD.28.02.2018.K.02.05. at Samarkand State University (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Department of Physics-Chemistry, 3 rd floor, room 305. Ph: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40. e-mail: devonxona@samdu.uz)				
The dissertation has been registreted at the Infuniversity № (Address; 140104, Samarkand city, University № (Address)	formation Resourse Centre of the Samarkand State niversity Blvd., 15, IRC, Ph.: (99866) 239-11-51.			
The abstract of the dissertation has been distributed Protocol at the register No_ dated «				

A.Nasimov

Chairman of the Scientific Council for awarding scientific degrees, doctor of technical sciences

Kh.Trobov

Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding scientific degrees, candidate of chemical sciences, dotsent

E.Abdurakhmanov

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work immobilization of some organic reagents on fibrous materials and elaboration on their base of express, high selective and sensible sorption-spectroshopical methods.

The object of the research work are industrial materials, standart samples of natural and sewage waters, aloies and some others.

Scientific novelty of the research work is in follows:

for the first time synthesis of new immobilized organical reagents for determination of ions Cu (II) and Ag (I) was carried out;

immobilization of azoreagents on fibrous polyacrylonitril material of local production was carried out;

mechanism of immobilization of organic reagents and it's optimal conditions were founded; analytical characteristics of immobilization of organical reagents in depending on structure of their functional and analytic-active groups were investigated;

mechanism of immobilization and optimal conditions of complexoformation of ions Cu (II) and Ag (I) with immobilized organic reagents were determined;

sorption-spectroshopical methods of determination of ions Cu (II) and Ag (I) will using of immobilized reagents have been elaborated.

Implementation of the research results. On the base of results by determination of small quantities of ions Cu (II) and Ag (I) in different objects by new immobilized organic reagents the following elaborated methods have been introduced in practics:

method of sorption-photometrical determination of ions Cu (II) and Ag (I) by immobilized organic reagents in water and mixed mediums has been introduced in SP "Navoiy mining-metallurgical combinat" (Reference №02-02-03/9852 from 3.09.2018 year from Navoiy mining-metallurgical combinat); it is necessary to note that sensitiveness of the elaborated method has been increased on 1-2 order and at this precision of ions determination (error of measurings < 10%) was preserved;

method of sorption- photometrical determination of ion Cu (II) was introduced in practices of Almalic mining-metallurgical combinat" (Referance BB-20/20054 from 29.06.2018 year). In results of investigations concentration of heavy metals in sewage has been decreasing in 2,5 times in comparasion with initial quantities.

The structure and volume of dissertation. Dissertation consists from introduction, 4 chapters, conclusions, list of used literature and appendix. Dissertation is presented on 111 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (І часть; part 1)

- 1. Усманова Х.У., Жураев И.И., Сманова З.А. Сорбционно-флуориметрическое определение ионов свинца полимерными иммобилизованными реагентами и их применение в анализе природных вод.// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, Vienna. Austria. 2016. № 3-4. P.145-147. (02.00.00, №2).
- 2. Яхшиева X., Гаппаров Д., Жураев И., Сманова 3.A. Sorbtion photometrical Fe(III) determination by immobilized N-metylanabazin-azo-1,8-aminonaphtol-4,8-disulfoacid. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, Vienna. Austria. 2016. № 7-8. P.78-79. (02.00.00, №2).
- 3. Сманова 3.А., Янгибаев А.Э., Жураев И.И. Сорбционно-спектрофотометрическое определение меди и свинца иммобили-зованными реагентами. // Вестник НУУз. -2016. -№ 3/2, -C. 295 297. (02.00.00, №12).
- 4. Сманова З.А., Жураев И.И. Сорбционное концентрирование ионов меди. // Universum химия и биология. -2018. -№ 8 (50). (02.00.00, №2).
- 5. Сманова З.А., Жураев И.И. Иммобилизованный ПАР для экспрессного определения меди. // Universum химия и биология. -2018. -№ 9 (51). (02.00.00, №2).

II бўлим (II часть; II part)

- 6. Орипов Э.О., Жўраев И.И., Абдухалимов О. Диазотирование и азосочетание 2-амино-6-метилпиримидин-4-она. // І Республиканская научно-практическая конференция (с международным участием) «Зелёная химия» в интересах устойчивого развития Самарканд.—2012. С. 279 280.
- 7. Усманова Х. У., Жўраев И. И., Сманова З.А. Сорбционнофлуоресцентное определение вольфрама.// Материалы II Международной научной конференции «Современная химия: успехи и достижения», Чита: «Молодой ученый», 2016. С.23-24.
- 8. Усманова Х.У., Жўраев И.И., Сманова З.А. Методика определения вольфрама морином.// International Scientific Review of the Problems and Prospects of Modern Science and Education. XII International Science Conference, Boston. USA. 2016. № 4 (14) C. 21-24.
- 9. Сманова З.А., Яхшиева Х.Ш., Жураев И.И., Мирзаахмедов Р.М. Исползование азореагента при определении ионов платины.// European research: innovation in science, education and technology. XIX International scientific and practical conference. London. United Kingdom, 2016.–P.26-27.
- 10. Турамбетова О., Жураев И.И., Турдиева Д.Ж., Сманова З.А. Новый композиционный материал с иммобилизованным реагентом для определения благородных металлов. // Республиканская научно-

- 11. Жураев И.И. Определение ионов кадмия как загрязнителя окружающей среды.// Республиканская научно-практическая конф. «Достижения, проблемы и перспективы инновационного развития» 2016. С. 343.
- 12. Махмодалиев С.Б., Сманова З.А., Яхшиева Х.Ш., Жураев И.И. Установление состава комплекса по методу изомолярных серий при определении золота. // «Молодой учёный» Казань 2017. № 29 (163). С. 3-5.
- 13. Жўраев И.И., Сманова З.А. Антипириновые производные как аналитические реагенты на ионы меди. // ТКТИ Кимё,нефт-газни кайта ишлаш хамда озик-овкат саноатлари инновацион технологияларини долзарб муаммолари. 2017. С.229.
- 14. Жураев И.И., Шохидова Д.Н., Гафурова Д.А., Сагдуллаева Л.Б. Сорбционное определение ионов меди полимерными иммобилизованными реагентами и их применение в анализе промышленных металлов.//Узбекистонда аналитик кимёни ривожланиш истикболлари. УзМУ. 2018. С.40-41.
- 15. Жураев И.И., Сманова З.А. Изучение сорбции меди(II) 1-(2-пиридилазо)-2 окси нафталин-6-сульфокислым натрием. //Современные проблемы и перспективы химии химико-металлургического производства. г. Навои, Узбекистан. 2018. —86-87.
- 16. Яхшиева 3.3., Жураев И.И., Сманова 3.А. Аспекты применимости 1-(2-пиридилазо)-2 окси нафталин-6-сульфокислого натрия при определении иона Ag(I) //Современные проблемы и перспективы химии химико-металлургического производства г.Навои, Узбекистан.— 2018.—73-74

Автореферат Самарқанд давлат университети «СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси» журнали тахририятида тахрирдан ўтказилди (24.01.2019).

2008 йил 19 июнь 68-буйруқ 2019 йил 24-январда ношрлик бўлимига қабул қилинди. 2019 йил 25-январда оригинал-макетдан босишга рухсат этилди. Бичими 60х84/1,6. «Тітеѕ New Roman» гарнитураси. Офсет қоғози. Шартли босма табоғи 2.75. Нашриёт ҳисоб табоғи 2,0. Адади 100 нус ха. 114-буюртма.

СамДУ босмахонасида чоп этилди. 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15

