

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

АРОНБАЕВ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ЭКОТОКСИКАНТЛАРНИ СОРБЦИОН КОНЦЕНТРАЦИЯ ВА
АНИҚЛАШДА ПИВО ОЛИШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН АЧИТҚИ
ҲУЖАЙРАСИ ДЕВОРИ АСОСИДА ОЛИНАДИГАН
БИОСОРБЕНТЛАР**

**02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси**Оглавление автореферата докторской диссертации****Content of the abstract of doctoral dissertation**

Аронбаев Сергей Дмитриевич

Экотоксикантларни сорбцион концентрлаш ва аниқлашда пиво

олишда қўлланиладиган ачитки ҳужайраси девори

асосида олинадиган биосорбентлар 3

Аронбаев Сергей Дмитриевич

Сорбционное концентрирование и определение

экотоксикантов с использованием биосорбентов

на основе клеточных стенок пивоваренных дрожжей 31

Aronbaev Sergey

Sorption concentration and determination ecotoxics

using biosorbentsbased on the cell walls of yeast brewing 59

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 84

2

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

АРОНБАЕВ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ЭКОТОКСИКАНТЛАРНИ СОРБЦИОН КОНЦЕНТРАЦИЯ ВА
АНИҚЛАШДА ПИВО ОЛИШДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН АЧИТҚИ
ҲУЖАЙРАСИ ДЕВОРИ АСОСИДА ОЛИНАДИГАН
БИОСОРБЕНТЛАР**

**02.00.02 – Аналитик кимё
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016 йил

3

Докторлик диссертациясининг мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси қошидаги Олий аттестация комиссияси томонидан 30.09.2014/В2014.3-4.К43 рақам билан рўйхатга олинган

Докторлик диссертацияси Самарқанд давлат университетида бажарилди.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз) ik-kimyo.nuu.uz манзилдаги веб сайтга ва www.ziynet.uz манзилидаги «Ziynet» ахборот-таълим порталига жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи Насимов Абдулло Мурадович,
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Шабилалов Азод Ахмедович
кимё фанлари доктори, профессор

Бабаев Бахром Нуриллаевич
кимё фанлари доктори

Сманова Зулайхо Асаналиевна
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот Тошкент кимё технология институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги 14.07.2016.К.01.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2016 йил «___» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади.
(Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси 4-ўй, Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс:

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университети Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил:100174, Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, ЎзМУ фундаментал кутубхонаси. Тел: (99871) 246-67-71.

Диссертация автореферати 2016 йил « ____ » _____ тарқатилди.

(2016 йил « ____ » _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

А. С. Рафиков

Фан доктори илмий даражасини берувчи Илмий
кенгаш раиси , к.ф.д., профессор

Д. А. Гафурова

Фан доктори илмий даражасини берувчи Илмий
кенгаш котиби, к.ф.д.

З. А. Сманова

Фан доктори илмий даражасини берувчи Илмий
кенгаш хузуридаги илмий семинар раиси
ўринбосари, к.ф.д.

4

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда жаҳонда қишлоқ хўжалиги чиқиндилари асосида турли-туман, янги сорбцион материаллар олиш ҳамда улардан кимё саноатининг технологик жараёнларида, оқава сувларни тозалашда ҳамда ер усти сувларининг ремедиация қилишда кенг миқёсида ишлатилиб келинмоқда.

Мамлакатимизда мустақиллик йилларида саноатнинг турли соҳаларига замонавий технологияларни киритиш, модернизация қилиш ва улар асосида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришга асосланган бир қатор янги саноат корхоналари ишга туширилди. Бундай корхоналарда сувни тайёрлашда ҳамда оқава сувларини тозалашда турли шаклдаги экотоксикантли адсорбцион материаллар кенг қўлланилади. Оғир металллар (ОМ), радионуклидлар, фенол тутган моддалар атроф-муҳитни асосий ифлослантирувчилар бўлиб, уларнинг мониторингини олиб бориш экоаналитиканинг ҳам назарий, ҳам амалий нуқтаи назардан долзарб масалалари ҳисобланади.

Бугунги кунда жаҳонда сувли муҳитда оғир металлларнинг ультрамикромикдорларини аниқлаш имконини берадиган кўплаб физикавий ва физик кимёвий тадқиқот усуллари мавжуд, бироқ улар ҳам рухсат этилган микдор (РЭМ) ва ундан кам даражада керакли сезгирликни таъминлаб бера олмайди. Жаҳон миқёсида оғир металллар, радионуклидлар, фенол тутган моддалар атроф-муҳитни асосий ифлослантирувчилар бўлиб, уларнинг мониторингини

олиб бориш юзасидан мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада, жумладан, қуйидаги масалаларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: сорбциялаш технологияларини амалга ошириш учун турли табиий ва сунъий материаллар асосида қайта тикланадиган ҳамда тақчил бўлмаган хомашёга асосланган арзон сорбент ишлаб чиқариш; турли таксономик гуруҳга мансуб кўпчилик микроорганизмлар ўзида оғир металлларнинг, радионуклид ва бошқа экотоксикантларнинг тегишли миқдорини тўплаш хусусиятига эга бўлган микроорганизмлардан биосорбцион материаллар яратиш; қимматбаҳо синтетик ва табиий сорбцион материалларни ўрнини боса оладиган янги сорбентлар яратиш; қишлоқ хўжалиги чиқиндилари ва тирик микроорганизмлар асосида янги сорбцион материаллар олиш; пиво тайёрлаш ачитқиси сахаромицетлар ёрдамида оғир металл ионларини сорбциялаш қобилияти аниқлаш; ачитқилар хужайраларидан олинган сорбентларни биосорбцион хусусиятларини аниқлаш, шунингдек пиво ишлаб чиқариш жараёнлари чиқиндилари асосида оғир металл, токсинлар ва радионуклидарни ажратиб олиш учун янги биосорбентлар яратиш.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2009 йил 11 мартдаги ПҚ-1071-сон «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури тўғрисида»ги, Вазирлар Маҳкамасининг 2013 йил 27 майдаги 142-сонли «2013-2017 йилларида Ўзбекистон Республикасида атроф-муҳит муҳофазаси бўйича ҳаракатлар дастури тўғрисида»ги қарори

5

ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республикаси фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишлари билан боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи.

¹Технологик жараёнларда, сув тайёрлашда ҳамда оқава ва ер усти сувларини ремедиация қилиш бўйича микроорганизмлар асосида янги сорбцион материаллар олиш устидаги илмий тадқиқотлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида, жумладан, McGill University Monreal, (Канада); School of Biotechnology, Chemical and Biomedical Engineering Technic University (Ҳиндистон); Department of Microbiology and Biotechnology, Bangalore (Ҳиндистон); Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Ankara, Туркия); Institute of Landscape Ecology, Ceske Budejovice (Чехия); Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (Хитой); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (Бразилия) тизимли равишда олиб борилмоқда.

Экологик муаммоларни ҳал қилиш мақсадида экотоксикантларни биосорбцион концентрлашни аниқлашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: жумладан, микроорганизмлар ёрдамида токсикантлар ажратиб олинган (McGill University Montreal, Канада); пиво тайёрлаш ачитқиси сахаромицетлар ёрдамида оғир металл ионларини сорбциялаш қобилияти аниқланган (Institute of Landscape Ecology, Чехия); тирик микроорганизмларнинг биосорбциялаш самарадорлиги кўрсатилган (ФДУ РИМ «Курчатов институти», Қозон технология университети, Россия); экотоксикантларга толерант бўлган микроорганизмларнинг мутант турлари аниқланган (Харьков техника университети, Украина); ачитқилар ҳужайраларидан олинган сорбентларни биосорбцион хусусиятлари аниқланган (Тбилиси давлат университети, Грузия); ачитқиларнинг тирик ва ўлик ҳужайраларидан биосорбцион материаллар олинган (Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering Туркия; Chemical and Biomedical Engineering Technic University, Хиндистон); биосорбентлар сорбцион сиғими бўйича кўпгина табиий ва синтетик сорбцион материаллардан устунлиги кўрсатилган (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Хитой); пиво ишлаб чиқариш жараёнлари чиқиндилари асосида оғир металллар, токсинлар ва радионуклидарни ажратиб олинган (Самарқанд давлат университети, Ўзбекистон).

—¹ Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.works.doklad.ru>, <http://www.km.ru>, www.dissercat.com, <http://www.fundamental-research.ru>, Vijayaraghavan K., Yun Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. // Biotechnol. Adv. -2008.- Vol. 26. —P. 266–291. ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

6

Дунёда озиқ-овқат ва ишлаб чиқариш чиқиндилари биомассасини йўқотиш усуллари бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: қимматбаҳо синтетик ва табиий сорбцион материалларни ўрнини боса оладиган янги сорбентлар яратиш; қишлоқ ҳўжалиги чиқиндилари асосида янги сорбцион материаллар олиш; тирик микроорганизмлар асосида биосорбентлар яратиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Технологик объектлар ва табиий сув манбаалари юзасидан оғир металллар, радионуклидлар ва токсинларни микроорганизмлар ёрдамида ажратиш бўйича адабиётлар шарҳи шуни кўрсатадики, маълумотлар фақат ошиб боровчи хусусиятга эга.

Энг кўп иқтибослик даражасига эга муаллифларнинг ишлари: В. Volesky, D. Kratchovil, A. Ozer, D. Ozer, A. Kapoor, T. Viraraghavan, J.L. Wang, C. Chen, R.F. Vieira, D. Park, G.M. Gadd, S. Ilhan, A. Cabuk ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. «Илфор» инновацион технологияларга мансуб бундай изланишларни BV Sorbex, Inc. корпорацияси (Montreal, Канада ҳисобланиб) бошлаб берган, бу коорпорацияга тижорат биосорбцион технологияси асосчиси В. Valevskiy асос солган.

Қатор МДХ давлатларининг олимлари: Г.И. Каравайко, А.Д. Буракаева,

И.С. Жубанова, Р.А. Гаранин, М.В. Шулаев, О.В. Браварова биосорбцион технологиялари ривожига салмоқли ҳисса қўшишди. Уларнинг тадқиқотлари турли таксономик гуруҳга кирувчи тирик микроорганизмлар ёрдамида биосорбциянинг самарадорлигини аниқлашга, захарли моддаларнинг катта миқдорига толерант бўлган мутант штаммларни топишга қаратилган эди. Биосорбцион технологиялар-моддаларни қаттиқ матрицада концентрлаш эканлигини инобатга олсак, аналитик мақсадларда экотоксикантларни сорбцион концентрланиш асосларини яратган мутахассислар Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин, Н.Л. Москвин, Л.Г. Царицина, В.М. Иванов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, З. Темердашевнинг ишлари эътиборга лойиқ.

Ўзбек олимларни ҳам бу соҳада илмий изланишлар олиб борганлар, жумладан, уларнинг ишлари бевосита ёки билвосита моддалар сорбцияси, демак, уларни полимер плёнкаларда, толаларда, хитозанда, синтетик ионалмашинувчи смолаларда, фаоллаштирилган кўмирда концентрлаш билан боғлиқ. Бунга Б.Д. Кабуловнинг газ ва суюқлик хроматографияси учун модифицияланган целлюлоза тутган сорбентлар олиш, З.А. Сманованинг табиий муҳит объектларида оғир металлларни органик реагентлар имобилланган полимер ташувчилар ёрдамида таҳлил қилишнинг спектроскопик аниқлаш усуллари, академик С.Ш. Рашидова раҳбарлигида хитозан асосида биологик фаол моддалар ишлаб чиқилган, Х.Т.Шариповнинг қимматбаҳо, нодир ва уларга йўлдош металлларни сорбцион концентрлаш технологияларини ривожлантириши, А.М. Геворгяннинг илмий тадқиқот ишларини электрохимёвий анализ усуллари, жумладан оғир металллар ионларини индикаторли электродлар юзасига уларнинг электрохимёвий концентрланиш босқичида ютилиш ҳодисаларига асосланган анодли инверсион вольтамперометрия усулига бағишлаган.

7

Юқоридагиларга қўшимча сифатида пиво тайёрлашда ишлатиладиган ортиқча *Saccharomyces cerevisiae* ачитқисидан фойдаланиш ва уларни йўқотиш жуда муаммоли эканлигини, яхши ёритилмаганлигини, оғир металлларни аналитик мақсадларда концентрлаш эса умуман маълум эмаслигини айтиб ўтиш керак. Бу эса тадқиқотчилар қўлида бошқа самарали микроорганизмларнинг бўлганлиги билан тушунтирилади. Биосорбцион технологиялар соҳасида танилган Б. Валеский, Д. Кратчовил, З. Холан пиво тайёрлаш ачитқиси сахаромицетларни оғир металллар ионларини сорбциялаш қобилияти ўртача эканлиги туфайли талаб яхши бўлмаслигини башорат қилишган. Лекин 2000-йилларнинг бошида турк (А. Ozer, D. Ozer), сўнгра ҳинд (V. Padmavathy, P. Vasudevan, S.C. Dhingra) ва хитойлик (J.L. Wang, C. Chen) олимлари томонидан ачитқиларнинг тирик ва ўлик ҳужайраларининг биосорбцион имкониятларидан фойдаланиш мумкинлиги кўрсатилди, улар баъзи ҳолларда сорбцион сифими бўйича кўпгина табиий ва синтетик сорбцион материаллардан устун эканлиги исботланди. Фақат бир нечта ишларгина оғир металлларнинг ультрамикрoконцентрацияларини

микроорганизмлар ёрдамида биосорбцион концентрлаб, атом-абсорцион усулда аниқлашга қаратилган (А. Maqulelra, Н. Bag, В. Godlewska-Zylkiewicz).

Юқоридагиларнинг барчаси пиво ишлаб чиқариш жараёнининг ачитқи чиқиндиларини сорбцион-аналитик хоссаларини аниқлаш, улар асосида муҳандислик-экологик ва аналитик мақсадларда ишлатиладиган биосорбентлар олиш билан боғлиқ бўлган илмий тадқиқотларнинг каттагина майдони юзага келганидан далолат беради ва бу йўналишида тадқиқотларни амалга ошириш долзарб, илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ИТД 2012 - 08 «Пиво ишлаб чиқариш жараёнлари чиқиндилари асосида оғир металллар, токсинлар ва радионуклидарни ажратиб олиш учун биосорбентлар яратиш» мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади *Saccharomyces cerevisiae* ачитқи хужайра девори биомассасидан олинадиган биосорбентлар ёрдамида табиий шароитда оғир металллар ионлари, радионуклидлар ва бошқа экотоксикантларнинг кичик миқдорларини концентрлаш ҳамда сувли муҳитда оғир металлларни аниқлаш усулларини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ачитқи хужайра девори биомассаси асосида биосорбент олиш технологиясини ишлаб чиқиш ҳамда олинган биосорбентларининг физик кимёвий ва сорбцион-аналитик хоссаларини таҳлил қилиш;

оғир металллар ионларининг селектив биосорбцияланиши жараёнида ачитқи хужайра деворининг функционал гуруҳларини таъсирлашиш механизмини ва муҳим функционал гуруҳларини аниқлаш;

аналитик мақсадда фойдаланиш учун биосорбентларнинг адсорбцион ва эксплуатацион хусусиятларини ошириш мақсадида қаттиқ биосорбент олиш учун ачитқиларнинг хужайра деворлари биомассасини қаттиқ юзага

8

модифицирлаш ва иммобиллаш;

оғир металл ионларининг қуйи аниқлаш концентрациясини ва биосорбцион концентрлашнинг аналитик имкониятларини баҳолаш учун оғир металл ионларининг натив ва иммобилланган биосорбентларда сорбция десорбция жараёнлари кинетикасини солиштириш;

дастлабки биосорбцион концентрлаш орқали инверсион вольтамперометрик усулида сувли муҳитларда оғир металл ионалари РЭМ ва ундан кичик миқдорларини аниқлаш усулини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти оғир металллар, радионуклидлар, фенол сақловчи поллютантлар ва уларни ачитқи хужайра девори асосида олинган биосорбентлар.

Тадқиқотнинг предмети АХД асосида олинган биосорбентлардан оқава, ер усти, ичимлик сувларидаги кўрғошин, кадмий ва мис каби оғир металллар ионларини дастлабки концентрлашда фойдаланиш ва уларни

инверсион-вольтамперометрик усулда аниқлаш.

Тадқиқотнинг усуллари. Ишда ИҚ- ва H^1 ЯМР-спектроскопия, потенциометрик титрлаш, элемент анализ, электрокинетик дзетта потенциални аниқлаш, сорбцион, вольтамперометрик, шунингдек, қаттиқ симоб-графитли электрод ёрдамида инверсион вольтамперометрия усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги куйидагилар иборат:

илк бор *Saccharomyces cerevisiae* ачитки хужайра девори асосида олинган сорбентлардан оғир металллар гуруҳлари, радионуклидлар ва токсинларни аналитик мақсадларда концентрлаш учун қўлланилган;

сорбентлар ёрдамида дастлабки биосорбцион концентрлашдан фойдаланиб, уларнинг РЭМ ва ундан кичик миқдорларини сувли муҳитда инверсион-вольтамперометрия аниқлаш усули ишлаб чиқилган;

илк бор тажриба ёрдамида ачитки хужайра деворлари биополимерларининг функционал гуруҳларини оғир металллар ионларини ўзига хос ва ўзига хос бўлмаган боғланишларига қўшган ҳиссаси аниқланган;

биосорбентларнинг миқдорий десорбцияси ва регенерациясини амалга ошириш «эритма-биосорбент» гетероген системасида ион алмашинув жараёнининг сольватацион-координацион механизми аниқланган;

илк бор комплекс ҳосил қилувчи металл ионининг нисбий электроманфийлиги сорбентнинг бирламчи сорбцион қобилятини таққослаш учун муҳим кўрсаткич эканлиги кўрсатилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси. Оғир металллар кичик концентрациясини АХД асосидаги биосорбент ёрдамида дастлабки концентрлаб, инверсион-вольтамперометрик аниқлаш учун усул ва электрокимёвий датчик таклиф қилинди. «Томчи» да аниқлаш имконини берадиган электрокимёвий датчикка ЎЗР нинг фойдали модель патенти олинди.

Оғир металллар ионлари, радионуклидлар ва органик фенол сақловчи моддаларни суюлтирилган сувли эритмаларда концентрлаш учун пиво

9

тайёрлаш ачитқиси чиқиндисини асосида олинган янги сорбцион материал олинди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги назарий жиҳатдан асослаб берилди ва тажриба йўли билан замонавий физик-кимёвий ва физикавий тадқиқот усуллари (атом абсорбцион, ЯМР, УБ, ИҚ спектроскопия, потенциометрик титрлаш, инверсион вольтамперометрия ва ҳ.к.) ёрдамида тасдиқланди. Олинган натижаларнинг ишончлилиги тегишли математик моделларни регрессион анализ тенгламаларини статистик дастурлар ёрдамида тузиш билан исботланди; анализ натижаларини ҳақиқийлиги мезонлари ва кимёвий тажрибалар: реал, модели ва эталонли намуналарда «қўшимчалар усули», «киритилди-топилди» исботланди.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти оқава, ер усти ва ичимлик сувлари таркибидаги экотоксикантларни РЭМ ва ундан паст миқдорларини назорат қилишда; кумуш нанозаррачалари ва бошқа биоген элементлар билан фаоллаштирилган пиво олиш ачитқиларининг автолизати асосида энтеросорбентлар ва БФҚлар олиш учун озиқ-овқат ва фармацевтика саноатида такомиллаштиришда фойдаланиш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти муҳандис-экологик мақсадларда янги сорбцион материалларни яратишда; технологик эритмаларнинг «дум «ларидан оғир ва қимматбаҳо металлларни ажратиб олиш бўйича сорбцион технологияларда; ер усти ва оқава сувларни рециклга қайтариш учун ремедиациялашнинг сорбцион технологияларида; атроф муҳитни хавфли ва захарли чиқиндилар билан ифлослантirmайдиган тоза корхона системаларини режалаштириш ҳамда ташкиллаштиришда мақсадли давлат дастурларини ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ачитқи хужайраси девори асосида олинадиган биосорбентлар ёрдамида табиий шароитда оғир металллар ионлари, радионуклидлар ва бошқа экотоксикантларнинг кичик миқдорларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

кадмий, кўрғошин ва мис ионларини гуруҳлаб инверсион вольтамперометрик усулида дастлабки биосорбцияли концентрлаш ёрдамида аниқлаш усули Навоий тоғ-металлургия комбинатида жорий этилган. («НТМК» АЖнинг 2016 йил 13 октябрь 01-01-07/10960-сон маълумотномаси). Илмий тадқиқотлар натижасида ишлаб чиқилган усулнинг сезгирлиги ионларни топиш аниқлиги сақлаб қолинган ҳолда 1-2 тартибга (аниқлашда хато < 10%) ошириш имконни беради.

ачитқи хужайраси девори асосида биосорбент олиш технологияси Ўзбекистон-Чехия қўшма корхонасининг «Pulsar-Group Brewer» МЧЖга жорий этилган. («Pulsar-Group Brewery» МЧЖнинг 2016 йил 22 мартдаги 92-сон маълумотномаси). Синтез қилинган биосорбентларни қўллаш орқали оқава сувлардан оғир металллар концентрациясини бошланғич миқдорига нисбатан 2,5 марта камайтиришга эришилди;

10

оғир металллар ионларининг биосорбциясида иштирок этган функционал группаларини аниқлашда физикавий ва физика-кимёвий усулларда таҳлил қилиш тадқиқотлар натижаси ҳамда натив биосорбент олиш технологияси ва унга магнитбошқарувчи хусусият бериш модификацияси амалга эшириш тадқиқотлар натижаси Исроил-Канада медицина тадқиқотлари институти нинг илмий лойиҳаларида (0394567 ва 034582) фойдаланилган (2016 йил 2 сентябрь 514789239-сон маълумотномаси). Илмий-тадқиқотлар натижасида янги микроорганизмлар штаммлари ва иммуно-диагностикумлар яратилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 21 та илмий-амалий анжуманларда, жумладан, XIX умумий ва амалий кимё бўйича

Менделеев съезди, 2011, (Волгоград); «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» II Бутунроссия конференцияси, 2013 й. (Краснодар); Xth International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds 2013 (Tashkent – Bukhara); Internationale symposium «Okologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung» EURO-eco - 2013 (Hannover, Germany); International Scientific and Practical Conference «WORLD SCIENCE», «New Opportunities in the World Science» 2015, (Abu-Dhabi, UAE); Халқаро симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015. (С.-Пб.); халқаро конференциялар «Ломоносов - 2008, 2009, 2011, 2013, 2014 (Москва); «Менделеев 2013» (С Пб.); «Экологический интеллект» 2011, 2012, 2013 (Днепропетровск, Украина); экологик конгресслар «Северная Пальмира» 2011, 2013, (С.-Пб.); «Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность» (ЮНЕСКО ҳамкорлигида), 2011, 2012 (Москва) мавзуларидаги республика ва халқаро илмий-амалий конференцияларда маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган. «Инверсион вольтамперометрия учун компьютерлаштирилган мажмуа», «Оғир металлар ва радионуклидларни биосорбцион концентрлаш», «Пиво тайёрлаш ачитқиси, кумуш нанозаррачалари автолизати асосида энтеросорбентлар», «Биосорбент», «Магнит бошқарувли биосорбент» инновацион ишланмалари 2009, 2011, 2012, 2014 ва 2015 йилларда II, IV, V, VII ва VIII инновацион ғоялар, технологиялар ва лойиҳаларнинг Республика ярмаркаларида тақдим этилди (Тошкент).

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 50 та илмий иши чоп этилган, шулардан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 14 та мақола, жумладан, 11 таси республика ва 3 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олти боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 183 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар

келтирилган.

Диссертациянинг «Оғир металллар ва радионуклидларни микроорганизмлар ва улар асосидаги сорбентларда биосорбцион концентрлаш» деб номланган биринчи бобида оғир металллар ва радионуклидларни турли таксономик гуруҳга мансуб микроорганизмлардан фойдаланиб биосорбцион концентрлаш соҳасида дунё миқёсидаги тадқиқотларнинг таҳлили бўйича адабиётлар шарҳи келтирилган.

Биосорбция жараёнларини аниқлашда қўлланиладиган инструментал ва математик усуллар аниқланган. Оғир металллар ва радионуклидлар биосорбенти сифатида турли биомассаларнинг таққосий характеристикаси келтирилган. Қайд қилиш лозимки, *Saccharomyces cerevisiae* пиво тайёрлаш ачитқисининг биомассасини оқова ва ерусти сувларини ремедиациясида биосорбцион имкониятлари охиригача баҳоланмаган, уларни аналитик мақсадларда экотоксикантларни дастлабки концентрлаш учун биосорбент сифатида ишлатилиши умуман кўриб ўтилмаган.

Диссертациянинг «Тадқиқот ўтказишда ишлатилган асбоб-ускуналар ва материаллар» деб номланган иккинчи бобида материаллар, асбоблар ва тадқиқот ўтказиш усуллари келтирилган. Ачитқи чўкиндиси пиво ишлаб чиқариш жараёнида арпанинг маданий ачитқилари *Saccharomyces cerevisiae* штамми W34 билан ачитишда чиқинди сифатида олинади. Арпа қолдиқлари ва маданийлаштирилган муҳит элементларидан иборат ачитқи биомассаси цилиндр-конуссимон танк (ЦКТ) дан олинади ва махсус қайта ишланади. Олинган натив биосорбент фақат АХД ва унинг қисмларидан ташкил топган бўлиб, қуйидаги физик-кимёвий хусусиятларга эга: элемент таркиби – С – 47,8-48,6%; N - 5,7 - 6,1%; Н – 6,86%; солиштирма юзаси (БЭТ бўйича) – 98,0 – 118,6 м²/г; золлиги 18-22% дан кўп эмас.

Оғир металллар ионларининг концентрациялари атом-абсорбцион усулда «Сатурн-1» (Россия) ва «Solar» (АҚШ) спектрофотометрларида амалга оширилди. Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} ионларини мунтазам аниқлаш учун компьютерлаштирилган вольтамперометрик мажмуа модернизациялашган полярографа ПУ-1 негизида бажарилди (Гомель, Беларусь).

АХД тузилишини аниқлаш бўйича тадқиқотлар Лейпциг университети кимё ва минералогия факультетининг (Германия) лабораторияларида Shimadzu FT-IR 8400S (Япония) ИҚ-Фурье спектрометрлари ёрдамида амалга оширилди. АХД намуналарининг оғир металл ионларининг биосорбциясидан олдинги ва кейинги ИҚ-спектрлари 400-4000 см⁻¹ соҳада ёзиб олинди.

12

ЯМР¹H спектрлари ЯМР-спектрометр (Bruker WM-250 да 250 МГц ишчи частотада), эритувчи сифатида дейтерийли сувдан фойдаланган ҳолда ёзиб борилди. Спектрларни таҳлил қилиш учун ИҚ ва ЯМР спектроскопияси бўйича маълумотнома ва услубий адабиётларлар қўлланилди. АХД биомассасининг ζ-потенциали турли рН кийматларда, оғир металллар ионларини сорбциясидан аввал ва кейин Zeta Sizer Nano 2S (Beckman Coulter

Inc., АҚШ) асбобида ўлчанди. Эритма рН ни аниқлаш ва потенциометрик титрлаш учун иономер И-130 дан фойдаланилди.

Биосорбция ва унга таъсир этувчи омилларни аниқлаш бўйича олиб борилган тажрибаларда концентрацияси маълум бўлган ОМ модели эритмаларидан сорбцияланишни аниқлаш ва бошланғич ва охириги эритмаларнинг концентрацияларини фаркидан биомассанинг сорбцион сифими ҳисобланади, бунда эритма ҳажми ва сорбент массаси эътиборга олинади.

Биосорбцияга ОМ ионининг бошланғич концентрацияси, биосорбент концентрацияси, эритма рН, ҳарорат, модификациялаш усуллари, биомассани иммобилизациясининг таъсири аниқланди. Ҳар бир ўлчашлар уч марта такрорланди. Олинган натижалар асосида адсорбция изотермаси чизилди ва сорбция параметрлари ҳисобланди. Фрейндлих ва Ленгмюрларнинг мономолекуляр адсорбция моделлари ёрдамида биосорбцияланиш тавсифининг тўғрилиги тўғри чизиқли боғлиқлик функциясидан келтириб чиқарилди ва Excel® for Chemists ёрдамида ҳисобланган регрессия коэффициенти R^2 бўйича баҳоланди.

Қаттиқ биосорбент олиш учун қаттиқ ташувчиларда АХД биомассаларини иммобилизациясини амалга ошириш, уларни Са-альгинатли ва полиакриламидли гелга киритишга асосланган.

Диссертациянинг **«*Saccharomyces cerevisiae* ачитқиларнинг биомассасини физик-кимёвий хусусиятларини аниқлаш»** деб номланган учинчи бобида *Saccharomyces cerevisiae* АХД тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашга бағишланган.

ИК- ва N^1 ЯМР-спектроскопия усуллари ёрдамида АХД тузилиши жиҳатидан целлюлоза ва D-глюкозаникига ўхшашлиги ва ўзаро α -1,4- ва β 1,6-боғлар орқали боғланган глюкоза қолдиқларидан ташкил топган бир неча хил полисахаридлар молекулаларини тутган глюкан ачитқисидир.

Бисорбцияда потенциал иштирок этадиган функционал фаол гуруҳларни (ФФГ) топиш ва уларни ионланиш константаларини аниқлаш учун протонлашган 0,1МНСl ёрдамида АХД биомассаси потенциометрик титрланди. Титрлаш 0,1М NaOH билан амалга оширилди.

Ҳар қандай ҳолда ҳам умумий концентрацияси 2,9 ммоль/г бўлган учта ФФГ сорбентнинг H^+ -ионлари бўйича статик сифимига мос келади. Уч ФАГ умумий концентрацияси 2,9ммоль/г, H^+ -ионларига сорбентнинг статистик ҳажмига мос келиши аниқланган. График ва ҳисоблаш усули билан Гендерсон-Гассельбах тенгламалари асосида ФАГ ионларининг константалари аниқланган, pK $5,52 \pm 0,06$; $6,70 \pm 0,02$ и $9,48 \pm 0,05$ иборат булган ва биз

томондан карбоксил, фосфорил ва аминок-гуруҳлар деб идентификация килинган.

Сорбция жараёнлари сорбент юзасининг зарядига боғлиқ бўлганлиги

учун, АХД юзасининг электрокинетик ζ - потенциални эритма рНга боғлиқлигини аниқлаш бўйича тажрибалар олиб борилди. Эритма муҳити нейтралга яқин бўлган эритмаларда ζ - потенциал $-18 \div -15$ мВ га тенглиги, кислотали муҳитда эса кескин ортиб рН~2 да ўз максимумига $\geq +5 \div +7$ мВ етиши топилди. ζ -потенциалнинг минимал қийматини ишқорий ва кучсиз кислотали муҳитларда рН~6 қабул қилади. Манфий заряд биополимерда ФФГ лар, масалан -COOH, -NH₂, -OH борлиги билан боғлиқ.

Pb⁺² ионлари сорбцияси мисолида биосорбция амалга оширилишидан аввалги ва кейинги ζ - потенциаллар солиштирилди. Изоэлектрк нуқта, яъни кислотали ва ишқорий гуруҳлар ўртасидаги мувозанат рН~3 да кузатилиши аниқланди. Бу қийматдан паст нуқтада биосорбент юзаси мусбат зарядга эга бўлади ва оғир металллар катионларининг электростатик тортилишида иштирок этмайди. Pb⁺² сорбциясида ζ - потенциалнинг манфий қийматга ўтиши кузатилди.

Шундай қилиб, биосорбентнинг оғир металллар ионларига нисбатан энг юқори сорбциясини рН нейтрал соҳада кузатиш мумкин.

Биз олган биомасса фақат ўлик ҳужайралардан иборат бўлганлигидан, биоаккумуляция тўлиқ истисно қилинди ва оғир металллар ионларининг биосорбцияси специфик ва носпецифик боғланиш механизмлари бўйича бориши аниқланди. Улардан биринчиси оғир металллар катионларининг АХД биополимерларининг специфик ФФГ лари билан кимёвий таъсирлашувини билдиради, бунда ион-металл- сорбент комплекси қуйидаги схема асосида ҳосил бўлиши мумкин: $M + aMS \rightarrow K_M MS_{aM}$, бу ерда М- металл иони; S- АХД биополимерининг боғланиш сайти; K_М- боғланиш константаси, оғир металллар ионларини биополимернинг специфик функционал гуруҳига мойиллигини билдиради; а_м- стехиометрик коэффициент.

Ион алмашилиши ҳам биосорбция билан биргаликда боради. АХД ни полисахаридлигини ҳисобга олсак, улар асосидаги биосорбент кучсиз кислотали ионит эканлиги ва унинг сорбцион сиғими сувли муҳитнинг рН га боғлиқ эканлиги келиб чиқади. Бунда эритманинг кислоталилигини ўзгариши оғир металллар ионларининг сорбентнинг функционал гуруҳлари билан боғланиш жараёнига таъсир қилади, чунки $L \rightarrow H^+$ координацион боғнинг энергияси $L \rightarrow Me^{2+}$ (L ва Me- тегишлича лиганд ва металл ионлари) боғ энергиясидан катта. Рақобатли сорбция вақтида муҳит рН << 7 бўлганда H⁺ ионлари металлни сорбентдан сиқиб чиқаради ва уларнинг сорбентдаги миқдори сорбентдан сиқиб чиқарилган оғир металллар ионлари миқдорига эквивалент бўлади. Шунинг учун оғир металллар катионларининг «сувли эритма-биосорбент» гетерофазали системасида тақсимланиш механизми муҳит рН қараб тузларнинг сувли муҳитда электролитик диссоциацияланиши ва оғир металллар катионларининг сорбентнинг монодентат анионлари марказларига сорбцияси [Sorb(-COO⁻·nH₂O)] сифатида қараш мумкин. Бунда

килувчиси ва анион (сорбциянинг дентат маказлари) ҳамда нейтрал (сув молекулалари) лигандлар $\text{Sorb}-[(\text{COO}^-)_2\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n]$ тутган бўлади.

Минерал кислоталар таъсирида биосорбент юзасидан ОМ ионларини десорбцияси Me^{2+} ионларини биосорбент юзасидаги H^+ катионларига алмашилиш механизми бўйича боради.

$\text{Sorb}-[(\text{COO}^-)_2\text{Me}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n] + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Sorb}-[(\text{COOH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n] + \text{Me}^{2+}$ Олиб борилган ИҚ-спектроскопия тадқиқотлари шуни кўрсатадики, ионлар билан тўйинган ОМ ва бошланғич биосорбент учун олинган ИҚ спектрларда фақат қисман ўзгаришлар кузатилади, бу ОМ катионларини носпецифик боғланишининг улуши катталигидан далolat беради, бунга сабаб ζ -потенциалнинг катталиги ва ишораси, муҳит рН, эритма концентрацияси, ионларнинг заряди, уларнинг радиуси, ва сорбент ғоваклилиги.

Шундай қилиб, олиб борилган тадқиқотлар шуни кўрсатадики, биосорбция бир вақтнинг ўзида бир нечта механизм бўйича бориши мумкин, сорбент юзасида боровчи таклиф этилган ион алмашилиш механизми эса десорбцияни амалга ошириш ва бундай биосорбентларни регенерацияси учун керак бўладиган реагентларни танлаш имконини беради.

Диссертациянинг «*Saccharomyces cerevisiae* АХД нинг сорбцион аналитик хоссалари ва унга таъсир этадиган омилларни ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобида АХД га Pb(II), Cd(II), Cu(II), U(VI) ионлари ва фенол сорбцияси изотермаларини тахлилига бағишланган.

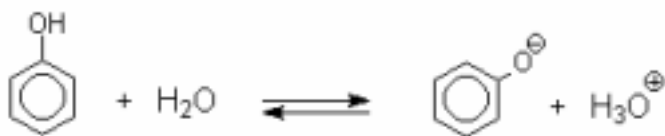
Эритмадаги ўрганилаётган ионларнинг дастлабки концентрациясини, рН, биосорбент концентрациясини биосорбцион концентрлаш жараёнининг боришига таъсири аниқланди. Ионлар биосорбцияси Ленгмюрнинг мономолекуляр адсорбцияси моделида, Фрейндлих моделига қараганда яхшироқ тавсифланиши аниқланди.

Сорбент дозасини текширилаётган ионлар сорбциясининг самарадорлигига таъсирини аниқлаш шуни кўрсатдики, Cu(II) ионларининг биосорбцияси учун биомассанинг оптимал концентрация 1,0 г/л, Cd(II) - 2,5 г/л ва Pb(II) ~ 5,0 г/л ни ташкил қилди. Бу ҳодисани, оғир металлларнинг ўрганилаётган ионлари учун асосий сорбцияси «сайтлар»даги турли ФФГ ёрдамида амалга оширилади, бунда сорбент концентрацияси ортиб борса ўзаро экраниланиш содир бўлади, деб тушунтириш мумкин.

Оғир металллар ионларининг рН 3-7 соҳада биосорбцияси ўрганилди. Бу соҳани танланишига сабаб: биринчидан, эритманинг протонланиш даражасини юқори бўлиши деструкция ва сорбент юзасининг ζ потенциалини қайта зарядланишига, H^+ ионлари билан икки зарядли ОМ ионлари ўртасида рақобат пайдо бўлишига олиб келиши мумкин, иккинчидан, рН ≥ 7 ортиши мувозанатни металлларнинг қийин эрийдиган гидроксидларини ҳосил бўлиш томонига силжитади.

Шундай қилиб, АХД *S. cerevisiae*га Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} ионларини биосорбциясини амалга ошириш учун рНнинг оптимал қиймати рН 4,5 – 5,5 га тенг ҳисобланади. Таъкидлаш жоизки, U(VI) ионларнинг биосорбцияси рН

(5,5-6,0) соҳада боради, бунда уранил-ионларнинг максимал сорбцион сифимининг қийматлари куруқ сорбентга нисбатан 183,3 мг/гни ташкил қилади, бунда фенол биосорбцияси (фенол тартиқбли полютантлар) кислотали шароитда боради. Буни адсорбирланаётган моддани эритмадаги шакли билан тушунтириш мумкин. Масалан, фенолнинг кислоталик хоссаси унинг диссоциацияси билан аниқланади:



Фенол учун $\text{pK}_a = 10$. Фенол молкуласининг диссоциацияланиш даражасини pH га боғлиқлиги қуйидаги формула билан ҳисобланиши мумкин:

$$\theta = \frac{1}{1 + 10^{\text{ион. рK}_a - \text{pH}}}$$

Бу эса эритма pH ортиши билан манфий зарядланган фенолят ионларнинг улуши ортишини билдиради. Бунда OH^- ва $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ўртасида сорбция ўрни учун рақобат бориши мумкин, бунинг натижасида сорбентни фенолга нисбатан сорбцион қобиляти камаяди.

Кислотали муҳитда фенол молекуласининг ионланиши паст, лекин сорбент юзаси мусбат ζ -потенциалга эга бўлади ва физик сорбция учун яхши шароит туғилади. Шундай қилиб фенол биосорбцияси учун оптимал шароит: $\text{pH} \leq 3$; сорбент дозаси 3г/л; эритмадаги фенолнинг бошланғич концентрацияси 50 мг/л дан кам эмас; фаолланиш вақти (контакт) 180 дақиқа. Бунда $Q_{\text{макс.}} = 18,9 \text{ мг/г}$.

Оғир металллар ионларининг биосорбция жараёнида ачитқи хужайра деворидан олинган селектив биополимерлари функционал гуруҳларининг устуворлигини аниқлаш учун оғир металл ионлари бисорбциясида ФФГ устунлиги юзага келиши катта илмий ва амалий қизиқишга сабабдир. Шунга кўра, Pb^{+2} ионларининг сорбцияси мисолида, уларнинг биосорбцияга таъсири текширилди. Бунинг учун специфик функционал гуруҳлар препаратив органик кимё усулида кетма-кет блокировка қилинди: amino гуруҳ метилланди, карбоксил ва фосфорил гуруҳлар этерификация қилинди, сульфогидрил гуруҳ модификацияланди, липидлар экстракция қилинди. Pb^{+2} ионларининг бисорбцияси натижалари биосорбентнинг кимёвий модификация қилинмаган назорат намуналари билан солиштирилди.

Оғир металллар ионларининг биосорбциясида функционал гуруҳлар ҳиссаси қуйидагича камаяди: карбоксил > amino > фосфорил > сульфогидрил > липидлар.

U(VI) биосорбциясида ФФГ устунлигини аниқлаш бўйича ўхшаш тажрибалар олиб бориш натижасида бироз бошқачароқ кетма-кетлик аниқланди: бунда U(VI) биосорбциясида карбоксил гуруҳлар бош гуруҳ

ҳисобланса-да, аминотурухларга нисбатан фосфор тутувчи гуруҳларнинг таъсири каттароқ.

16

Saccharomyces cerevisiae АХД оғир металллар ионлари - Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , U^{+6} ва фенолга нисбатан биосорбцион потенциаллини аниқлаш натижалари 1-жадвалда келтирилган.

Жадвал 1.

***Pb(II)*, *Cd(II)*, *Cu(II)*, *U(VI)* ионлари ва фенолнинг *Saccharomyces cerevisia* ачитқи хужайра деворларига адсорбциясининг изотермаси параметрлари**

Металл	Фрейндлихни чизиқли тенгламаси бўйича ҳисоблар $\ln q_{\text{max}} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C$				Ленгмюрнинг чизиқли тенгламаси бўйича ҳисоблар $\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{bQ_{\text{max}}C}$			
	n	K _F	критериал тенглама	R ²	Q _{max} , мг/г	b	критериал тенглама	R ²
Pb(II)	0,598	2,951	$y=0,5441x+0,2988$	0,9002	125,0	0,0131	$y=0,5491x+0,0112$	0,9866
Cd(II)	0,390	6,025	$y=0,3738x+0,7846$	0,9797	34,48	0,0331	$y=0,3119x+0,0304$	0,8409
Cu(II)	0,380	3,980	$y=0,3471x+0,6630$	0,9840	25,60	0,0780	$y=0,4540x+0,0427$	0,9310
U(VI)	0,584	6,310	$y=0,6380x+0,8030$	0,9476	183,3	0,2766	$y=0,3611x+0,0044$	0,9898
C ₆ H ₅ OH	0,589	1,650	$y=0,5868x+0,2176$	0,9804	18,9	0,7405	$y=0,4705x+0,0526$	0,9987

Сувли эритмалардан Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ачитқи хужайраси деворига адсорбцияси механизмини тавсифлаш учун ва унинг лимитловчи босқичларини аниқлаш оғир металлларни аналитик аниқлашда жуда муҳим ҳисобланади. Вебер – Морриснинг диффузион моделидан ва псевдо-биринчи ва псевдо-иккинчи тартибли кинетик моделлардан (Лагерген модели).

2-жадвалда Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ионлари учун кинетик константаларнинг ҳисоблаб топилган қийматлари ва чизиқли регрессия коэффицентлари келтирилган.

Жадвал 2.

Ионлар биосорбцияси Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ачиткилар хужайра девори *Saccharomyces cerevisia* при 293 К кинетик модели

ионлар арти Ме та	q_e мг/г	Вебера-Морриса модели $q \cdot k_{id} =$	Псевдо-биринчи тартиб () $2,303 \log \log \frac{1}{1-k q_e}$ $- q_t = q_e -$	Псевдо-иккинчи тартиб $\frac{1}{1} \frac{1}{t} = + \frac{1}{t} \frac{2}{k q_e q_e}$
----------------------------	---------------	---	---	--

Л ^{II}								$t_{e e}^2$	
		k_{id1} $мг \cdot з^{-1} \cdot мин^{-0,5}$	R^2	k_{id2} $мг \cdot з^{-1} \cdot мин^{-0,5}$	R^2	k_1 $мин^{-1}$	R^2	k_2 $г \cdot мг^{-1} \cdot мин^{-1}$	R^2
Pb(II))	48,5	2,114	0,9176	0,755	0,9897	0,0084	0,8206	0,0206	0,9994
Cd(II))	32,9	0,193	0,9830	0,042	0,9042	0,0043	0,9122	0,0292	0,9970
Cu(II))	25,2	0,348	0,9893	0,111	0,9853	0,0048	0,8953	0,0292	0,9750

Кўриниб турибдики, Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ионлари биосорбцияси псевдо иккинчи тартибли тенгламалар билан яхши тавсифланади, бу ўз навбатида биосорбция жараёнларида қисман хемосорбция ҳам бораётганлигини билдиради.

Биосорбция термодинамикаси қуйидаги параметрлар билан ифодаланади: ΔG^0 – Гиббс энергияси, ΔH^0 – жараён энтальпияси ва ΔS^0 – жараён энтропияси.

Гиббс эркин энергияси металл ионларининг сорбент ва эритма К_D фазаси орасида тақсимланиш коэффициентига боғланган. 3-

17

жадвалда текширилаётган ионларнинг биосорбцияси термодинамик параметрлари берилган.

Жадвал 3.

Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ионларининг *Saccharomyces cerevisia* ачитқи хужайра деворларига биосорбцияси термодинамик параметрлари

Металл иони	T(K)	K _D	ln K _D	ΔG^0 (кЖ/моль)	ΔH^0 (кЖ/моль)	ΔS^0 (Ж/моль К)
Pb(II)	293	2,25	0,811	-1,976	23,34	86,4
	303	2,47	0,904	-2,277		
	313	2,63	0,966	-2,514		
Cd(II)	293	1,37	0,315	-0,767	24,49	86,2
	303	1,64	0,495	-1,247		
	313	1,79	0,582	-1,515		
Cu (II)	293	1,11	0,104	-0,253	24,86	85,7
	303	1,38	0,322	-0,811		
	313	1,52	0,410	-1,090		

Топилган энтальпия натижалари биосорбция жараёнларининг эндотермик хусусиятга эга эканлигини билдиради. Эркин энергиянинг манфий қиймати ΔG^0 биосорбциянинг спонтан табиатга эга эканлигидан далолат беради. Аниқланишича, ΔG^0 ўзгаришига жараён хароратининг ортиши сабаб бўлади ва бунда адсорбция кучайгани кузатилади. Бу эса биосорбент юзасида оғир металллар ионлари сорбцияланиши мумкин бўлган фаоллашган соҳанинг кўпайгани билан тушунтирилади. ΔG^0 нинг қийматларидан келиб чиққан ҳолда айтиш мумкинки, улар хемосорбция ҳодисасига сабаб бўладиган кимёвий реакцияларни амалга ошириш учун характерли бўлган қийматлардан паст бўлади (> 100 кЖ/моль). Термодинамик ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, биринчи навбатда биосорбент юзасида физик сорбция амалга ошади. Энтропиянинг мусбат қиймати, оғир металл ионларини биосорбент юзасида тасодифий тақсимланиш эҳтимоллиги юқорилигини кўрсатади.

Оғир металл ионларининг биосорбциясини реал шароитларга максимал даражада яқинлаштириш мақсадида, яъни оқава сувларда бир эмас кўп ионлар бўлганда, Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ионларининг сорбцияси мульти-ион системаларда аниқланди. Тажриба ўтказиш техникаси юқорида келтирилган методикага ўхшаш. Мульти-ионли аралашмалар дастлабки эритмаларни аралаштирилиб тайёрланди ва бунда ҳар бир оғир метал ионининг концентрацияси 1 ммоль/л тенг қилиб олинди.

АХД биосорбцион сиғимини оғир металллар ионларининг мувозанат концентрацияларига боғлиқлиги классик сорбция билан тавсифланиши мумкинлиги топилди, бунда адсорбент юзасида адсорбатнинг мономолекуляр қатлами ҳосил бўлади. Эритмада бегона ионларнинг бўлиши, асосий компонентга нисбатан сорбцион сиғимнинг пасайишига олиб келади. Масалан, Cd(II) ионларининг бўлиши сорбцион сиғимни Cu(II) ~ ионларига нисбатан 36% га пасайтиради, бинар аралашмада мис ионларининг бўлиши сорбентнинг сорбцион сиғимини Cd(II)–га нисбатан 40%. дан кўпроқ қийматга пасайтиради. Бегона ионларнинг бўлиши шунингдек биосорбцион

18

жараёнларда эътиборга олинадиган бошқа сорбцион параметрларнинг ўзгаришига ҳам олиб келади. Бу эса ди- ва три-ион ситемалар Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} биосорбцияси якка металл иони бўлгандаги механизм билан амалга ошишидан ва айна металл ионининг ФФГ га мойиллиги, унинг концентрацияга боғлиқлигидан далолат беради.

Бу тадқиқотлар натижаси 4-жадвалда келтирилган.

4- жадвалдан кўриниб турибдики, энг яхши адсорбцион қобилятни Pb(II) ионлари индивидуал ҳолда, шунингдек, ди- ва три-ионли системаларда ҳам намоён қилади. Три-ионли системада шунингдек, ионлар ўртасида боғловчи жойлар учун рақобат кузатилиб, у кўрғошин ва қисман мис ионлари учун хос, бу ачитқи ҳужайраси девори биополимерларининг

функционал гуруҳларини бу ионларга нисбатан кучли мойиллиги борлигидан далолат беради.

Жадвал 4.

Pb(II), Cd(II) ва Cu(II) ионларининг индивидуал ва мулти-ион системаларида *Saccharomyces cerevisia* ачитки ҳужайра деворларига сорбцияси сиғими

Оғир металл иони	Максимал сорбцион сиғим Q _{max} .		Металл ионларининг би ва учталик системалардаги умумий сорбцион сиғими, ммоль/г
	мг/г	ммоль/г	
Индивидуал металл ионлари системаси			
Pb ⁺²	125,0	0,603	
Cd ⁺²	34,96	0,311	
Cu ⁺²	27,93	0,439	
Иккита металл ионли система			
Pb ⁺² + Cd ⁺²			0,605
Pb ⁺²	102,53	0,495	
Cd ⁺²	8,64	0,11	
Pb ⁺² + Cu ⁺²			0,628
Pb ⁺²	92,83	0,448	
Cu ⁺²	11,43	0,18	
Cd ⁺² + Cu ⁺²			0,460
Cd ⁺²	20,24	0,18	
Cu ⁺²	17,85	0,28	
Учта металл ионли система			
Pb ⁺² + Cd ⁺² + Cu ⁺²			0,567
Pb ⁺²	65,68	0,317	
Cd ⁺²	7,85	0,07	
Cu ⁺²	11,4	0,18	

Жадвалдан шунингдек йиғинди моляр адсорбцион сиғими, афзалроқ кўрилган сорбцияга (Pb^{+2} ионлари учун ди-ионли системада, Cu^{+2} иони учун

$\text{Cd}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$ ионли системада) металлнинг индивидуал ионининг максимал сифими қийматига яқин ёки бироз ундан юқорироқ (аммо статик хато чегарасида $< 5\%$). Учталиқ системада Pb^{+2} ва Cu^{+2} ионларининг бўлиши кадмий ионларини ютилишини тезроқ тўхтатади ва бу учта ионнинг йиғинди моляр сифими индивидуал Pb^{+2} никига нисбатан сезиларли даражада паст бўлади.

19

Бу маълумотни қуйидагича назарий тушунтириш мумкин: металл ионларини АХДнинг бир ёки бир нечта ФФГ бўлган лигандлар билан комплекс ҳосил бўлиши ҳисобига ўзига хос боғланиш юзага келади. Лиганд ва комплекс ҳосил қилувчининг донор-акцептор таъсирлашувининг самарадорлиги, яъни, боғнинг мустаҳкамлиги, уларнинг кутбланувчанлиги – электрон булутни ташқи таъсир туфайли ўзгартира олиш қобилияти билан аниқланади. Бу белгисига кўра комплекс ҳосил қилувчи ион ва лигандлар Льюис – Пирсон назариясига кўра шартли «қаттиқ» - қийин кутбланувчан, «юмшоқ» - осон кутбланувчан ва чегараолди синфларига бўлинади. «Юмшоқ» катионлар «юмшоқ» электрон донорлари (лигандлар) билан, «қаттиқ» катионлар эса – «юмшоқ» лигандлар билан барқарорроқ комплекслар ҳосил қилади. Катта сорбцион қобилиятни радиуси катта ионлар намоён қилади, чунки уларнинг электростатик тортишиш кучини пасайтирувчи гидрат қобик ҳосил қилишга мойиллиги кам. Масалан, қўрғошиннинг ион радиуси ($1,19 \text{ \AA}$) мис ($0,74 \text{ \AA}$) ва кадмий ионларига ($0,95 \text{ \AA}$) нисбатан катта бўлганлиги учун, у кутбли сорбент бўлган АХД да яхши ютилади. Бу карашларга мувофиқ чегара категориясига яқин булган Pb^{+2} ионлари биринчилардан АХД биополимерлари карбокс-, гидроксо- и фосфат гуруҳларига мансуб булган «қаттиқ» лигандалар билан донор акцепторлик алоқаларни ташкил этадилар.

Поллинг шкаласи бўйича ионнинг нисбий электроманфийлиги (НЭМ) таққосий сорбцион қобилиятнинг кўрсаткичи бўлиши мумкин. Масалан, Элементларнинг НЭМ қуйидаги қаторда камайд: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ ($2,33; 1,9, 1,69$, тегишлича). Шундай қилиб, бу қаторда қўрғошиннинг НЭМ катта, Pb^{+2} ионлари яхши сорбцион қобилиятни намоён қилади. Учталиқ системада Cd^{+2} ионлари сорбция учун энг паст ҳолатда жойлашган бўлади. Диссертациянинг **«Ачитқи хужайра деворларини модификация қилиш, аналитик ва технологик мақсадларда қаттиқ сорбентлар олиш»** деб номланган бешинчи бобида АХД ни оғир металл ионларига нисбатан сорбцион қобилиятни ошириш мақсадида физикавий ва кимёвий йўл билан модификация қилиш, сорбциянинг динамик режимини амалга ошириш учун қаттиқ биосорбентларни тайёрлаш кўриб чиқилган. Ачитқи биомассасига дастлабки ишлов бериш усулларини унинг сорбцион қобилиятига таъсири ўрганилди. ИҚ-спектроскопия усулида иккинчи бобда баён этилган турли усулларда ювиш, қуриштириш ва автоклавдан ўтган учта АХД намунаси тадқиқ этилди.

Бундай ИҚ-спектрлардаги энг сифатли ўзгариш $3450 - 3350 \text{ см}^{-1}$ соҳада,

углеводлар таркибидаги водород боғлар ва бирламчи аминлар билан боғланган -ОН гуруҳларнинг валент тебранишларига (ν) тегишли бўлади. ИҚ-спектрограммада шунингдек $\sim 1640 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги ўзгаришлар кўринади ва бу $\text{C}=\text{O}$ ва $-\text{NH}$ гуруҳларнинг деформацион тебранишига (σ) мос келади. Ачитки биомассасини дастлабки ишлов бериш ва автоклавдан ўтказгандан кейин $1076,92 \text{ см}^{-1}$ да пайдо бўлган кучсиз чўққи йўқолади ва $\sim 530 \text{ см}^{-1}$ даги чўққи пасаяди, уларни фосфорил ва сульфонат гуруҳлардаги C-P ва S-O валент боғларга хос деб қаралди.

20

Целлюлоза тутган сорбентларни кимёвий модификация қилиш сорбентларнинг сорбцион хусусиятларини оширишнинг самарали йўли ҳисобланади. Бунда АХД биомассасига хона ҳароратида NaOH нинг 1-3% эритмаси ва эритма/сорбент 20 модули билан ишлов бериш вақтида ишқорда эрийдиган моддалар йўқотилади, бу АХД таркибига кирган полисахаридларнинг (маноза) кристаллик даражасини пасайишига олиб келади, сорбентнинг солиштирма юзаси ва ғоваклилиги ортади.

NaOH билан модифицирланган сорбентларнинг ИҚ – спектрлари нативлари билан солиштирилганда 1615 см^{-1} ва 2923 см^{-1} да ($\text{C}-\text{H}$ валент тебранишлар) ютилиш чизиқларининг интенсивлиги пасайгани кузатилди. Бундан ташқари 1735 см^{-1} даги ютилиш чизиғининг интенсивлиги ҳам сезиларли даражада пасайган, бу карбон кислоталардаги ёки манноза мураккаб эфиридаги $\text{C}=\text{O}$ боғига тўғри келади.

АХД ларни поливинилпирролидон (ПВП) билан кимёвий модификация қилиш, сўнг ПВП лактам халқасини юқори ҳароратда очиш истикболли йўллардан бири ҳисобланади, бунда АХДнинг карбоксил гуруҳлари иштирок этади. Натижада ПВПнинг амидли фрагменти $>\text{N-CO-CH}_2-$ билан АХД нинг $-\text{OH}$ ёки $-\text{COOH}$ гуруҳлари орасида ковалент боғ ҳосил бўлади.

Биосорбентларнинг ПВП билан модификация қилинишидан олдин ва модификация қилинганидан кейинги ИҚ-спектрларидаги ўзгаришлар қуйидаги соҳаларда кузатилади: N-H боғининг деформацион тебранишлари $1650 - 1450 \text{ см}^{-1}$, C-N (аминлар) боғининг валент тебранишлари $1300 - 1000 \text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилади. Шунинг учун сорбентни модификациялаш вақтида унинг юзасида азот тутган полимер бирикиб қолади.

Cu^{+2} ионларининг сувли эритмаси – модификацирланган ПВП биосорбенти гетероген системасида мувозанат 15 дақиқа давомида ўрнатилади ва сорбентнинг сорбцион сиғими 30% га ортади.

Ачитки хужайра девори биомассасини қаттиқ ташувчига аналитик ва технологик мақсадларда иммобиллаш. Қаттиқ инерт ташувчиларда хужайра материални иммобиллаб олинган қаттиқ биосорбентлардан фойдаланиш интакт хужайраларга нисбатан қулайроқ ҳисобланади. Қаттиқ сорбент олиш учун АХД биомассасини қаттиқ инерт ташувчига полиакриламид ва Са-альгинат гел киритиб мустаҳкамлаш имкониятлари ўрганилди. Бу

усулларнинг афзалликлари ва камчиликлари баҳоланиб, амалий мақсадларда АХД биомассасини имобиллаш учун Са-альгинатли усулдан фойдаланиш қулай эканлиги аниқланди.

Са-альгинат гелига АХД имобиллашни оғир металллар ионларининг биосорбция самарадорлигига таъсирини ўрганиш учун Pb^{+2} ва Cu^{+2} ионларини изотермаси ва адсорбция самарадорлиги статик режимда бу ионларнинг эритмадаги бошланғич концентрацияларига боғлиқ ҳолда ўрганилди.

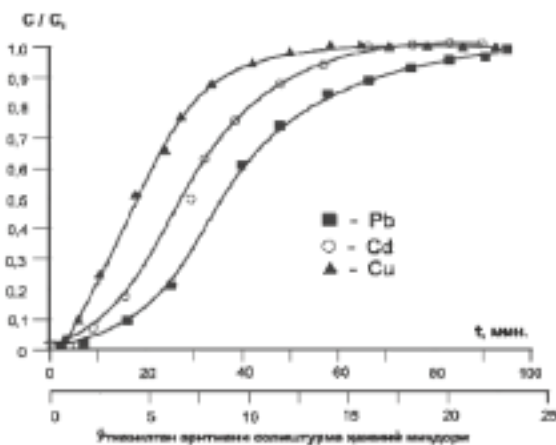
Бу ионларнинг сорбцион сиғими ва Са-альгинатли биосорбентга сорбция бўлиш самарадорлиги камлиги аниқланди. Бу эса ҳатто эҳтиётлик билан имобилланганда ҳам биомассани Са-альгинат гелга киритиш сорбция

21

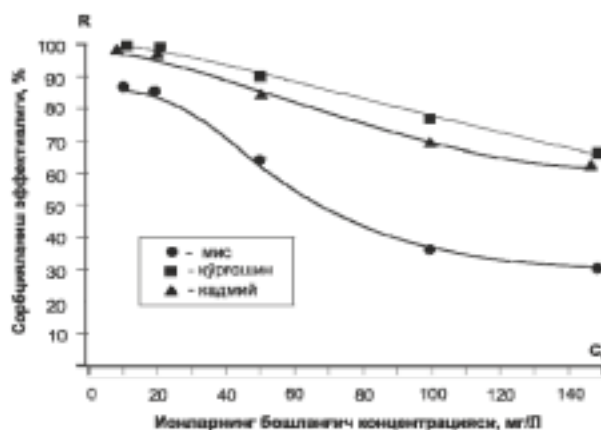
жараёнининг фаол марказларини экранлаб, тўхтатиб қўйиши мумкинлигини кўрсатади. Қаттиқ сорбентлардан динамик режимда фойдаланиш мумкин, яъни колонкали кўринишда, у катта ҳажмли эритмалардан ионларни концентрлаш имконини беради, демак, анализнинг сезгирлигини оширади. Элюатдаги модда концентрацияси билан колонкадан эритмани маълум тезликда ўтказгандаги сорбция вақтига боғлиқлигини таърифлаш учун соддароқ бўлган Томас моделидан фойдаланиш мумкин. Бу модел дастлабки концентрациянинг $(0,05-0,95) \cdot C_0$ диапазонида қўлланилади ва Ленгмюр изотермаси мос келадиган ва кинетикаси иккинчи тартибли тенгламага мос келадиган сорбция жараёнини етарлича таърифлаб бера олади. Тадқиқот тажрибалари диаметри 15 мм бўлган, фракция ўлчамлари 0,5- 1,5 мм бўлган Са-альгинат биосорбент билан тўлдирилган шиша колонкада олиб борилди. Сочма зичлиги $0,716 \text{ г/см}^3$ бўлган, 5,0 грамм Са-альгинатли биосорбент солинган колонка параметрлари ўрганилди. Биосорбентнинг қатламининг ҳисобланган ҳажми $6,983 \text{ см}^3$ ва қатлам баландлиги - $H \sim 4,0 \text{ см}$ ни ташкил этади. Металл ионларининг дастлабки концентрацияси 50 мг/см^3 га тенг.

Тўла алмашилиш сиғими (ТАС) адсорбентни оғир металллар ионлари билан тўйиниш даражасига қараб, уларнинг колонкадан чиқаётган миқдори дастлабки эритмадаги миқдорига тенглашгунига қадар аниқланди. 1 расмда Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} индивидуал ионлар учун чиқиш динамик эгри чизиқлари кўрсатилган бўлиб, кўрғошин ионлари учун ТАС кадмий ва мис ионлариникига қараганда бирмунча каттароқ. Бунда сорбент тўйингунга қадар колонкадан ўтказилган эритманинг солиштирма ҳажми кўрғошин, кадмий ва мис учун 25, 17 ва 12 колонка сорбцион ҳажмида ташкил қилди.

Шунингдек, Pb^{+2} самарали сорбцияси учун эритма узатиш тезлиги 2 - 5 мл/мин, Cd^{+2} ва Cu^{+2} ионлари учун эса— 1 - 2 мл/мин га тенг.



Расм 1. Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} ионлари учун чиқиш динамик эгри чизиклари.
Шароит: дастлабки эритмада ионларнинг концентрацияси 50 мг/мл; элюирлаш тезлиги 2 мл/мин.



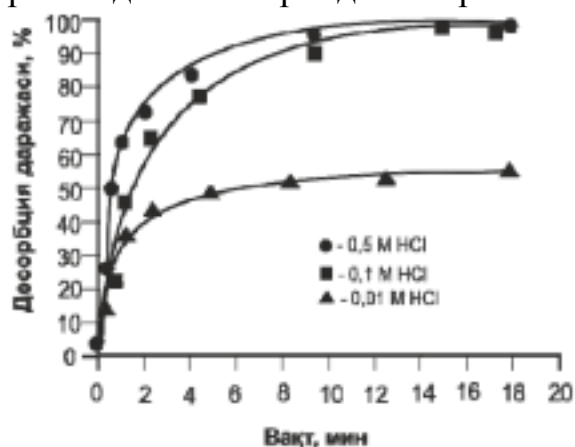
Расм 2. Индивидуал ионларнинг сорбция самарадорлигини уларнинг эритмадаги концентрациясига боғлиқлиги

Аналитик мақсадлар учун ионларнинг концентрлаш маълум ҳажмли эритмаларда олиб борилди. Бунинг учун Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} индивидуал ионларнинг динамик сорбцияси бўйича тажрибаларда уларнинг 300 см³

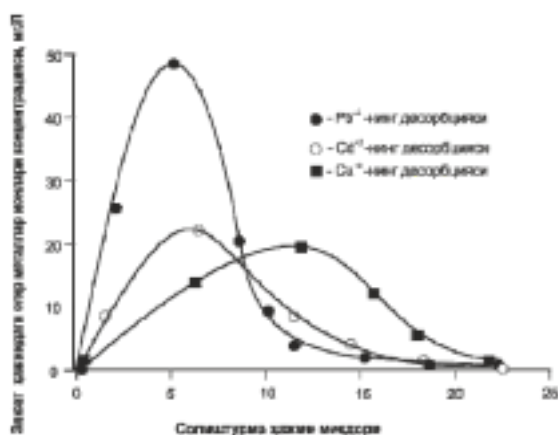
22

ҳажмли тузларининг эритмаларидан фойдаланилди. Сорбция самарадорлигини эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқлиги ўрганилди. Тажриба натижалари 2-расмда келтирилган.

Адсорбентни сорбцион усулда концентрлашда бир неча марта ишлатиш мақсадга мувофиқ бўлиб, сорбцион-десорбцион циклни муҳим иқтисодий омили ҳисобланади. Тўйинган Са-альгинат биосорбентидан турли концентрациядаги хлорид кислотанинг эритмалари иштирокидаги оғир металл ионларининг десорбцияси ўрганилди. Тадқиқот статик ва динамик режимда олиб борилди. Тажриба натижалари 3 ва 4 расмларда берилган.



Расм 3. $Pb(II)$ статик режимда хлорид кислотанинг турли концентрацияли эритмалари билан десорбцияси



концентрацияси динамик режимда элюат оқали ўтказилган элюент (0,1 М HCl) ҳажмига боғлиқлиги.

Расм 4. Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} ионларининг Десорбция жараёни 0,1М HCl эритмаси 10-15 дақиқа давомида

ўтказилганда тўлиқ амалга ошади.

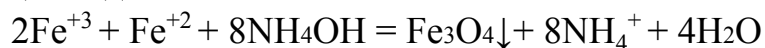
Са- альгинатли биосорбентнинг кўп марталик регенерация қобилиятини ва регенирланган биосорбентни қайта ишлатиш мумкинлиги юзасидан тадқиқотлар олиб борилди. Ҳар бир регенерация циклидан сўнг ТАС баҳоланди. Регенерация циклига боғлиқ равишда оғир металл ионларини сорбция ва десорбция самарадорлиги аниқланди. Бунда оғир металл ионларининг сорбция–десорбция самарадорлиги сорбентнинг иккинчи марта регенерация давридаёқ пасайиши топилди.

Албатта, аниқланган натижалар биосорбцион концентрлашнинг тижорат жиҳатдан эътиборга тортишини чегараласа-да, аммо кўп тоннали пиво ачитқиси чиқиндиси асосида олинган қаттиқ биосорбентнинг дастлабки ингредиентларининг паст таннархи сорбцион материал ҳатто бир марта ишлатилса ҳам, қимматбаҳо ва камёб синтетик сорбентлар иқтисодий жиҳатдан маъқул бўлмагани учун ўзини оқлайди.

Экотоксикантлар биосорбциясини ҳам статик, ҳам динамик режимда амалга ошиш имконини берадиган муҳандислик-техник ечимни топиш вазифаси қўйилганки, унинг ечими АХД асосида тайёрланган, магнит хоссага эга сорбцион смарт-материал яратишдан иборатдир. Бунга АХД биомассаси ва синтетик магнетит нанозаррачаларни (НЗ) Са-альгинат гелга биргаликда иммобиллаб эришиш мумкин. Бунда қаттиқ биосорбентларнинг муҳим хоссалари сақлаб қолинган ҳолда, синтез қилинган смарт-сорбент магнит

23

бошқарувли бўлади ва бу ундан фойдаланишни осонлаштиради. Магнетит олиш учун қуйидаги реакцияга асосланган технология асосида магнитли заррачалар синтез қилинди:



Экспериментал тадқиқотлар асосида магнит материалнинг қуйидаги синтез қилиш рецептураси таклиф қилинди: темир тузининг эритмадаги концентрацияси, масс. % 0,5; темир(III) ва (II) тузларининг моль нисбати 2,5 – 2,75:1; аммоний гидроксид концентрацияси, масс. 8-10%; харорат, 40°C. Ушбу рецептура асосида олинган магнетит нанозаррачаларининг ўртача ўлчами 10 - 20 нм атрофида. НЗ магнетит АХД асосида олинган магнитбошқарувли биосорбент кулланилган технологияни ишлаб чиқаришда ишлатилган, Са-альгинат гел кушма иммобилизацион йули билан.

Қаттиқ эримайдиган ташувчига магнитли материал киритиш инокулятни магнит бошқарувли қилади, ундан аналитик ва технологик жараёнда фойдаланишни соддалаштиради.

Магнит бошқарувли биосорбент қўлланилганда стационар сорбция жараёни (масалан, катта идишларда) қўшимча устунликка эга бўлади, бу эса суюқлик декантацияси ва биосорбент регенерациясида яққол билинади.

Магнит бошқарувли биосорбентдан динамик режимда фойдаланиш бир қатор муҳандислик-техник устунликларни беради. Масалан, биосорбент соленоиднинг магнит майдонида компакт ҳолатда филтёр кўринишда жойлашиши мумкин. У «лойқаланганда» ёки алмаштирилиши зарур

бўлганда, соленоид токи ўчирилади ва фильтр-биосорбент силкитилади. У билан турли профилактик чоралар кўриш мумкин бўлади. Соленоид ўрамига ток берилганда, биосорбентнинг магнит заррачалари яна фильтр ҳосил қилади, ундан тозаланаётган суюқлик оқиб ўтади.

5-жадвалда заводлардан бирининг оқова сувларни биосорбцион тозалаш технологиясининг лаборатория тадқиқотларини натижалари келтирилган.

Жадвал 5.

Оғир металлларни кўп компонентли эритмалардан сорбцияси

Элементлар	Cu	Cd	Pb	Zn	Mn	Fe	Co	Ni
Дастлабки концентрация, мг/л	11,6	8,4	18,8	14,5	3,8	6,6	4,8	9,5
Қайта ишлашдан кейин эритма концентрацияси, мг/л	2,2	0,04	0,18	0,14	0,36	0,40	0,33	1,47
Чиқариш даражаси, %	81,0	99,5	99,1	99,0	90,5	93,9	93,1	84,5
Ичимлик сувида РЭМ, мг/л	1,0	0,01	0,1	5,0	0,1	0,3	1,0	0,02

Шундай қилиб, оғир металллар, радионуклидалар ва токсинларни концентрлаш, парчалаш ва ажратиш мақсадида биосорбцион жараёнларни амалга ошириш учун қимматбаҳо табиий ва синтетик сорбентлардан фойдаланадиган, ишлаб чиқариш циклини ўрнини оладиган бўлса принципиал янги ечимини амалга ошириш имкониятлари кўрсатиб берилди.

Диссертациянинг «**Аналитик кимёда биосорбцион дастлабки концентрлашни қўлланилиши ва экотоксикантларни аниқлаш**» деб номланган олтинчи бобида АХД асосида тайёрланган биосорбентлардан Pb^{+2} , Cd^{+2} ва Cu^{+2} ионларини жуда суюлтирилган эритмалардан аналитик аниқлаш

24

учун дастлабки концентрлашда фойдаланиш. Бунда ушбу ионларни сувли эритмаларда модернизациялашган ВА-мажмуасидан фойдаланган ҳолда универсал полярограф ПУ-1 негизида инверсион-вольтамперометрик аниқлашга урғу берилмоқда, модернизация деганда шахсий компьютерга улаш назарда тутилган.

Жадвал 6.

Турли миқдорда графит кукуни тутган электродларнинг хусусиятларини таққосий ўрганиш натижалари (Тўпланиш вақти 30 сек., $v=50$ мВ/сек.; $n=3$, $P=0,95$)

Заррача лар шакли ва ўлчами, мм	Нисба ти $w_{\text{угл}}/w_{\text{параф}}$	R, кО м	Ишчи потенциал диапозони, В	Топилган Cd(II), * мкг/мл	S^r Cd	Топилган Cu(II), * мкг/мл	S^r Cu
0,3 глоб.	20 : 80	4,2	-1,10 - + 0,40	0,42±0,09	0,12	0,56±0,07	0,10

0,3 глоб.	30 : 70	2,6	-1,10 - + 0,46	0,48±0,08	0,13	0,54±0,07	0,10
0,3 глоб.	40 : 60	1,7	-1,00 - + 0,50	0,52±0,08	0,13	0,52±0,06	0,09
0,3 глоб.	50 : 50	0,9	-1,10 - + 0,42	0,50±0,04	0,10	0,50±0,02	0,08
0,3 глоб.	60 : 40	0,4	-1,08 - + 0,45	0,51±0,04	0,09	0,50±0,03	0,08
0,3 глоб.	70 : 30	0,3	-0,92 - + 0,50	0,50±0,050	0,12	0,51±0,05	0,13
0,3 пл.	80 : 20	5,2	-0,80 - +0,60	0,60±0,09	0,16	0,56±0,05	0,16
0,08 гл.	40 : 60	3,9	-0,80 - +0,50	0,48±0,09	0,14	0,59±0,05	0,16
0,08 гл.	50 : 50	2,5	-0,75 - + 0,40	0,53±0,06	0,11	0,54±0,04	0,14
0,08 пл.	60 : 40	2,1	-0,80 - +0,45	0,51±0,11	0,21	0,51±0,04	0,24
0,08 пл.	70 : 30	1,9	-0,70 - + 0,50	0,55±0,12	0,19	0,50±0,02	0,17

*Киририлган 0,5 мкг/мл Cu (II) ва 0,5 мкг/мл Cd (II) 0,2 моль/дм³ да HCl + 1·10⁻⁴ моль/дм³ Hg (II). Электродларнинг эксплуатацион хусусиятларига таъсир қилувчи энг муҳим параметри углеграфит – боғловчи аралашмасининг сифат ва миқдорий таркибидир. Диссертация ишида УГЭ маркали спектрал кўмир электродлардан ва озиқ-овқат парафинидан турли нисбатларда аралаштирилиб тайёрланган углеграфит кукунидан ташкил топган электрофаол массадан фойдланиш таклиф қилинди. Кўмир-графитли тагликда симоб эрийдиган диапазонда Hg(II) ионларига жавоб берадиган индикатор қатламли симоб-графит электродлари сифатида электрод заготовкalar ишлатилди. Чўққини шакли ва қайта тикланувчанлиги ҳисобга олинди. Кўмир заррачаларини ўлчамлари ва шакли, боғловчи (парафин) ва электрокимёвий фаол (кўмир) компонентларларнинг нисбати каби параметрлар ишчи потенциаллар ва қолдиқ ток билан боғланади. Электрод сифатини баҳолаш критерийси сифатида Cd⁺² ва Cu⁺² ни модел эритмада аниқлашнинг метрологик кўрсаткичлари хизмат қилди (жадвал 6). Углеграфитли кукун миқдори кўп ва катта ўлчамли заррачалар тутган электродлар қаршилиги кичик бўлади, ишчи потенциаллар соҳаси кенг бўлади ва оптимал пропорцияси-электрографитли кукун: парафин 50:50÷60:40 диапазонида ётади.

Симобнинг разряд-ионланиш жараёнини тушуниш учун юза сиртига ишлов бериш усули билан фарқланувчи электродларнинг ҳолати ўрганилди. Назорат қилинадиган омил-симоб ионланишининг ярим тўлқин потенциали (7-жадвал).

тўлқин потенциалининг катталигига ва сигнал кучига сезиларли таъсир кўрсатади. Индикатор электродни ишга тайёрлигини текшириш учун I/Q (Hg) параметри ишлатилади, бунда I – аналитик сигнал даражаси мкА, Q – электролиздан олдин электроддан ўтган электр миқдорини ҳисоблаш қиймати. (Стожко Н.Ю., 2006).

Жадвал 7.

0,5 моль/дм³ HCl + 10⁻⁴ М Hg (II) ҚГЭ ва –1,1 В потенциал, 180 с да электрод юзасига ишлов беришга, графит тутган композитдаги графит заррачалари ўлчами ва унинг таркибига боғлиқ симобнинг ионланиши жараёнининг электрохимёвий хусусиятлари

* ҚГЭ юзасига ишлов бериш	Графит заррачалари ўлчами, мм	Графит: боғловчи, % масс.	E_n (Hg), В	Q (Hg) 10 ⁻² , мкКл	I/Q (Hg), с ⁻¹
1	2	3	4	5	6
1	0,3	60:40	0,05	0,14	1,40
2	0,3	60:40	0,20	1,11	0,75
3	0,3	60:40	0,28	2,53	0,30
1	0,3	50:50	0,06	0,23	1,25
1	0,08	50:50	0,05	0,46	1,30
2	0,08	50:50	0,22	1,58	0,60
3	0,08	50:50	0,30	1,92	0,35

* 1-ишлов берилмаган; 2-механик тозалаш; 3- механик тозалаш ва силликланган.

Бу параметрлардан энг кичиги бизнинг мисолимизда сирти текисланган электродда, энг каттаси эса сирти ишлов берилмаган электродда кузатилди. Симоб ярим тўлқини потенциалдаги энг катта силжиш қўшимча силликланган электродларда кузатилди. I/Q (Hg) параметр графит заррачаси ўлчами ва графит тутган паста таркибига боғлиқ. Графит заррачасининг ўлчамини 0,08 дан 0,3 мм гаяча ошириш I/Q (Hg) қийматнинг 0,3 дан 1,4 гача ўзгаришига олиб келади.

Катта ўлчамли графит заррачалари туфайли кўплаб графит заррачаларини учлари кўриниб турадиган рельефли юза ҳосил бўлади. Бундай электрод тузилиши графитли ультрамикрoэлектродлар (УМЭ)нинг жамланмасидан иборат, у электрофаол модданинг квазисферик диффузиясини таъминлайди. Юзада симобнинг миқдори ортиши ва унинг ионланиш потенциалини мусбат соҳага қараб силжиши натижасида I/Q (Hg) параметр камаяди. Шу туфайли I/Q (Hg) параметр симоб билан модификацирланган электроднинг электрохимёвий фаоллигини ўлчови бўлиб хизмат қилиши мумкин.

Тайёрланган симоб-графитли электродлар ёрдамида атроф-муҳит ва

озик-овқат маҳсулотлари таркибидаги қатор оғир металллар аниқланди (8-жадвал).

Анализ намуналарининг ҳажмини камайтиришга бўлган уриниш бир марта ишлатиладиган планар электродлар тайёрлашга олиб келди. Лекин планар электродларни тайёрлаш учун ё камёб реагентлар, ёки махсус асбоблар талаб этилади, бу эса бундай электродларни лаборатория амалиётига тадбиқ этишни қийинлаштиради. Амалда ҳар бир лабораторияда тайёрланса бўладиган планар электрод тайёрлаш усули таклиф этилди.

26

Жадвал 8.

Cd, Pb, Cu ни озиқ-овқат маҳсулотлари, тупроқ ва табиий сувларда инверсион вольтамперометрия усулида аниқлаш натижалари
($n=3$; $P=0,95$; Фон $0,2 \text{ M HCl} + 10^{-4} \text{ M Hg}^{+2}$, $E_{\text{элект.}} -1,1 \text{ В}$, $\tau = 20 \text{ сек}$, $v = 50 \text{ мВ/сек}$)

Анализ қилинадиган объект	Топилган Ме, мг/кг								
	РЭМ	Cd	Sr	РЭМ	Pb	Sr	РЭМ	Cu	Sr
Ичимлик суви	0,001	-	-	0,03	-	-	1	0,08	0,01
Пиво «Pulsar» 12%	0,003	0,002	0,01	0,03	0,006	0,01	1	0,41	0,01
Олма шарбати	0,003	0,003	0,01	0,25	0,17	0,03	5	0,97	0,01
Консерва «Сардины в масле»	0,20	0,11	0,01	1,5	0,15	0,01	10	6,94	0,03
Ўсимлик мойи	0,04	-	-	0,08	0,07	0,01	0,5	0,41	0,03
Ловия	0,02	0,11	0,01	0,5	0,73	0,04	5	2,12	0,04
Жавдар нони	0,02	-	-	0,03	-	-	5	0,49	0,03
Олий навли ун нони	0,02	-	-	0,03	<0,02	-	5	2,18	0,04
Зарафшон дарёси суви	0,02	0,002	0,01	0,06	0,035	0,01	0,1	0,06	0,01
Тупроқ (Ургут ш.)	0,20	«излар»	-	0,5	0,21	0,03	0,5	0,18	0,01
Тупроқ «Геофизика» м	0,20	-	-	0,5	0,32	0,03	0,5	0,11	0,01
Тупроқ «Геология» м.	0,20	-	-	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,01
Тупроқ «Аэропорт»	0,20	0,16	0,02	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,01

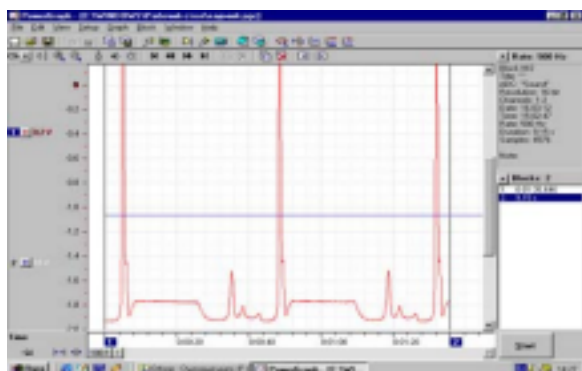
Бундай электродларни тайёрлаш учун скотчнинг ёпишқоқ томонига спектрал кўмирнинг майда дисперсли кукуни суртилади ва ортиқчаси оддий силкитиш ёки ҳаво оқими билан пуфлаб йўқотилади. Скотчнинг графитланган

юзаси полярографга улаш учун метал контакт қилиб сиқилади.

Бундай иккита электролар қўшилишидан битта электрохимёвий датчик олинади. Электродлар сиртига (шунингдек скотчга) электродлар жойлашиши учун ва улар билан биргаликда анализ қилинадиган суюқлик ва Ag/AgCl электроди электролитик калити жойлашиши диаметри 4-6 мм бўлган тешик қолдирилиб яна бир марта изолятор қатлами суртилади.

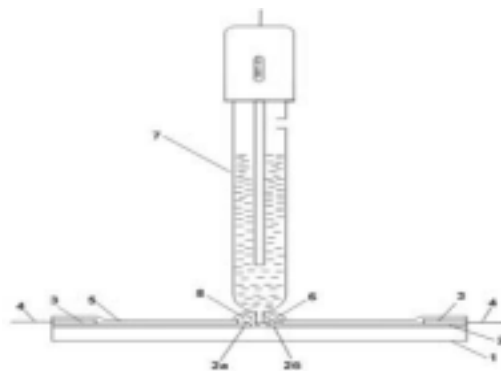
Ачитқи хужайраси деворларини оқова ва ичимлик суви таркибидаги оғир металлларни концентрлаш ва асосида яратилган биосорбентлардан фойдаланиб экотоксикантларни сорбцион концентрлаш ва инверсион вольтамперометрия усулида аниқлашда қўлланилган. Оқава, ерусти ва ичимлик сувлари таркибидаги қўрғошин, кадмий ва миснинг ультра микроконцентрацияларини натив биосорбентлар билан биосорбцион дастлаб концентрлаб, инверсион-вольтамперометрия усулида аниқлашни ишлаб чиқилди. Оғир металлларнинг концентрацияси қўшимча қўшиш усулида график тузиб ҳисоблаш ёки концентрлаш омилини эътиборга оладиган тегишли формуладан фойдаланиб аниқланди.

27



Расм 5. Микроҳажмдаги намуналарни ВА ўлчаш учун электрохимёвий датчик. 1 - шиша пластинка (асос); 2 - пастки электро изоляцион графитланган юзали таглик; 2а ва 2б -ишчи ва солиштирма электродлар; 3 - металл фольга; 4 - ПУ-1 га улаш учун контактлар; 5 – юқориги электроизоляциян таглик; 6 – юқори тагликдаги 4-6 мм ли тешик

Расм 6. Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} катионлари Cd –10 мкг стан-дартли қўшимча киритилгандан сўнг



аралаш-ма анодли эриши вольтамперограммаси. (ИВА – мажмуаси PowerGraph 2.0- «электрон қайд қилгич» дастуридан фойдаланган монитор тасвирланган) **Шароит:** фон – 0,2н. $\text{HCl} + 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $E_{\text{тўпланиш.}} = -1100 \text{ мВ}$, $\tau = 20 \text{ сек.}$; $v = 55 \text{ мВ/сек.}$; электрод қатламли симоб графитли (*in situ*.)

Анализ тўғрилиги «киритилган-топилган» усулида баҳоланди, бунинг учун стандарт аралашмаларда металл ионларининг миқдори аниқланди (9-жадвал).

Жадвал 9.

Стандарт аралашмаларда Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} аниқлашнинг тўғрилигини баҳолаш

Кирилган (стандарт аралашма), мг			Топилган, мг			R%		
Cd^{+2}	Pb^{+2}	Cu^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Cu^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Cu^{+2}
5	-	-	4,89±0,33	-	-	97,8	-	-
-	5	-	-	4,72±0,44	-	-	94,4	-
-	-	5	-	-	5,04±0,38	-	-	100,8
5	5	5	4,77±0,45	4,90±0,43	5,08±0,42	95,4	98,0	101,6
0,5	0,5	0,5	0,48±0,11	0,52±0,12	0,51±0,12	96,0	104,0	102,0

Олинган натижалардан келиб чиқадики, оғир металллар ионларини биосорбцион концентрлаш усули анализ учун ишлатса бўладиган параметрларга эга ва аналитик кимёда инверсион-вольтамперометрия ёки бошқа усулда ОМ ультрамикромикдорларини аниқлаш учун ишлатилиши мумкин.

Кадмий, кўрғошин ва мис ионларини биосорбцион концентрлаш ва уларни инверсион-вольтамперометрик аниқлаш усули оқова ва ичимлик сувларини анализида ишлатилди. Анализ натижалари 10 жадвалда келтирилган.

Жадвалдан кўриниб турибдики, ишлаб чиқилган ТМ аниқлаш методи биосорбент ёрдамида дастлабки концентрлаб КСД асосида $S_r < 0,07$ билан қайта ишланиши бу методнинг метереологик асосга эга эканлигини курсатади.

28

Жадвал 10.

Сувдаги Cd^{2+} , Pb^{2+} ва Cu^{2+} ионларини *Saccharomyces cerevisiae* ачитки хужайра деворларидан фойдаланиб дастлабки биосорбцион концентрлаш ва инверсион вольтамперометрик аниқлаш натижалари (n=5, P=0,95)

Н ам у н а	Топилган $C_{Me} \cdot 10^2$, мг/л								
	Cd^{2+}	$S \cdot 10^2$	S_r	Pb^{2+}	$S \cdot 10^2$	S_r	Cu^{2+}	$S \cdot 10^2$	S_r
	Оқава сувлар: $PЭМ_{Cd(II)} < 0,001$ мг/л; $PЭМ_{Pb(II)} = 0,06$ мг/л; $PЭМ_{Cu(II)} = 5$ мг/л								
№1	0,076±0,045	0,036	0,047	2,072±0,074	0,059	0,028	8,174±0,144	0,117	0,014
№2	0,101±0,007	0,006	0,015	9,524±0,048	0,040	0,004	12,028±0,153	0,123	0,010
№3	0,177±0,009	0,007	0,038	4,986±0,049	0,39	0,065	12,342±0,060	0,048	0,004

Зарафшон дарёси суви: РЭМ $Cd(II) < 0,001$ мг/л; РЭМ $Pb(II) = 0,06$ мг/л; РЭМ $Cu(II) = 5$ мг/л									
№4	0,171±0,006	0,004	0,027	3,066±0,069	0,056	0,018	2,016±0,086	0,069	0,034
	Самарқанд ш. сув узатиш тармоғи суви: РЭМ $Cd(II) < 0,001$ мг/л; РЭМ $Pb(II) = 0,03$ мг/л; РЭМ $Cu(II) = 1$ мг/л								
№5	0,089±0,004	0,003	0,032	0,916±0,069	0,006	0,060	1,060±0,080	0,07	0,060
№6	0,050±0,04	0,003	0,056	0,978±0,035	0,028	0,029	1,000±0,056	0,46	0,046
№7	0,031±0,003	0,002	0,062	0,970±0,041	0,033	0,034	1,030±0,054	0,044	0,043

Ишлаб чиқилган ТМ методни баҳолаш учун сув муҳитларида ААС методи билан таккослаш утказилди. Иккита усулда олинган таккослаш натижаларидан маълум бўлдики, F-критерий Фишер ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$) бир хил қайта такрорланувчанликка эга (ИВА ва ААС). Бу усул шуни курсатадики, $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, ўртадаги анализ натижалари фарик жуда кам, шунинг учун бу методларни умумлаштириб ва битта аниқлаш усули деб ҳисобласа бўлади. ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$).

ХУЛОСАЛАР

«Экотоксикантларни сорбцион концентрлаш ва аниқлашда пиво олишда қўлланиладиган ачитки хужайраси девори асосида олинадиган биосорбентлар» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Илк бор *Saccharomyces cerevisiae* ачитки хужайра девори (А.Х.Д.) биосорбенти сифатида оғир металллар, радионуклидлар, органик моддаларни концентрлаш ва аниқлаш имконияти борлиги кўрсатилган. Янги биосорбцион материал ҳосил қилиш усули таклиф этилган. У физикавий ва физика-кимёвий усулларда комплекс ўрганилган. Ундаги асосий функционал-аналитик гуруҳлар аниқланган ва уларнинг оғир металллар концентрлашдаги ҳиссаси аниқланган.

2. Кинетик ва термодинамик тадқиқотлар асосида оғир металлларни сорбцион концентрлаш аралаш механизм бўйича - специфик боғланиш, ион алмашилиш ва асосан физикавий адсорбция бўйича ўтиши аниқланган.

3. АХД *Saccharomyces cerevisiae* нинг сорбцион-аналитик имконияти индивидуал $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Cu(II)$, $U(VI)$ ионлари ва фенолга нисбатан кўрсатилган ва уларнинг биосорбциясига таъсир этувчи омиллар аниқланган.

4. Мульти-системаларида оғир металл ионларнинг ўзаро таъсири ва селектив концентрлашнинг тўлалигига таъсири биосорбентнинг умумий

сорбцион қобилиятини пасайишига боғлиқлиги кўрсатилган ва $Pb(II)$ ионлари моно-, ди-, три-ионли системаларда ҳам энг кучли ютилиш қобилиятига эга эканлиги исботланган.

5. Биосорбентларнинг сорбцион-аналитик ва эксплуатацион хоссаларни яхшилаш мақсадида уларни кимёвий модификациялаш имкони аниқланди ва АХД бошланғич ҳолатдаги биомассасига поливинилпирролидон билан ишлов берилганда бундай сорбентлар сорбцион қобилияти анчагина ошиши кўрсатилган.

6. Илк бор биосорбцион процессларни ўрганишда инверсион вольтамперометрик усулни қўллаш имконияти кўрсатилди ва компьютерланган вольт-амперометрик комплекс ва электрокимёвий датчик яратилди ва у «томчида» ўлчаш имкониятини беради.

7. Оқава, ерусти ва ичимлик сувлари таркибидаги кадмий, қўрғошин ва миснинг чексиз кичик миқдорини инверсион - вольтамперометрик усулда кўрсатилган оғир металлларнинг РЭМ ва ундаги паст даражадаги концентрациясини дастлабки биосорбцион концентрлаб ўртача квадрат хато $0,2 \cdot 10^{-4}$ дан ошмаган аниқликда эга бўлган усул ишлаб чиқилди.

8. Кадмий, қўрғошин ва мис ионларини инверсион-вольтамперометрик усулда гуруҳ билан аниқлаш учун дастлабки биосорбцион концентрлаш Навоий тоғ-металлургия комбинатининг ИИМ «Қимматбаҳо металллар ва уран геологияси» ИИМ «Ғарбий лабораторияси» да синовдан ўтказилди ва амалиётга жорий этилди. АХД асосида биосорбент олиш технологияси ҚК МЧЖ «Pulsar - Group Brewery» да ишлаб чиқаришга жорий этилди.

**ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК 14.07.2016.К.01.02. при
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА
САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

АРОНБАЕВ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ЭКОТОКСИКАНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОСОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ СТЕНОК ПИВОВАРЕННЫХ ДРОЖЖЕЙ**

**02.00.02. – Аналитическая химия
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент – 2016

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером 30.09.2014/B2014.3-4.K43

Докторская диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

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

Научный консультант Насимов Абдулло Мурадович, доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Шабилалов Азод Ахмедович
доктор химических наук, профессор

Бабаев Бахром Нуриллаевич
доктор химических наук

Сманова Зулайхо Асаналиевна
доктор химических наук

Ведущая организация Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится « ____ » _____ 2016 г. в ____ часов на заседании Ученого совета 14.07.2016.К.01.02.. при Национальном университете Узбекистана по адресу: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4, НУУз, химический факультет. Тел.: (99871)246-07-88, 277-12-24; факс: (99871) 246-53 – 21; 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru.

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № _____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел: (99871) 246-67-71.

Аннотация диссертации разослан « ____ » _____ 2016 г.
(протокол рассылки № ____ от _____ 2016 г.)

А. С.Рафиков
Председатель Ученого совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова
Ученый секретарь Ученого совета по
присуждению ученой степени
доктора наук, д.х.н.

З. А.Сманова
Зам.председателя научного семинара при
Ученом совете по присуждению ученой степени
доктора наук, д.х.н.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность тематики исследования. На сегодняшний день новые сорбционные материалы, полученные на основе сельскохозяйственных и промышленных отходов, широко используются в технологических процессах химической промышленности, для очистки и ремедиации сточных и поверхностных вод.

В годы независимости в нашей Республике вводятся в строй новые промышленные предприятия, использующие современные технологии, проводится модернизация производства ряда новой продукции для различных отраслей промышленности. На этих предприятиях широко используются адсорбционные материалы для водоподготовки и очистки сточных вод от экотоксикантов. Тяжелые металлы (ТМ), радионуклиды, фенолсодержащие вещества относятся к приоритетным загрязнителям окружающей среды, и их мониторинг является актуальной задачей экоаналитики как теоретической, так и практической точки зрения.

На сегодняшний день в мире имеется большое количество физических и физико-химических методов анализа, позволяющих определять ультрамикрочастицы ТМ в водных средах, однако и они не всегда обеспечивают необходимую чувствительность анализа на уровне ПДК и ниже. Важность мировой проблемы глобального загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, радионуклидами, фенолсодержащими веществами обуславливает необходимость проведения целенаправленных исследований по их мониторингу, в том числе придается особое значение следующим вопросам: получение дешевых сорбентов на основе природных и искусственных материалов для реализации сорбционных технологий; создание биосорбционных материалов на основе микроорганизмов различных таксономических групп, способных накапливать тяжелые металлы, радионуклиды и другие экотоксиканты; создание новых сорбентов, способных заменить дорогостоящие синтетические и природные сорбционные материалы; получение новых сорбционных материалов на основе сельскохозяйственных, пищевых отходов и отходов фармацевтических производств, применяющих живые микроорганизмы; определить биосорбционный потенциал пивоваренных дрожжей сахаромикетов по отношению к ионам тяжелых металлов; определить сорбционно-аналитические свойства биосорбентов на основе клеточных стенок дрожжей, а также создание новых биосорбентов из отходов пивоваренных производств для извлечения и концентрирования тяжелых металлов, токсинов и радионуклидов в аналитических целях.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит

выполнению задач, предусмотренных постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции» и постановления № 142 Кабинета Министров от 27 мая 2013 года «О программе действий по охране окружающей среды Республики

33

Узбекистан на 2013-2017 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Связь исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан. Данное исследование выполнено в соответствии приоритетного направления развития науки и технологий республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации.

¹Научные исследования, направленные на получение новых сорбционных материалов на основе микроорганизмов и их использования в технологических процессах, водоподготовке и ремедиации сточных и поверхностных вод, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, McGill University Montreal, (Канада); School of Biotechnology, Chemical and Biomedical Engineering. VTT University (Индия); Department of Microbiology and Biotechnology Bangalore (Индия); Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Анкара, Турция); Institute of Landscape Ecology, Ceske Budejovice (Чешская Республика); Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (Китай); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares São Paulo (Бразилия).

В результате исследований, проведенных в мире для решения ряда экологических проблем, связанных с биосорбционным концентрированием экотоксикантов, получен ряд научных результатов, в том числе: изучена биосорбция с помощью микроорганизмов (McGill University Montreal, Канада); установлена сорбционная способность сахаромикетов по отношению к тяжелым металлам (Institute of Landscape Ecology, Чехия); показана эффективность биосорбционного концентрирования живыми микроорганизмами (ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», Казанский технологический университет, Россия); выделены мутантные типы микроорганизмов, толерантных к экотоксикантам (Харьковский технический университет, Украина); выявлены сорбционные способности биосорбентов, полученных из с/х отходов (Тбилисский государственный университет); получены биосорбционные материалы на основе живых и мертвых клеток микроорганизмов (Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Турция; Chemical and Biomedical Engineering Technic University, Индия); показано преимущество биосорбентов по сравнению со многими природными и синтетическими материалами (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Китай); получены биосорбенты на основе отходов пивоваренных

производств для извлечения тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов (Самаркандский государственный университет, Узбекистан).

—¹ Обзор международных научных исследований по теме диссертации: <http://www.works.doklad.ru>, <http://www.km.ru>, www.dissercat.com, <http://www.fundamental-research.ru>, Vijayaraghavan K., Yun Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. // Biotechnol. Adv. -2008.- Vol. 26. –P. 266–291., и на основании других источниках.

34

В мире для утилизации биомассы пищевых и производственных отходов по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: создание новых сорбентов заменяющих дорогостоящих синтетических и природных сорбционных материалов; получение новых сорбционных материалов на основе сельскохозяйственных отходов; создание биосорбентов на основе живых микроорганизмов.

Степень изученности проблемы. Анализ литературы по применению микроорганизмов для извлечения тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов из технологических объектов и природных поверхностных вод показывает, что информация носит возрастающий характер.

Можно установить наиболее часто цитируемых авторов работ: Volesky B., Kratchovil D., Ozer A., Ozer D., Kapoor A., Viraraghavan T., Wang J.L, Chen C., Vieira R. H. S. F., Park D., Gadd G. M., Ilhan S., Cabuk A. и многие другие. Пионером в этом изыскании, относящемся к «прорывным» инновационным технологиям, является, единственная в своем роде, корпорация BV Sorbex, Inc. (Монреаль, Канада), основанная родоначальником коммерческой биосорбционной технологии Богумилом Валевским.

Ряд ученых стран СНГ также внесли весомый вклад в развитие биосорбционных технологий: Каравайко Г.И., Буракаева А.Д., Жубанова, Гаранин Р.А., Шулаев М.В., Браварова О.В. Их исследования были направлены на изучение эффективности биосорбции с использованием живых микроорганизмов различных таксономических групп, выведению мутантных штаммов, толерантных к высоким содержаниям токсичных веществ. Если учесть, что биосорбционные технологии- это концентрирование веществ на твердых матрицах, то нельзя оставить без внимания работы таких выдающихся ученых - аналитиков, как Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М, Москвин Н.Л., Царицина Л.Г., Иванов В.М., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Темердашев З., которыми были разработаны основы сорбционного концентрирования экотоксикантов в аналитических целях.

Узбекские ученые также проводят научные исследования в этой области, их работы прямо или косвенно, связаны с сорбцией веществ, а, значит, и концентрированию этих веществ на полимерных пленках, волокнах, целлюлозе, хитозане, синтетических ионообменных смолах, активированном угле. Это Б.Д. Кабулов, чьи работы связаны с получением модифицированных целлюлозосодержащих сорбентов для газовой и жидкостной хроматографии, З.А. Сманова, спектроскопические методы анализа ТМ в объектах природной среды с использованием полимерных носителей с иммобилизованными

органическими реагентами, академик С.Ш. Рашидова, под чьим руководством разработаны биологически активные препараты на основе хитозана, Х.Т. Шарипов, развивающий технологии сорбционного концентрирования драгоценных, редких и сопутствующим им металлов, А.М. Геворгян, чьи труды посвящены электрохимическим методам анализа, в том числе анодной инверсионной вольтамперометрии, предусматривающей явления сорбции ионов тяжелых металлов на

35

поверхности индикаторных электродов на стадии их электрохимического концентрирования.

Ко всему этому следует добавить, что для указанных целей применение избыточных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* широко используемых в пивоварении и утилизация которых весьма проблематична, не находит должного освещения, а для концентрирования ТМ в аналитических целях не известны вовсе. Это объясняется тем, что в распоряжении исследователей, возможно, были другие, более эффективные микроорганизмы. Не надо исключать и тот факт, что такие признанные авторитеты в области биосорбционных технологий, как Валеский Б., Кратчовил Д., Холан З. предрекли неостребованность пивоваренных дрожжей из-за посредственных, как ими было установлено, сорбционных возможностей сахаромикетов по отношению к ионам ТМ. Однако, уже в начале 2000-х годов турецкими (Ozer A, Ozer D., 2003), а затем индийскими (Padmavathy V., Vasudevan P., Dhingra S.C., 2003) и китайскими (Wang J.L, Chen C., 2006) учеными были показаны весьма приемлемые биосорбционные возможности как для живых, так и мертвых клеток дрожжей, в ряде случаев, даже превосходящих по сорбционной емкости многие природные и синтетические сорбционные материалы. При этом всего лишь несколько работ было посвящено атомно-абсорбционному определению ультрамикроконцентраций тяжелых металлов, с использованием их биосорбционного предконцентрирования микроорганизмами (Maqulelra A, et.all, 1994; Bag H., et.all, 2000; Godlewska-Zylkiewicz B., 2006).

Все это свидетельствует о широком поле для научных исследований, связанных с изучением сорбционно-аналитических свойств дрожжевых отходов пивоваренных производств с целью получения на их основе биосорбентов инженерно-экологического и аналитического назначения.

Связь диссертационного исследования с планами научно исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладного проекта Самаркандского государственного университета по теме ИТД 2012-08 «Разработка биосорбентов для извлечения тяжелых металлов, токсинов и радионуклидов на основе отходов пивоваренных производств».

Цель работы является разработка способа определения ионов тяжелых металлов, радионуклидов и прочих экотоксикантов природной среды и

группы тяжелых металлов с использованием их предварительного концентрирования из водных растворов бисорбентами на основе биомассы клеточных стенок дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

Задачи исследования:

разработать технологию получения биосорбента на основе биомассы клеточных стенок дрожжей и анализ физико-химических и сорбционно-аналитических свойства полученных биосорбентов;

определить возможный механизм взаимодействия и приоритет функциональных групп клеточной стенки дрожжей в селективной

36

биосорбции ионов тяжелых металлов;

модификация и иммобилизация биомассы клеточных стенок дрожжей на твердой поверхности для улучшения адсорбционных и эксплуатационных характеристик биосорбента аналитического назначения;

сравнение кинетики сорбционно-десорбционного процесса, и факторов на них влияющих, нативным и иммобилизованным сорбентом для оценки аналитических возможностей биосорбционного концентрирования и определения низких содержаний тяжелых металлов;

разработать способ инверсионно-вольтамперометрического определения ионов тяжелых металлов в водных средах при их содержании на уровне ПДК и ниже с использованием предварительного биосорбционного концентрирования.

Объектом исследования: тяжелые металлы, радионуклиды, фенолсодержащие поллютанты и полученные биосорбенты на основе КСД.

Предмет исследования - предварительное концентрирование ионов таких тяжелых металлов как свинец, кадмий и медь полученными биосорбентами на основе КСД и их определение инверсионно-вольтамперометрическим методом.

Методы исследования. В работе использованы методы ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии, потенциометрического титрования, элементного анализа, определения электрокинетического дзетта-потенциала, сорбционные, фотоколориметрические, вольтамперометрические, включая инверсионную вольтамперометрию с твердыми ртутно-графитовыми электродами.

Научная новизна исследования заключается в следующем: впервые применены клеточные стенки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* для концентрирования группы тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов в аналитических целях;

разработан способ инверсионно-вольтамперометрического определения ионов тяжелых металлов в водных средах при их содержании на уровне ПДК и ниже с использованием предварительного биосорбционного концентрирования;

впервые экспериментально определен вклад функциональных групп биополимеров клеточных стенок дрожжей в специфическом и неспецифическом связывании ионов тяжелых металлов;

определен сольватационно-координационный механизм ионообменного процесса в гетерогенной системе «раствор-биосорбент», позволяющий подбирать реагенты для осуществления количественной десорбции и регенерации биосорбентов;

впервые показано, что относительная электроотрицательность иона металла-комплексообразователя может стать важным критерием приоритетной сорбционной способности сорбента.

Практические результаты исследования. Предложен способ и электрохимический датчик для инверсионно-вольтамперометрического определения низких содержаний ионов тяжелых металлов с применением предварительного их концентрирования биосорбентами на основе КСД. На

37

электрохимический датчик, позволяющий проводить измерения в «капле» получен патент РУз на полезную модель.

Получен новый сорбционный материал на основе отходов пивоваренных дрожжей для концентрирования ионов ТМ, радионуклидов и органических фенолсодержащих веществ из разбавленных водных растворов;

Достоверность полученных результатов. Полученные результаты, их аргументация и следующие за ними выводы, обоснованы теоретическими выкладками и экспериментально подтверждены современными химическими, физико-химическими и физическими методами исследования (атомно-абсорбционная и УФ-спектроскопия, ЯМР и ИК-спектроскопия, потенциометрическое титрование, инверсионная вольтамперометрия и др). Достоверность полученных результатов также подтверждается составлением соответствующих математических моделей и уравнений регрессионного анализа с использованием статистических программ; общепринятых критериев достоверности результатов анализа и химического эксперимента: «метод добавок», «введено-найдено» на реальных, модельных и эталонных образцах.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость работы заключается в: практике аналитического контроля экотоксикантов в сточных, поверхностных и питьевых водах на уровне ПДК и ниже; пищевой и фармацевтической промышленности при получении БАДов и энтеросорбентов на основе автолизата пивоваренных дрожжей, активированных наночастицами серебра и других биогенных элементов.

Практическая значимость работы заключается в ее применении в создании новых сорбционных материалов инженерно-экологического назначения; в сорбционных технологиях по извлечению тяжелых и драгоценных металлов в «хвостах» технологических растворов; в сорбционных технологиях ремедиации поверхностных и сбросных вод с целью возвращения их в рецикл; в планировании и организации системы ЧП (чистого предприятия), не загрязняющего природную среду опасными и токсичными отходами.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного

исследования по определению низких содержаний ионов тяжелых металлов, радионуклидов и других экотоксикантов с использованием биосорбентов из клеточных стенок дрожжей внедрены:

методика группового определения ионов кадмия, свинца и меди инверсионно-вольтамперометрическим методом с применением предварительного биосорбционного концентрирования внедрена на Навоийском горно-металлургическом комбинате. (Справка НГМК № 01-01-07/1096 от 13 октября 2016 г.). Результаты научных исследований дают возможность увеличить чувствительность метода на 1-2 порядка при сохранении точности определения (погрешность <10%);

технология получения биосорбента на основе клеточных стенок дрожжей внедрена на Узбекско-Чешском СП ООО «Pulsar-Group Brewery»

38

(справка ООО «Pulsar-Group Brewery» № 92 от 22 марта 2016 г.). Применением синтезированных биосорбентов в очистке сточных вод предприятия достигнуто уменьшение концентрации ионов тяжелых металлов в 2,5 раза по сравнению с их начальным содержанием;

полученные результаты по исследованию структуры клеточных стенок дрожжей физическими и физико-химическими методами, установлению функциональных групп, принимающих участие в биосорбции ионов тяжелых металлов, технология получения нативного биосорбента и его модификация с целью придания ему магнитоуправляемых свойств, использованы при выполнении научных проектов (0394567 и 034582), проводимых на Израильско-Канадском институте медицинских исследований (Справка № 514789239 от 02 сентября 2016 г.). В результате научных исследований были изучены новые штаммы микроорганизмов и получены иммунодиагностикумы.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были представлены на 21 научно-практических конференциях включая XIX - Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2011, (Волгоград); II Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», 2013 г. (Краснодар); Xth International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds 2013 (Tashkent-Bukhara); Internationale symposium «Okologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung» EURO-eco-2013 (Hannover, Germany); International Scientific and Practical Conference “WORLD SCIENCE» «New Opportunities in the World Science» 2015, (Abu-Dhabi, UAE); Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015. (Россия.), а также на представительных молодежных форумах «Ломоносов - 2008, 2009, 2011, 2013, 2014 (Москва); «Менделеев 2013» (Россия); «Экологический интеллект» 2011, 2012, 2013 (Днепропетровск, Украина); экологические конгрессы «Северная Пальмира» 2011, 2013, (Россия); международные научные конференции молодых ученых «Водные ресурсы, экология и гидрологическая безопасность» (Под эгидой ЮНЕСКО), 2011,

2012 (Москва) и др. Инновационные разработки «Компьютеризированный комплекс для инверсионной вольтамперометрии», «Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов и радионуклидов», «Энтеросорбенты на основе автолизата пивоваренных дрожжей, активированных наночастицами серебра», «Биосорбент», «Магнитоуправляемый биосорбент» были представлены на II, IV, V, VII и VIII Республиканских ярмарках инновационных идей, технологий и проектов (ЭКСПОЦЕНТР, Ташкент) в 2009, 2011, 2012, 2014 и 2015 гг.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы всего 50 научных работ. Из них 14 научных статей, в том числе 11 в республиканских и 3 в зарубежных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

39

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, список использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 183 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Биосорбционное концентрирование тяжелых металлов и радионуклидов микроорганизмами и сорбентами на их основе»** представлен литературный обзор по анализу мировых исследований в области биосорбционного концентрирования ТМ и радионуклидов с использованием микроорганизмов различных таксономических групп. Определены инструментальные и математические методы, применяемые в изучении биосорбционных процессов. Проведена сравнительная характеристика различного типа биомассы как биосорбента ТМ и радионуклидов. Отмечается, что биосорбционные возможности биомассы пивоваренных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* в ремедиации сточных и поверхностных вод не до оценены, а их применение в качестве биосорбента для предконцентрирования экотоксикантов в аналитических целях не рассматривалось вовсе.

Во второй главе диссертации **«Экспериментальная часть»** описаны материалы, оборудование и методы проведения исследования. Биомасса дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* штамм W34, содержащая остатки суслу, и

элементы культуральной среды была отобрана из ЦКТ (цилиндро конического танка) и подвергнута специальной обработке. Полученный сорбент состоял только из КСД и их фрагментов и имел следующие физико химические характеристики: элементный состав – С – 47,8-48,6%; N – 5,7 – 6,1%; Н – 6,86%; удельная поверхность (по БЭТ) – 98,0 – 118,6 м²/г; зольность не более 18-22%.

Измерения концентраций ионов ТМ проводили атомно-абсорбционным методом на спектрофотометрах «Сатурн-1» (Россия) и «Solar» (США). Для рутинных определений ионов Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ применяли компьютеризированный вольтамперометрический комплекс на базе модернизированного полярографа ПУ-1 (Гомельский ЗИП, Беларусь).

Исследования, связанные с установлением структуры КСД проводили в лаборатории факультета химии и минералогии Лейпцигского университета (Германия) с использованием ИК-Фурье спектрометра Shimadzu FT – IR 8400S (Япония). ИК-спектры образцов КСД при различной предобработке, а также до и после осуществления биосорбции иона ТМ снимали в области

40

400-4000 см⁻¹. Спектры ЯМР¹H записывали на ЯМР-спектрометре Bruker WM-250 с рабочей частотой 250 МГц с использованием в качестве растворителя дейтерированную воду. При расшифровке спектров применяли справочную и методическую литературу по ИК- и ЯМР-спектроскопии. Измерение ζ-потенциала биомассы КСД при различных значениях pH до и после сорбции иона ТМ проводили на приборе Zeta Sizer Nano 2S (Beckman Coulter Inc., США). Измерение pH растворов и потенциометрическое титрование проводили с использованием иономера И-130.

Эксперимент по изучению биосорбции и факторов на нее влияющих, включал проведение сорбции из модельных растворов с известной концентрацией ТМ и расчета сорбционной емкости биомассы по разности концентраций исходного и конечного растворов с учетом объема раствора и массы сорбента.

Изучали влияние на биосорбцию начальной концентрации иона ТМ, концентрации биосорбента, pH-раствора, температуры, способов модификации и иммобилизации биомассы. Каждое измерение проводили троекратно. По полученным значениям строили изотермы адсорбции и рассчитывали параметры сорбции. Корректность описания биосорбции моделями мономолекулярной адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра с предоставлением линейной функции зависимости оценивали по коэффициенту регрессии R², рассчитанному с использованием Excel[®] for Chemists.

Иммобилизация биомассы КСД на твердых носителях с целью получения твердого биосорбента, основывалась на ее включении в Са альгинатный и полиакриламидный гели.

В третьей главе диссертации **«Исследование физико-химических**

характеристик биомассы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* изучены структуры и физико-химических свойств КСД *Saccharomyces cerevisiae*.

Методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии показано, что строение КСД сходно со строением целлюлозы и D-глюкозы и представляет собой дрожжевой глюкан, содержащий несколько типов молекул полисахаридов, образованных остатками глюкозы, соединенными α -1,4- и β -1,6-связями.

Для установления функциональных активных групп (ФАГ), потенциально принимающих участие в биосорбции, и определения их констант ионизации проводили потенциометрическое титрование протонированной 0,1 М HCl биомассы КСД. Титрование осуществляли 0,1 М NaOH.

Установлено, по крайней мере, три ФАГ с общей концентрацией 2,9 ммоль/г, соответствующей статической емкости сорбента по H^+ - ионам. Графически и расчетным способом по уравнению Гендерсона - Гассельбаха определены условные константы ионизации этих ФАГ, рК которых составляли $5,52 \pm 0,06$; $6,70 \pm 0,02$ и $9,48 \pm 0,05$ и идентифицированные нами, как карбоксильная, фосфорильная и аминок-группы, соответственно.

Так как сорбционные процессы зависят от заряда поверхности сорбента, нами проведен эксперимент по определению электрокинетического ζ

41

(дзетта)-потенциала поверхности КСД в зависимости от pH раствора. Установлено, что в растворах с pH, близким к нейтральному, ζ - потенциал равен $-18 \div -15$ мВ, и быстро увеличивается в кислых средах, достигая своего максимума $\geq +5 \div +7$ мВ при $\text{pH} \sim 2$. Минимальное значение ζ -потенциал принимает в щелочных средах и слабокислых с $\text{pH} \sim 6$. Отрицательный заряд обусловлен наличием в биополимере ФАГ, таких, как карбоксильные $-\text{COOH}$, аминок- $-\text{NH}_2$, гидроксильные OH^- .

На примере сорбции ионов Pb^{+2} нами сравнивался ζ -потенциал до и после осуществления биосорбции. Установлено, что изоэлектрическая точка, т.е. баланс между кислотными и щелочными группами наблюдается при $\text{pH} \sim 3$. Ниже этого значения поверхность биосорбента приобретает положительный заряд и не принимает участие в электростатическом притяжении катионов ТМ. При сорбции Pb^{+2} наблюдается изменение ζ потенциала в сторону отрицательных значений.

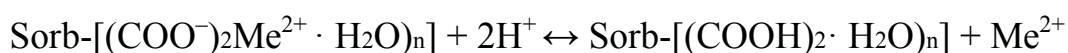
Таким образом, высшая сорбционная способность биосорбента по отношению к ионам ТМ должна наблюдаться в диапазоне нейтральных значений pH.

Так как полученная нами биомасса состоит только из мертвых клеток, то биоаккумуляция полностью исключена и биосорбция ионов ТМ может проходить только по механизмам специфического и неспецифического связывания. Первый из них предполагает химическое взаимодействие катионов ТМ со специфическими ФАГ биополимеров КСД с образованием комплексов ион-металла - сорбент по схеме: $\text{M} + \text{amS} \rightarrow \text{K}_\text{м} \text{MS}_\text{ам}$, где М-ион металла; S-сайт связывания на биополимере КСД; $\text{K}_\text{м}$ - константа связывания,

величина которой обуславливается сродством иона ТМ к специфической функциональной группе биополимера; ам- стехиометрический коэффициент.

Ионный обмен также сопровождает биосорбцию. Учитывая полисахаридную природу биосорбента со свойствами слабокислотного ионита объясняется зависимость сорбционной емкости от pH водной фазы. Так как энергия координационной связи $L \rightarrow H^+$ больше энергии связи $L \rightarrow Me^{2+}$ (L и Me – лиганд и ион металла, соответственно), то при конкурентной сорбции в области $pH \ll 7$ ионы H^+ вытесняют ионы металла из сорбента, и их содержание на сорбенте будет эквивалентно количеству вытесненных в раствор ионов ТМ. Поэтому механизм распределения катионов ТМ в гетеро-фазной системе «водный раствор – биосорбент» среды представляется как электролитическая диссоциация соли в водной фазе и сорбция катионов ТМ на моодентатных анионных центрах сорбента $[Sorb(-COO^- \cdot nH_2O)]$. Образующийся сольват-гидратный комплекс в своем составе содержит ион-комплексобразователь ТМ и анионный (дентатные центры сорбции) и нейтральный (молекулы воды) лиганды: $Sorb-[(COO^-)_2Me^{2+}(H_2O)_n]$.

Десорбция ионов ТМ с поверхности биосорбента под воздействием минеральных кислот происходит по механизму обмена ионов Me^{2+} на поверхности биосорбента с катионами H^+ .



42

Исследования по ИК- спектроскопии, показывают, что в ИК-спектрах для насыщенного ионами ТМ и исходного биосорбента наблюдается лишь частичные изменения, что свидетельствует о большой доли неспецифического связывания катионов ТМ, обусловленного величиной и знаком ζ -потенциала, зарядом самих ионов, их радиусом, и пористостью сорбента.

Таким образом, можно допустить, что биосорбция происходит по нескольким механизмам одновременно, а предложенный механизм обмена ионов ТМ на поверхности сорбента позволяют подбирать реагенты для осуществления десорбции и регенерации таких биосорбентов.

В четвертой главе диссертации **«Изучение сорбционно-аналитических свойств клеточных стенок дрожжей *S. cerevisiae* и факторов на них влияющих»** проанализированны изотермы сорбции ионов Pb(II), Cd(II), Cu(II), U(VI) и фенола КСД.

Определено влияние начальной концентрации изучаемых ионов в растворе, pH, концентрации биосорбента на протекание процесса биосорбционного концентрирования. Установлено, что биосорбция ионов описывается моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра несколько в лучшей степени, чем моделью Фрейндлиха.

Исследование влияния дозы сорбента на эффективность сорбции изучаемых ионов показало, что для биосорбции ионов Cu(II) оптимальной концентрацией биомассы является 1,0 г/л, в то время как для Cd(II) – 2,5 г/л и

для Pb(II) ~ 5,0 г/л. Этот феномен объясняется тем, что для этих ионов ТМ приоритетная сорбция осуществляется различными ФАГ на «сайтах», с возможным взаимным экранированием при увеличении концентрации сорбента

Нами изучена биосорбция ионов ТМ в диапазоне рН 3-7. Этот диапазон выбран из следующих соображений: во-первых, высокая протонизация раствора может привести к возможной деструкции и перезарядке ζ -потенциала поверхности сорбента и конкуренцией H^+ ионов с двухзарядными ионами ТМ за места связывания, во-вторых, увеличение $pH \geq 7$ может сместить равновесие в сторону образования трудно растворимых гидроксидов этих металлов.

Установлено, что оптимальными значениями рН для осуществления биосорбции ионов Pb^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} КСД *S. cerevisiae* является диапазон рН 4,5 – 5,5. Следует отметить, что биосорбция ионов U(VI) протекает практически в той же области рН (5,5 – 6,0), достигая при этом значения максимальной сорбционной емкости уранил-ионов 183,3 мг/г сухого сорбента, когда для биосорбции фенола (фенолсодержащих поллютантов) - в кислой. Это объясняется формой нахождения адсорбируемого вещества в растворе. Так, например, кислотные свойства фенола определяются его диссоциацией:



43

Для фенола $pK_a = 10$. Степень диссоциации молекулы фенола в зависимости от рН может быть вычислена по формуле:

$$\theta = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}}$$

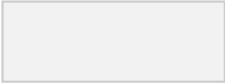
Это показывает, что с увеличением значения рН раствора, увеличивается доля отрицательно заряженных фенолят-ионов. При этом возможна конкуренция за места сорбции между OH^- и $C_6H_5O^-$ и, как следствие этого, уменьшение сорбционной способности сорбента по отношению к фенолу.

В кислой среде ионизованная доля молекул фенола мала, но поверхность сорбента приобретает положительный ζ -потенциал, и создаются благоприятные условия для осуществления физической сорбции. Таким образом оптимальными условиями для биосорбции фенола являются: $pH \leq 3$; доза сорбента 3 г/л; начальная концентрация фенола в растворе не более 50 мг/л; время активации (контакта) до 180 минут (3 часа). При этом $Q_{\text{макс.}} = 18,9$ мг/г.

Представляет большой научный и практический интерес выявление приоритета ФАГ в биосорбции ионов ТМ. В связи с этим нами, на примере сорбции Pb^{+2} , изучено их влияние на биосорбцию. Для этого была проведена последовательная блокировка специфических функциональных групп методами препаративной органической химии, а именно: метилирование amino-групп, этерификация карбоксильных и фосфорильных групп,

модификация сульфогидрильных групп, экстракция липидов. Проводили сравнение полученных результатов биосорбции ионов Pb^{+2} с контрольным образцом биосорбента, не подвергнутого химической модификации.

Установлено, что вклад функциональных групп в биосорбцию ионов ТМ убывает в следующем ряду: карбоксильные группы > аминогруппы > фосфорильные группы > сульфогидрильные группы > липиды. Таблица 1. **Параметры изотерм адсорбции ионов Pb(II), Cd(II), Cu(II), U(VI) и фенола клеточными стенками дрожжей *Saccharomyces cerevisia***

Металл	Расчеты по линеаризованному уравнению Фрейндлиха $\ln q_{\text{расч.}} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C$				Расчеты по линеаризованному уравнению Ленгмюра 			
	n	K _F	критериальное уравнение	R ²	Q _{max} , мг/г	b	критериальное уравнение	R ²
Pb(II)	0,598	2,951	$y=0,5441x+0,2988$	0,9002	125,0	0,0131	$y=0,5491x+0,0112$	0,9866
Cd(II)	0,390	6,025	$y=0,3738x+0,7846$	0,9797	34,48	0,0331	$y=0,3119x+0,0304$	0,8409
Cu(II)	0,380	3,980	$y=0,3471x+0,6630$	0,9840	25,60	0,0780	$y=0,4540x+0,0427$	0,9310
U(VI)	0,584	6,310	$y=0,6380x+0,8030$	0,9476	183,3	0,2766	$y=0,3611x+0,0044$	0,9898
C ₆ H ₅ OH	0,589	1,650	$y=0,5868x+0,2176$	0,9804	18,9	0,7405	$y=0,4705x+0,0526$	0,9987

Следует отметить, что проведение аналогичного эксперимента по установлению приоритета ФАГ в биосорбции U(VI) выявил несколько другую последовательность: в этом случае, помимо главенства карбоксильных групп в биосорбции U(VI), наблюдается большее влияние фосфорсодержащих групп, по сравнению с аминогруппами.

44

Результаты эксперимента по определению биосорбционного потенциала КСД *Saccharomyces cerevisiae* по отношению к ионам ТМ - Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , UO_2^{+2} и фенолу представлены в таблице 1.

Для описания механизма процесса адсорбции ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II) из водных растворов КСД и определения его лимитирующей стадии, столь важных для аналитического определения ТМ, были использованы диффузионная модель Вебера – Морриса и кинетические модели псевдо первого (модель Лагергена) и псевдо-второго порядков.

В таблице 2 приводятся расчетные значения кинетических констант и коэффициентов линейной регрессии для ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II). Таблица 2.

Кинетические модели биосорбции ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II) клеточными стенками дрожжей *Saccharomyces cerevisia* при 293 К

металлы ионы	q_e $мг/г$	Модель Вебера-Морриса $q_k - k_{id1} t =$				Псевдо первый порядок $()_{2,30} \log \log \frac{1}{k} q_e$ $- q_i = q_e -$		Псевдо-второй порядок $\frac{t}{q_k q_e} = \frac{1}{k_2} + \frac{t}{k_2 q_e^2}$	
		k_{id1} $мг \cdot г^{-1} \cdot мин^{-0,5}$	R^2	k_{id2} $мг \cdot г^{-1} \cdot мин^{-0,5}$	R^2	k_1 $мин^{-1}$	R^2	k_2 $г \cdot мг^{-1} \cdot мин$	R^2
Pb(II)	48,5	2,114	0,9176	0,755	0,9897	0,0084	0,8206	0,0206	0,9994
Cd(II)	32,9	0,193	0,9830	0,042	0,9042	0,0043	0,9122	0,0292	0,9970
Cu(II)	25,2	0,348	0,9893	0,111	0,9853	0,0048	0,8953	0,0292	0,9750

Как видно, биосорбция ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II) лучше описывается уравнениями псевдо-второго порядка, что в свою очередь говорит об определенной доли хемосорбции, сопровождающей биосорбционные процессы.

Термодинамика биосорбции выражается параметрами: ΔG^0 – свободная энергия Гиббса, ΔH^0 – энтальпия процесса и ΔS^0 – энтропия процесса. Свободная энергия Гиббса связана с коэффициентом распределения иона металла между фазами сорбента и раствора K_D . В таблице 3 приведены термодинамические параметры биосорбции исследуемых ионов. Таблица 3.

Термодинамические параметры биосорбции ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II) клеточными стенками дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*

Ион металла	T(K)	K_D	$\ln K_D$	ΔG^0 (кДж/моль)	ΔH^0 (кДж/моль)	ΔS^0 (Дж/моль К)
Pb(II)	293	2,25	0,811	-1,976	23,34	86,4
	303	2,47	0,904	-2,277		
	313	2,63	0,966	-2,514		
Cd(II)	293	1,37	0,315	-0,767	24,49	86,2
	303	1,64	0,495	-1,247		
	313	1,79	0,582	-1,515		
Cu (II)	293	1,11	0,104	-0,253	24,86	85,7
	303	1,38	0,322	-0,811		
	313	1,52	0,410	-1,090		

Найденные значения энтальпии указывают на эндотермический характер биосорбционных процессов. Отрицательные значения свободной энергии ΔG^0 свидетельствуют о спонтанной природе биосорбции. Отмечено, что изменение ΔG^0 происходит с увеличением температуры процесса и при этом наблюдается увеличение адсорбции. Это объясняется активацией большего количества участков поверхности биосорбента, ответственных за сорбцию ионов ТМ.

Как следует из значений ΔG^0 , то они - существенно ниже таковых, характерных для осуществления химической реакции, сопровождающей явление хемосорбции (> 100 кДж/моль). В связи с этим термодинамические расчеты показывают, что на поверхности биосорбента, в первую очередь, осуществляется физическая сорбция. Положительные значения энтропии свидетельствуют о высокой степени вероятности случайного распределения ионов ТМ на поверхности биосорбента.

С целью максимального приближения биосорбции ионов тяжелых металлов к реальным условиям, когда в сточных водах присутствует не один, а много ионов, нами изучена сорбция ионов Pb(II), Cd(II) и Cu(II) в мульти-ионных системах. Техника проведения эксперимента была аналогичной, описанной выше. Мульти-ионные смеси получали смешением исходных растворов, таким образом, чтобы концентрация каждого из ионов ТМ была 1 ммоль/л.

Установлено, что зависимость биосорбционной емкости КСД от равновесной концентрации ионов ТМ характеризуется классической сорбцией, сопровождающейся образованием мономолекулярного слоя адсорбата на поверхности адсорбента. Присутствие постороннего иона в растворе приводит к снижению сорбционной емкости относительно основного компонента. Так, присутствие ионов Cd(II) снижает сорбционную емкость ионов Cu(II) ~ на 36%, наличие в бинарной смеси ионов меди снижает емкость сорбента относительно ионов Cd(II) – более, чем на 40%. Присутствие постороннего иона также приводит к изменению и других сорбционных параметров, учитываемых при описании биосорбционного процесса. Это свидетельствует о том, что биосорбция в как ди-, так и три-ионной системе Pb⁺², Cd(II) и Cu(II) протекает по тому же механизму, что и для одиночного иона металла и зависит как от сродства самих ионов металлов к ФАГ, так и от концентрации.

Результаты этого исследования представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что лучшей адсорбционной способностью обладают ионы Pb(II) как в случае индивидуального иона, так и в ди- и три-ионных системах. В три-ионной системе также наблюдается конкуренция ионов за места связывания, которая предпочтительнее для ионов свинца, и отчасти, меди, что, очевидно, указывает на большее сродство функциональных групп биополимеров клеточных стенок дрожжей к этим ионам.

Из таблицы также следует, что суммарная молярная адсорбционная емкость близка к таковой, или несколько выше (но в рамках статистической погрешности <5%) значений максимальной емкости индивидуального иона

46

металла с предпочтительной сорбцией (для ионов Pb^{+2} в ди-ионной системе, и для ионов Cu^{+2} в системе $Cd^{+2} + Cu^{+2}$). Присутствие Pb^{+2} и Cu^{+2} в тройной системе ингибирует поглощение ионов кадмия в еще большей степени, и суммарная молярная емкость для трех ионов, уже заметно меньше, чем для индивидуального иона Pb^{+2} .

Таблица 4.

Сорбционная емкость клеточных стенок дрожжей *S. cerevisiae* по отношению к ионам Pb(II), Cd(II) и Cu(II) для индивидуальной и мульти-ионной системы

Ион тяжелого металла	Максимальная сорбционная емкость Q _{max} .		Общая сорбционная емкость ионов металла в ди- и тройной системах, ммоль/г
	мг/г	ммоль/г	
Система индивидуального иона металла			
Pb ⁺²	125,0	0,603	
Cd ⁺²	34,96	0,311	
Cu ⁺²	27,93	0,439	
Система с двумя ионами металла			
Pb ⁺² + Cd ⁺²			0,605
Pb ⁺²	102,53	0,495	
Cd ⁺²	8,64	0,11	
Pb ⁺² + Cu ⁺²			0,628
Pb ⁺²	92,83	0,448	
Cu ⁺²	11,43	0,18	
Cd ⁺² + Cu ⁺²			0,460
Cd ⁺²	20,24	0,18	
Cu ⁺²	17,85	0,28	
Система с тремя ионами металла			
Pb ⁺² + Cd ⁺² + Cu ⁺²			0,567
Pb ⁺²	65,68	0,317	

Cd^{+2}	7,85	0,07	
Cu^{+2}	11,4	0,18	

Дать теоретическое объяснение этому факту можно следующим образом: эффективность донорно-акцепторного взаимодействия лиганда и комплексообразователя, т.е., прочность связи, определяется их поляризуемостью-способностью трансформировать электронные оболочки под внешним воздействием. По этому признаку ионы-комплексообразователи и лиганды, в соответствии с теорией Льюиса-Пирсона, условно подразделяются на «жесткие»- труднополяризуемые, «мягкие»- легкополяризуемые и пограничные. «Мягкие» катионы образуют более устойчивые комплексы с «мягкими» донорами электронов (лигандами), а «жесткие» катионы - с «жесткими». Большую сорбционную способность проявляют ионы с большим радиусом, так как они менее склонны к образованию гидратной оболочки снижающей силы электростатического притяжения. Так как свинец имеет больший ионный радиус ($1,19\text{\AA}$), чем ионы меди ($0,74\text{\AA}$) и кадмия ($0,95\text{\AA}$), он в лучшей степени сорбируется на полярном сорбенте, которым являются КСД. Согласно этим представлениям ионы Pb^{+2} , ближе стоящие к пограничной категории, будут первыми образовывать донорно-акцепторные связи с «жесткими» лигандами, к которым относятся карбокс-, гидроксо- и фосфатные группы биополимеров КСД.

47

Также отмечено, что относительная электроотрицательность иона по шкале Поллинга (ОЭО) может стать показателем сравнительной сорбционной способности. Так, ОЭО элементов убывает в ряду $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ (2,33; 1,9; 1,69, соответственно). У свинца в этом ряду большая ОЭО, и ионы Pb^{+2} обладают лучшей сорбционной способностью. В тройной системе ионы Cd^{+2} находятся в менее выгодном для сорбции положении.

В пятой главе диссертации **«Модификация клеточных стенок дрожжей и получение твердых сорбентов аналитического и технологического назначения»** рассмотрены пути физической и химической модификации КСД с целью повышения их сорбционной способности по отношению к ионам ТМ и разработки твердых биосорбентов для осуществления динамического режима сорбции. Было изучено влияние способа предобработки дрожжевой биомассы на ее сорбционные способности. Методом ИК-спектроскопии исследовали три образца КСД, полученных различными способами отмывки, сушки и автоклавирования.

Наибольшие качественные изменения в таких ИК-спектрах наблюдаются в диапазоне $3450 - 3350 \text{ см}^{-1}$, характерном для валентных колебаний (ν) ОН групп, входящих в состав углеводов, связанных водородной связью и первичных аминов. На ИК-спектрах также отражаются изменения в диапазоне

$\sim 1640 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, показывающие деформационные колебания (σ) в $\text{C}=\text{O}$ и $-\text{NH}-$ группах. В результате предобработки дрожжевой биомассы почти полностью исчезает пик $1076,92 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение пика порядка $\sim 530 \text{ см}^{-1}$, отнесенный нами к валентным связям $\text{C}-\text{P}$ и $\text{S}-\text{O}$ в фосфорильных и сульфонатных группах.

Химическое модифицирование целлюлозосодержащих сорбентов является более эффективным средством для повышения сорбционных характеристик сорбентов. Так, в процессе обработки биомассы КСД 1-3% раствором NaOH при комнатной температуре и модуле раствор/сорбент 20 отмечено удаление щелочерастворимых веществ, что приводит к снижению кристалличности полисахаридов (манозы), входящих в состав КСД, а также увеличению пористости и площади удельной поверхности сорбента.

ИК-спектры модифицированного NaOH сорбента по сравнению с нативным показывают уменьшение интенсивности пика при 1615 см^{-1} и при 2923 см^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ валентные колебания). Кроме того, значительно снижается интенсивность пика при 1735 см^{-1} , что соответствует $\text{C}=\text{O}$ связи карбоновой кислоты или сложного эфира манозы.

Перспективным представляется химическое модифицирование КСД поливинилпирролидоном (ПВП), с последующим высокотемпературным раскрытием лактамного кольца ПВП, в котором принимают участие карбоксильные группы КСД. При этом образуется ковалентная связь между амидным фрагментом $\text{ПВП} > \text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-$ и $-\text{OH}$ или $-\text{COOH}$ группами КСД.

Изменения в ИК-спектрах биосорбентов до и после модифицирования ПВП наблюдаются в следующих областях: $1650 - 1450 \text{ см}^{-1}$, где проявляются деформационные колебания связи $\text{N}-\text{H}$, $1300 - 1000 \text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания связи $\text{C}-\text{N}$ (амины). Поэтому можно утверждать, что в

48

процессе модифицирования сорбента на его поверхности происходит закрепление азотсодержащего полимера.

Установлено, что равновесие в гетерогенной системе: водный раствор ионов Cu^{+2} – модифицированный ПВП биосорбент устанавливается в течение 15 мин, и сорбционная емкость сорбента увеличивается более, чем на 30%.

Иммобилизация биомассы клеточных стенок дрожжей на твердых носителях и получение твердых биосорбентов аналитического и технологического назначения. Использование твердых биосорбентов, получаемых иммобилизацией клеточного материала на твердых инертных носителях является более технологичным, по сравнению с интактными клетками. Для получения твердых сорбентов нами изучены возможности закрепления биомассы КСД на твердых инертных носителях путем их включения в полиакриламидный и кальций-альгинатный гели. Были оценены достоинства и недостатки этих методов, и показано, что для практических целей предпочтительнее пользоваться Ca -альгинатным способом иммобилизации биомассы КСД.

С целью определения влияния иммобилизации КСД в Са-альгинатный гель на эффективность биосорбции ионов ТМ, нами изучены изотермы и эффективность адсорбции ионов Pb^{+2} и Cu^{+2} в зависимости от начальной концентрации этих ионов в растворе в статическом режиме.

Установлено, что и сорбционная емкость, и эффективность сорбции этих ионов Са-альгинатным биосорбентом ниже. Это объясняется тем, что даже такая щадящая иммобилизация, как включение биомассы в Са альгинатный гель затрагивает активные центры сорбции, экранируя их. Твердые сорбенты допускают их использование в динамическом режиме, т.е. колоночном варианте, который позволяет провести концентрирование ионов из больших объемов растворов, а, значит, повысить чувствительность и представительность анализа.

Для описания зависимости концентрации вещества в элюате и временем сорбции при заданной скорости пропускания раствора через колонку была использована модель Томаса, как наиболее простая. Эта модель применяется для диапазона исходных концентраций (0,05–0,95) C_0 и достаточно корректно описывает процесс сорбции, для которой справедлива изотерма Ленгмюра и кинетика которой соответствует уравнению второго порядка. т.е. практически идеально подходит для нашего случая.

Экспериментальные исследования проводили в стеклянной колонке диаметром 15мм, заполненной Са-альгинатным биосорбентом с размером фракции 0,5-1,5 мм. Были рассчитаны параметры колонки, загруженной 5,0 граммами Са-альгинатного биосорбента, с насыпной плотностью 0,716г/см³. Расчетный объем слоя биосорбента составляет 6,983см³ и высота слоя $H \sim 4,0$ см. Исходная концентрация ионов металлов составляла 50мг/см³. Изучали влияние скорости движения жидкости, начальной концентрации иона на полноту и эффективность сорбции.

Полную обменную емкость (ПОЕ) находили путем насыщения адсорбента ионами ТМ до тех пор, пока их содержание на выходе из колонки

49

не становилось равным содержанию в исходном растворе. На рисунке 1 представлены выходные динамические кривые для индивидуальных ионов Pb^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} , из которого следует, что ПОЕ для ионов свинца значительно выше, чем для ионов кадмия и меди. При этом удельный объем пропущенного раствора до насыщения сорбента составляет 25, 17 и 10 мл/мл сорбента соответственно. Установлено, что приемлемая скорость сорбции Pb^{+2} составляет 2 - 5 мл/мин.

с / с₀
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5 0,4 0,3 0,2 0,1 0

- Pb
- Cd
- Cu

0 20 40 60

t, мин.
80 100

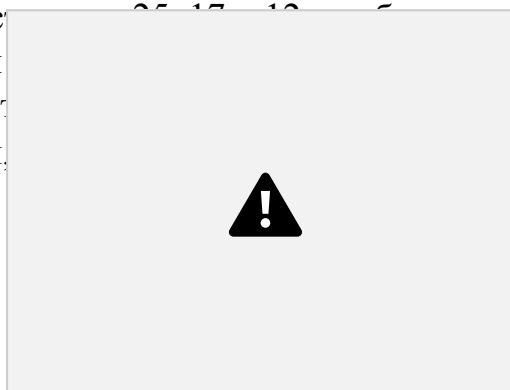


Рис.1. Выходные динамические кривые для ионов Pb^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} . **Условия:** концентрация ионов в исходном растворе 50 мг/мл; скорость элюирования 2 мл/мин.

Рис.2. Зависимость эффективности сорбции индивидуальных ионов от их концентрации в растворе.

Для аналитических целей концентрирование ионов целесообразно проводить из определенного объема раствора. Поэтому нами был проведен эксперимент по динамической сорбции индивидуальных ионов Pb^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} из объема раствора их солей 300 см³. Оценивали эффективность сорбции в зависимости от концентрации иона в растворе. Результаты эксперимента представлены на рис.2.

Использование сорбционного метода концентрирования рационально при многократном применении адсорбентов, что является важным фактором экономической эффективности всего сорбционно-десорбционного цикла. Изучали десорбцию ионов ТМ с насыщенного Са-альгинатного биосорбента соляной кислотой различной концентрации. Исследования проводили в статическом и динамическом режимах. Результаты эксперимента представлены на рисунках 3 и 4.

Установлено, что десорбция происходит практически полностью при использовании растворов 0,1 М HCl в течение 10-15 минут. Нами изучена способность Са- альгинатного биосорбента к многократной регенерации и возможность использования регенерированного биосорбента в повторных циклах. Оценивали ПОЕ биосорбента после каждого цикла регенерации. Выявлен факт изменения эффективности, как сорбции, так и десорбции ионов ТМ в зависимости от числа циклов регенерации. Установлено, что эффективность биосорбции ионов ТМ от числа циклов сорбция–десорбция снижается уже после второй регенерации сорбента.

50

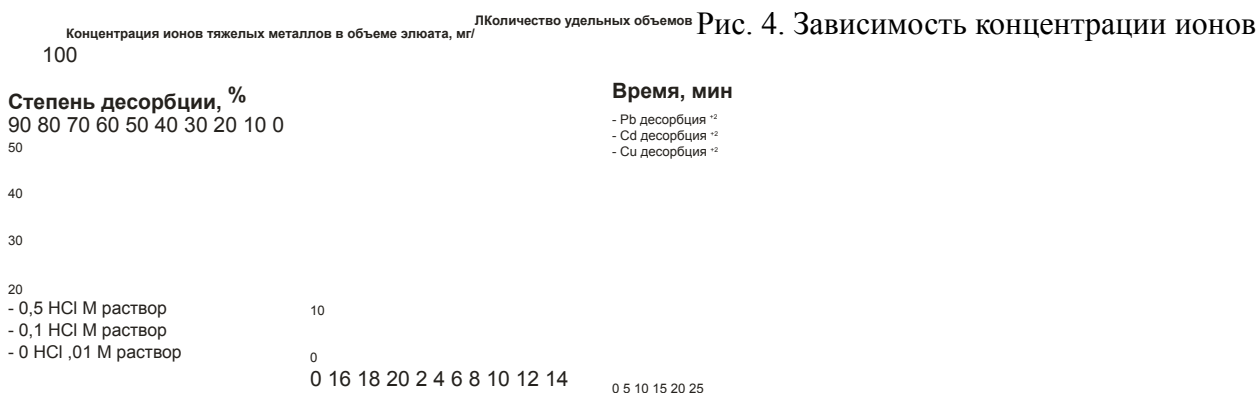


Рис. 3. Десорбция ионов $Pb(II)$ раствором соляной кислоты различной концентрации в статическом режиме

Pb^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} в элюате от количества пропущенных объемов элюента (0,1 М HCl) в динамическом режиме.

Конечно, установленный факт ограничивает коммерческую привлекательность биосорбционного концентрирования, однако, низкая

себестоимость исходных ингредиентов для получения твердых биосорбентов на основе крупнотоннажных отходов пивоварения, даже при одноразовом применении полученного сорбционного материала, будет оправдано,

особенно в тех случаях, когда применение дорогих и дефицитных синтетических сорбентов экономически не целесообразно. Мы поставили перед собой задачу найти такое инженерно-техническое решение, которое позволило бы с легкостью осуществлять биосорбцию экотоксикантов как в статическом, так и динамическом режимах. Решение этой задачи нам видится в создании на основе КСД сорбционного смарт материала, обладающего магнитными свойствами. Это достигается совместной иммобилизацией биомассы КСД и наночастиц (НЧ) синтетического магнетита в Са-альгинатный гель. Тогда, при сохранении достоинств твердых биосорбентов, синтезируемый смарт-сорбент становится магнитоуправляемым, что облегчает его применение. Магнетит получали, по технологии, предусматривающей синтез магнитных частиц по реакции: $2\text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + 8\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_3\text{O}_4\downarrow + 8\text{NH}_4^+ + 4\text{H}_2\text{O}$

На основании экспериментальных исследований нами предложена следующая рецептура синтеза магнитного материала: концентрация солей железа в растворе, масс. % 0.5; мольное соотношение солей железа(III) и (II) 2,5 - 2.75:1; концентрация гидроксида аммония, масс. % 8-10; температура, °С 40. Полученные по этой рецептуре наночастицы магнетита, имели средний размер частиц порядка 10 - 20 нм. Полученные НЧ магнетита использовали в разработке технологии получения магнитоуправляемого биосорбента на основе КСД, путем их совместной иммобилизации в Са альгинатный гель.

Введение магнитного материала в нерастворимые твердые носители позволяет сделать инокулят магнитоуправляемым, а значит упростить манипуляции с ним при аналитическом и технологическом использовании.

При использовании магнитоуправляемого биосорбента процесс стационарной сорбции (например, в большой емкости) приобретает

51

дополнительные преимущества, которые особенно заметны при декантации жидкости и регенерации биосорбента.

Применение магнитоуправляемого биосорбента в динамическом режиме также имеет ряд инженерно-технических преимуществ. Так, например, биосорбент может находиться в компактном состоянии в виде фильтра в магнитном поле соленоида. При его «заиливании» или необходимости замены, ток соленоида отключается и происходит встряхивание фильтра-сорбента. Удастся производить с ним различные профилактические мероприятия. При подаче тока на обмотку соленоида, магнитные частицы биосорбента вновь формируют фильтр, через который будет проходить очищаемая жидкость.

В таблице 5. представлены результаты лабораторных испытаний технологии биосорбционной очистки сточных вод одного из заводов. Таблица 5.
Сорбция тяжелых металлов из многокомпонентных растворов

Элементы	Cu	Cd	Pb	Zn	Mn	Fe	Co	Ni
Исходная концентрация, мг/л	11,6	8,4	18,8	14,5	3,8	6,6	4,8	9,5
Концентрация раствора после обработки, мг/л	2,2	0,04	0,18	0,14	0,36	0,40	0,33	1,47
Степень извлечения, %	81,0	99,5	99,1	99,0	90,5	93,9	93,1	84,5
ПДК в питьевой воде, мг/л	1,0	0,01	0,1	5,0	0,1	0,3	1,0	0,02

Таким образом, нами продемонстрирована возможность реализации принципиально нового решения для осуществления биосорбционных процессов с целью концентрирования, разделения и извлечения тяжелых металлов, радионуклидов и токсинов.

В шестой главе диссертации **«Применение биосорбционного предконцентрирования и определения экотоксикантов в аналитической химии»** показано применение биосорбентов на основе КСД для предконцентрирования ионов Pb^{+2} , Cd^{+2} и Cu^{+2} из сильно разбавленных растворов с целью их последующего аналитического определения. Делается акцент на инверсионно-вольтамперометрическом определении этих ионов в водных средах с использованием модернизированного ВА- комплекса на базе универсального полярографа ПУ-1, модернизация которого заключалась в его сопряжении с персональным компьютером (ПК).

Наиболее существенным параметром, влияющим на эксплуатационные характеристики электродов, является качественный и количественный состав смеси углеграфит - связующее. Нами предложено использование электро активной массы, состоящей из углеграфитового порошка, получаемого из спектральных угольных электродов марки УГЭ и пищевого парафина, смешанных в различных соотношениях. Электродные заготовки использовали в качестве индикаторных пленочных ртутно-графитовых электродов, способных давать отклик на ионы $Hg(II)$ в диапазоне растворения ртути с угольно-графитовой подложки. Учитывали форму и воспроизводимость пика.

52

Связывали такие параметры, как размеры и форма угольных частиц, соотношение связующего (парафина) и электрохимически активного (угля) компонентов с диапазоном рабочих потенциалов и остаточным током. Критерием оценки качества электрода служили метрологические показатели определения Cd^{+2} и Cu^{+2} в модельном растворе (табл.6).

Показано, что электроды с большим содержанием углеграфитового порошка и с более крупными частицами обладают меньшим сопротивлением и более широкой областью рабочих потенциалов и оптимальная пропорция -

электрографитовый порошок: парафин, находится в диапазоне 50:50 ÷ 60:40.

Таблица 6.

Результаты сравнительного исследования характеристик электродов с различным содержанием графитового порошка

(Время накопления 30сек., скорость развертки 50 мВ/сек.; n=3, Р 95%)

Размер и форма частиц, мм	Отношение $w_{\text{угл}}/w_{\text{параф}}$	R, $\kappa\Omega$ м	Диапазон рабочих потенциалов, В	Найдено Cd(II), * мкг/мл	r_s Cd	Найдено Cu(II), * мкг/мл	r_s Cu
0,3 глоб.	20 : 80	4,2	-1,10 - + 0,40	0,42±0,09	0,12	0,56±0,07	0,10
0,3 глоб.	30 : 70	2,6	-1,10 - + 0,46	0,48±0,08	0,13	0,54±0,07	0,10
0,3 глоб.	40 : 60	1,7	-1,00 - + 0,50	0,52±0,08	0,13	0,52±0,06	0,09
0,3 глоб.	50 : 50	0,9	-1,10 - + 0,42	0,50±0,04	0,10	0,50±0,02	0,08
0,3 глоб.	60 : 40	0,4	-1,08 - + 0,45	0,51±0,04	0,09	0,50±0,03	0,08
0,3 глоб.	70 : 30	0,3	-0,92 - + 0,50	0,5±0,050	0,12	0,51±0,05	0,13
0,3 пл.	80 : 20	5,2	-0,80 - +0,60	0,6±0,09	0,16	0,56±0,05	0,16
0,08 гл.	40 : 60	3,9	-0,80 - +0,50	0,48±0,09	0,14	0,59±0,05	0,16
0,08 гл.	50 : 50	2,5	-0,75 - + 0,40	0,53±0,06	0,11	0,54±0,04	0,14
0,08 пл.	60 : 40	2,1	-0,80 - +0,45	0,51±0,11	0,21	0,51±0,04	0,24
0,08 пл.	70 : 30	1,9	-0,70 - + 0,50	0,55±0,12	0,19	0,50±0,02	0,17

* Введено 0,5 мкг/мл Cu (II) и 0,5 мкг/мл Cd (II) в 0,2 моль/дм³ HCl + 1 · 10⁻⁴ моль/дм³ Hg (II). Для осмысления процесса разряд - ионизация ртути, изучено поведение изготовленных электродов, отличающихся различной обработкой поверхности. Контролируемый фактор - потенциал полуволны ионизации ртути E_p (Hg).

Из таблицы 7 видно, способ обработки поверхности ТГЭ оказывает существенное влияние на величину E_p (Hg) и уровень сигнала. Для оценки готовности индикаторного электрода к работе целесообразно использовать параметр I/Q (Hg), где I – уровень аналитического сигнала в мкА, а Q-расчетное значение количества электричества, прошедшее через электрод за время предэлектродиализа. (Стожко Н.Ю., 2006).

Самые малые значения этого параметра получены нами на электродах с выровненной поверхностью, а самые высокие – на электродах с необработанной поверхностью. Наибольший сдвиг E_p (Hg) наблюдается у электродов, с дополнительной полировкой. Параметр I/Q (Hg) связан с размерами частиц графита и его содержанием в пасте. Увеличение размера

частиц графита от 0,08 до 0,3 мм приводит к изменению I/Q (Hg) от 0,3 до 1,4.

Таблица 7.

Электрохимические характеристики процесса ионизации ртути, восстановленной из раствора $0,5 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl} + 10^{-4} \text{ М Hg}$ (II) на ТГЭ при потенциале $-1,1 \text{ В}$ в течение 180 с , в зависимости от способа обработки поверхности электрода, размера частиц графита в графитсодержащем композите и его состава

Обработка поверхности ТГЭ*	Размер частиц графита, мм	Графит: связующее, % масс.	$E_{\text{н}}$ (Hg), В	Q (Hg) 10^{-2} , мкКл	I/Q (Hg), с ⁻¹
1	0,3	60:40	0,05	0,14	1,40
2	0,3	60:40	0,20	1,11	0,75
3	0,3	60:40	0,28	2,53	0,30
1	0,3	50:50	0,06	0,23	1,25
1	0,08	50:50	0,05	0,46	1,30
2	0,08	50:50	0,22	1,58	0,60
3	0,08	50:50	0,30	1,92	0,35

* 1-без обработки; 2-механическая зачистка; 3- механическая зачистка и шлифовка.

Частицы графита большого размера формируют более рельефную поверхность с множеством выступающих вершушек графитовых частиц. Структура такого электрода представляет собой ансамбль из графитовых ультрамикроэлектродов (УМЭ), обеспечивающих квазисферическую диффузию электроактивного вещества. С увеличением количества ртути на поверхности и смещением потенциала ее ионизации в положительную область параметр I/Q (Hg) уменьшается. Следовательно, параметр I/Q (Hg) может служить мерой электрохимической активности модифицированного ртутью электрода.

Разработанные ТРГ- электроды были использованы нами в определении ряда ТМ в объектах окружающей среды и продуктах питания (Табл.8).

Стремление уменьшить объемы анализируемых проб, привело к созданию одноразовых планарных электродов. Однако, их изготовление требуют дефицитных реагентов и специального оборудования, что затрудняет внедрение в лабораторную практику. Нами предложен простой способ изготовления планарных электродов практически в любой лаборатории. Для изготовления такого электрода на липкую часть скотча наносится

мелкодисперсный порошок спектрального угля, излишки которого удаляются обдувом струей воздуха. К графитированной поверхности скотча прижимаются металлические контакты для подключения к полярографу. Сочетанием двух таких электродов создается электрохимический датчик. Поверх электродов наносится еще один слой изолятора (также скотча) с отверстием $\approx$ 4-6 мм в зоне расположения электродов и формирующим вместе с ними, микрокамеру для анализируемой жидкости. Конструкция датчика, на которую получен патент РУз. FAP 00929, показана на рисунке 5, а вольтамперограмма анодного растворения смеси катионов Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} – на рис.6.

54

Таблица 8.

Результаты определения Cd, Pb, Cu в продуктах питания, почве и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии
(n=3; P=0,9; Фон 0,2 М HCl + 10^{-4} М Hg^{+2} , $E_{\text{элект.}}$ -1,1В, τ = 20 сек, v =50 мВ/сек)

Анализируемый объект	Найдено Me, мг/кг								
	ПД К	Cd	Sr	ПДК	Pb	Sr	ПД К	Cu	Sr
Вода питьевая	0,00 1	-	-	0,03	-	-	1	0,0 8	0,01
Пиво «Пульсар» 12%	0,00 3	0,002	0,01	0,03	0,006	0,01	1	0,4 1	0,01
Сок яблочный	0,00 3	0,003	0,01	0,25	0,17	0,03	5	0,9 7	0,01
Консервы «Сардины в масле»	0,20	0,11	0,01	1,5	0,15	0,01	10	6,9 4	0,03
Масло растительное	0,04	-	-	0,08	0,07	0,01	0,5	0,4 1	0,03
Фасоль	0,02	0,11	0,01	0,5	0,73	0,04	5	2,1 2	0,04
Хлеб ржаной	0,02	-	-	0,03	-	-	5	0,4 9	0,03
Хлеб из муки в/с	0,02	-	-	0,03	<0,02	-	5	2,1 8	0,04
Вода р.Зеравшан	0,02	0,002	0,01	0,06	0,035	0,01	0,1	0,0 6	0,01
Почва (г.Ургут)	0,20	следы	-	0,5	0,21	0,03	0,5	0,1 8	0,01
Почва п. «Геофизика»	0,20	-	-	0,5	0,32	0,03	0,5	0,1	0,01

								1	
Почва п. «Геология»	0,20	-	-	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,01
Почва «Аэропорт»	0,20	0,16	0,02	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,01

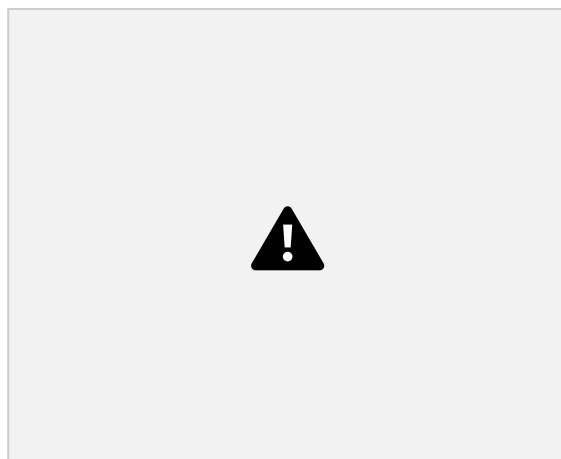


Рис. 5. Электрохимический датчик для ВА измерений в микрообъемах проб.
1 - стеклянная пластинка (основание);
2 - нижняя электроизоляционная подложка с графитированной поверхностью:
2а и 2б – рабочий и вспомогательный электроды; 3 - металлическая фольга 4 - контакты для подключения к ПУ-1 5 - верхняя электроизоляционная подложка
6 - отверстие в верхней подложке 4-6 м

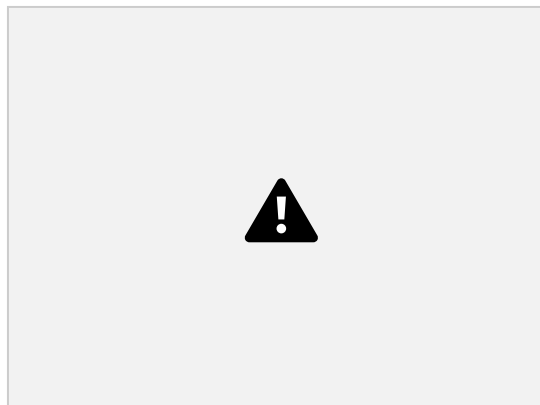


Рис.6. Вольтамперограмма анодного растворения смеси катионов Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} после введения стандартной добавки Cd –10 мкг. (отображено на мониторе ИВА - комплекса с использованием программы PowerGraph 2.0 – «электронный самописец»). **Условия:** фон – 0,2н. HCl + $5 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $E_{\text{накопл.}} = -1100$ мВ, $\tau = 20$ сек.; $v = 55$ мВ/сек; электрод пленочный ртутно графитовый (*in situ*.)

55

Применение клеточных стенок дрожжей для сорбционного концентрирования и определения низких концентраций тяжелых металлов в сточных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии. Нами разработан способ инверсионно-вольтамперометрического определения ультра-микроконцентраций свинца, кадмия и меди в сточных, поверхностных и питьевых водах с применением биосорбционного предконцентрирования нативным биосорбентом.

Таблица 9.

Оценка правильности определения Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} в стандартных смесях

Введено (стандартная смесь), мг	Найдено, мг	R%
---------------------------------------	-------------	----

№5	0,089±0,004	0,003	0,032	0,916±0,069	0,006	0,060	1,060±0,080	0,07	0,060
№6	0,050±0,04	0,003	0,056	0,978±0,035	0,028	0,029	1,000±0,056	0,46	0,046
№7	0,031±0,003	0,002	0,062	0,970±0,041	0,033	0,034	1,030±0,054	0,044	0,043

56

Разработанный способ биосорбционного концентрирования ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} и их инверсионно-вольтамперометрическое определение апробирован в анализе сточных и питьевых вод. Результаты анализа приведены в таблице 10.

Из таблицы видно, что разработанный метод определения ТМ с предварительным биосорбционным концентрированием биосорбентами на основе КСД характеризуется хорошей воспроизводимостью с $S_r < 0,07$, что указывает на метрологическую обоснованность предлагаемого метода.

Для оценки разработанной методики определения следовых концентраций ТМ в водных средах проведено сравнение с атомно абсорбционным (ААС) методом. Сравнение распределения дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя методами, при помощи F критерия Фишера свидетельствует ($F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$) об одинаковой воспроизводимости ИВА с ААС методом. Применение t-распределения показывает, что $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, следовательно расхождение между средними двух серий незначительно и результаты анализов, полученных двумя независимыми методами, можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$).

ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований по докторской диссертации на тему «Сорбционное концентрирование и определение экотоксикантов с использованием биосорбентов на основе клеточных стенок пивоваренных дрожжей» представлены следующие выводы

1. Впервые показана возможность применения клеточных стенок дрожжей (КСД) *Saccharomyces cerevisiae* в качестве биосорбентов для концентрирования и определения ионов тяжелых металлов, радионуклидов, органических соединений. Предложен способ получения нового биосорбционного материала. Проведено его комплексное исследование физическими и физико-химическими методами. Установлены его основные функционально-аналитические группы (ФАГ) и их вклад в концентрировании ионов ТМ.

2. С использованием кинетических и термодинамических исследований определено, что сорбционное концентрирование ионов ТМ осуществляется по смешанным механизмам специфического связывания, ионного обмена и в

основном физической сорбции.

3. Показано сорбционно-аналитические возможности КСД *S. cerevisiae* по отношению к индивидуальным ионам Cd(II), Pb(II), Cu(II), U(VI), фенолу и определены факторы, влияющие на их биосорбцию.

4. Показано взаимное влияние ионов ТМ на полноту и селективность концентрирования в мульти-ионных системах, выражающееся в снижении общей сорбционной емкости биосорбента и установлено, что лучшей адсорбционной способностью обладают ионы Pb(II) как в случае моно-, так и в ди- и три-ионных системах.

57

5. С целью улучшения сорбционно-аналитических и эксплуатационных характеристик биосорбентов определена возможность их химической модификации и показано, что обработка нативной биомассы КСД раствором поливинилпирролидона, значительно повышает сорбционную способность таких сорбентов.

6. Впервые показана возможность использования инверсионно вольтамперометрического (ИВА) метода в изучении биосорбционных процессов и разработан компьютеризированный ВА-комплекс и электрохимический датчик, позволяющий проводить измерения в «капле».

7. Разработан способ ИВА определения низких содержаний кадмия, свинца, меди в сточных, поверхностных и питьевых водах с предварительным биосорбционным концентрированием, позволяющий определять концентрации указанных ТМ на уровне ПДК и ниже со среднеквадратичной ошибкой не более $0,2 \cdot 10^{-4}$.

8. Методика группового определения ионов кадмия, свинца и меди ИВА методом с применением предварительного биосорбционного концентрирования апробирована и внедрена в лабораторную практику «Западной Лаборатории» НПЦ «Геология драгоценных металлов и урана» НГМК. Технология получения биосорбента на основе КСД внедрена в СП ООО «Pulsar - Group Brewery».

**SCIENTIFIC COUNCIL BY AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREE
OF DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES 14.07.2016.K.01.02. AT THE
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN
SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

ARONBAEV SERGEI

SORPTION CONCENTRATING AND DETERMINATION OF

EKOTOXIKANTS WITH USING OF BIOSORBENTS ON THE BASE OF WALLS CELLS OF BREWING YEAST

**02.00.02-Analytical chemistry
(chemical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent-2016

59

**The theme of doctoral dissertation is registered by 30.09.2014/B2014.3-4.K43 at the
Higher Attestation Commission at Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan.**

The doctoral dissertation has been carried out at Samarkand State University

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is placed on
web page www.nuuz.uz and information-educational portal «ZiyoNET» to the address
www.ziynet.uz

Scientific consultant: Nasimov Abdullo

doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: Shabilalov Azod

doctor of chemical sciences, professor

Babaev Bahrom

doctor of chemical sciences

Smanova Zulayxo

doctor of chemical sciences

Leading organization: Tashkent Institute of Chemical Technology

The defense of the dissertation will take place on «_____» _____ 2016 at _____ at the meeting of scientific council on the base of scientific council number 14.07.2016.K.01.02 at the National University of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, 4, University str. Ph.: (99871) 227-12-24; fax: (99824) 246-53-21, 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru).

The doctoral dissertation is registered in the Information-resource center at National university of Uzbekistan as № _____, it is possible to review it in the IRS (100174, Uzbekistan, Tashkent, University str., 4, NUUZ).

The abstract of dissertation is distributed on «_____» _____ 2016 year
Protocol at register № _____ date «_____» _____ 2016 year

A. S. Rafikov

Chairman of scientific council on award of
scientific degree of doctor of sciences doctor
of chemical sciences, professor

D. A. Gafurova

Scientific secretary of scientific council
on award of scientific degree of doctor
of sciences doctor of chemical sciences.

Z. A. Smanova

Chairman of scientific seminar at the
scientific council on award of scientific
degree of doctor of sciences, doctor of
chemical sciences.

INTRODUCTION (annotation of doctoral dissertation)

Topicality and demand of the subject of dissertation. Today, the materials obtained on the basis of agricultural and industrial wastes are widely used in manufacturing processes of the chemical industry, for cleaning and remediation of waste and surface water.

In our Republic put into operation new industrial enterprises using modern technologies, carried out modernization of the production of a number of new products for various industries. These enterprises are widely used adsorption materials for water treatment and purification of waste water from toxicants.

Heavy metals (HM), radionuclides, phenolic substances are priority pollutants to the aquatic environment and their monitoring is an important eco-analytical task. Currently, there are a large number of physical, chemical and physico-chemical analysis techniques to determine ultrasmall amounts of HM in aqueous media, however, they do not always provide the required sensitivity of the assay at the level of the LPC and below.

The importance of the global problem of environmental pollution with heavy metals, radionuclides, phenolic substances requires dedicated research on their monitoring, with a focus on the following issues: get cheap sorbents based on natural and synthetic materials for the realization of sorption technologies; creation of materials based on bio-sorptional microorganisms of different taxonomic groups are able to accumulate heavy metals, radionuclides and other ecotoxins; creation of novel sorbents which can replace the expensive synthetic and natural sorption materials; obtaining new sorption materials based on agricultural, food waste and pharmaceutical waste using living organisms; to evaluate the potential of bio sorptional brewing yeast *Saccharomyces* towards heavy metal ions; set sorption analytical properties biosorbents based on yeast cell walls; obtaining new biosorbents from waste brewing plants for extraction and concentration of heavy metals, toxins, radionuclides and for analytical purposes.

This dissertation work is oriented on the realization of resolutions of President of Republic of Uzbekistan PP-1071 From March 11, 2009 and the decision №142 of the Cabinet of Ministers from May 27, 2013 «About Program by Protection of Environment of the Republic of Uzbekistan during 2013-2017 years» and also provided by other normative documents.

Connection of investigation with priorities directions of development of science and technologies of Republic Uzbekistan. Dissertation was carried out in accordance of priority directions of development of science and technologies of Republic Uzbekistan under the Program VII. «Chemical Technology and nanotechnology».

Review of international scientific investigations by theme of dissertation.¹ In a number of international research centers and universities in particular McGill University Montreal, (Canada); School of Biotechnology,

¹ Review of international scientific investigations by theme of dissertation: <http://www.works.doklad.ru>, <http://www.km.ru>, www.disserscat.com, <http://www.fundamental-research.ru>, Vijayaraghavan K., Yun Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. // Biotechnol. Adv. -2008.- Vol. 26. –P. 266–291., and other.

Chemical and Biomedical Engineering. VTT University (India); Department of Microbiology and Biotechnology Bangalore (India); Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering (Ankara, Turkey); Institute of Landscape Ecology, Ceske Budejovice (Czech Republic); Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing (China); Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares São Paulo (Brazil) conducted a systematic study of new sorption materials based on micro-organisms of different taxonomic groups and agricultural waste and their use in industrial processes of water treatment and remediation of waste and surface water.

In order to solve a number of environmental problems in the world carried out studies related to the removal of heavy metals and other toxicants using, in particular, various microorganisms (McGill University Monreal, Canada); with the help of brewing yeast *Saccharomyces* carried concentration of HM for subsequent

determination (Institute of Landscape Ecology, Czech Republic); The efficiency of bio-sorptional concentration of live microorganisms (RSC «Kurchatov Institute», Kazan Technological University (Russia); isolated mutant types of microorganisms, tolerant ecotoxigants (Kharkov Technical University, Ukraine); obtained biosorbents from plant biomass (Tbilisi State University), obtained bio-sorptional materials based on cultivated living and dead microbial cells (Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Turkey; Chemical and Biomedical Engineering Technic University, India); biosorbents advantageous comparison with natural synthetic materials (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, China); based waste breweries, produced biosorbents to extract HM, radionuclides and toxins (Samarkand State University, Uzbekistan).

Such a wide geography of studies can be explained by actuality of finding ways of biomass utilization of waste of food, agricultural and industrial, as well as attraction of creating alternative to expensive synthetic and natural sorption materials using biosorbents based on microorganisms.

Degree of problem studying. Analysis of the literature on the use of microorganisms for the extraction of HM, radionuclides and toxins from technological objects and natural surface water indicates that the information is avalanche.

You can set most frequently cited authors of works: Volesky B., Kratchovil D., Ozer A., Ozer D., Kapoor A., Viraraghavan T., Wang J.L., Chen C., Vieira R.H.S.F., Park D., Gadd G.M., Ilhan S., Cabuk A., many others. A pioneer in the finding relating to «breakthrough» innovative technologies, is one of a kind, BV Sorbex Corporation, Inc. (Montreal, Canada), founder of commercial bio sorptional technology Bogumil Valeski.

Some scientists of the CIS countries have also made a significant contribution to the development of bio-sorptional technologies: Karavaico G.I., Burakaeva A.D., Jubanova A.S., Garanin R.A., Shulaev M.V., Bravarova V. Their investigations were devoted to study of biosorption effectivity with using of live microorganisms of different taxonomical groups; to elaboration of mutant strains tolerated to high contents of toxic compounds. If we consider that bio-sorptional technology - is the concentration of substances in the solid matrices, we can not ignore the works

62

of such eminent scientists - analysts as Zolotov Yu., NM Kuzmin N.M., Moskvina N.L., Tsaricina L.G., Ivanov V.M., Tsizin G.I., Morosanova E.I., Temerdashev Z., which have developed the foundations of sorption concentrating of toxicants for analytical purposes.

This cohort includes Uzbek and modern scientists, whose works are directly or indirectly linked to the substances sorption phenomena and consequently their concentration in the polymer films, fibers, cellulose, chitosan, synthetic ion exchange resins, activated carbon and so on. They are Kaboulov B.D., whose works are linked to produce modified cellulose sorbents for gas and liquid chromatography, Smanova Z.A. - colorimetric analysis methods of TM objects in the environment using polymeric organic carriers with immobilized reagents,

academician Rashidova S.Sh., under whose guidance were developed biomedical products based on chitosan, Sharipov H.T., which develops technology sorption concentration of precious and rare metals, Gevorgyan A.M, which created the republican school of analysts who have dedicated their works to electrochemical methods of analysis, such as anodic stripping voltammetry providing the phenomenon of sorption of HM ions on the surface of electrodes on the stage of an electrochemical concentrating.

To all this must be added that for this purpose the use of excess yeast *Saccharomyces cerevisiae* is widely used in brewing and disposal of which is very problematic, does not find the proper lighting and for the concentrating of HM for analytical purposes are not known at all. This is due to the fact that the disposal of researchers may have other, more effective microorganisms. Do not rule out the fact that such recognized authorities in the field of bio-sorptional technologies such as Valeski B., Kratchovil D., Hall Z. predicted uselessness brewing yeast due to mediocre as they were installed, the sorption capacity in relation to the *Saccharomyces* TM ions. However, in the early 2000, the Turkish (Ozer A., Ozer D., 2003), Indian (Padmavathy V., Vasudevan P., Dhingra SC, 2003) and Chinese (Wang J.L., Chen S., 2006) scientists have shown very acceptable bio-sorptional opportunities for both the living and the dead yeast cells, in some cases even superior to the sorption capacity of many natural and synthetic sorption materials. In this case only a few works have been devoted to the atomic absorption determination ultra low concentrations of HM, using their bio-sorptional pre - concentrating by microorganisms (Maqulelra A., et.all, 1994; Bag H., et.all, 2000; Godlewska-Zylkiewicz B., 2006).

All this testifies to the broad field of research related to the study and analysis of sorption properties of yeast waste breweries to produce on their basis biosorbents for engineering and environmental and analytical purposes

Connection of dissertational investigation with plans of scientific investigations of High educational institution. The dissertation research is included in the plan of research works of the Samarkand State University and was supported by a grant ITD 2012 - 08 of Committee for Coordination of Science and Technology under the Cabinet of the Republic of Uzbekistan on the theme "Elaboration of biosorbents for extraction of heavy metals, toxins and radionuclides on the base of waste of brewery productions.»

63

Aim of work. To prove of ability of using biomass of walls cells of yeast *Saccharomyces cereviriae* and biosorbents on its basis for concentrating low levels of HM ions, radionuclides and other toxicants natural environment and to develop a method stripping-voltammetry determination of the group of HM at the level of the LPC and below using their pre-concentrating from the aqueous solutions of these sorbents

In connection with this tasks of this investigation were following:
elabarotoin of technology of obtain WCY biomass and biosorbents on it's base;
determination physico-chemical and sorption analytical characteristics of

biosorbents on the base WCY;

determination of possible mechanisms of interaction and priority of functional groups of WCY in selective biosorption of HM ions ;

investigation of possibility of modification and immobilization of WCY biomass on a solid surface for improved adsorption and experimental characteristics of biosorbents of analytical purpose;

investigation of kinetics and sorption of HM ions by native and immobilized sorbents for estimation of analytical possibilities of biosorption; elaboration of method and demonstration of analytical possibilities of inversion voltamperometrical determination of HM ions in water solution at their content on the level LPC and below with using of preliminary biosorption concentrating.

Object of investigation is a heavy metals, radionuclides, phenolic pollutants and biosorbents on base WCY.

Subject of investigation is pre-concentration of ions of heavy metals such as lead, cadmium and copper using biosorbents based WCY and their determination inversion-voltammetric method.

Methods of investigation. The methods of IR-FT and ^1H NMR- spectroscopy, potentiometric titration, elemental analysis, determination of zeta electrokinetic potential, sorption, photocolometric, voltammetric, including stripping voltammetry with solid mercury, graphite electrodes have been used.

Scientific novelty of investigation is consist in following : the first time demonstrated the possibility of using the WCY *Saccharomyces cerevisiae* as a sorbent for concentrating the HM group, radionuclides and toxins for analytical purposes;

developed a method of inversion-voltammetric determination HM ions in aqueous media at concentrations at or below the LPC using a pre-concentrating biosorption;

the first time experimental lined with the contribution of the functional analytical groups of biopolymers of the cell walls of yeast in a specific and non specific binding of HM ions;

is proposed salvation - house mechanism of ion exchange in a heterogeneous system «biosorbent-solution» that allows you to select reagents for quantitative desorption and regeneration biosorbents;

the first time was show that the relative electronegativity of the metal ion complexing agent can be a criterion of priority sorption capacity of the sorbent.

64

Practical results of investigation are consist in following:

A method and an electrochemical sensor for the inversion-voltammetric determination of low contents of HM ions with their pre-concentrating by biosorbents based WCY. Have been elaborate on. In the electrochemical sensor allowing to carried out measurements in the «drop» was received a patent of Uzbekistan.

A new sorption material based on brewing yeast waste to concentrate HM

ions, radionuclides and organic phenolic compounds from dilute aqueous solutions have been obtained; biosorbent modification ways that increase its sorption analytical and performance characteristics were elaborated

Trustworthiness of obtained results Obtained results, their arguments and the following conclusions are justified by theory and experimentally confirmed by modern chemical, physico-chemical and physical methods of research (atomic absorption and UV spectroscopy, NMR, IR spectroscopy, potentiometric titration, inversion voltammetry and etc. The validity of the results is also confirmed by compiling relevant mathematical models and equations regression analysis using the statistical programs; generally accepted criteria of reliability of analysis results and chemical experiment, «the method of additives,» «put-found» on a true, model and reference samples.

Scientific and practical significance of investigation results. The scientific significance of the work is concluding: the practice of analytical control of toxicants in the waste water, surface water and drinking water at the level of the LPC and below; food and pharmaceutical industry in the preparation of dietary supplements and enterosorbents based autolyzed brewers yeast, activated silver nanoparticles and other nutrients.

The practical significance of the work is its application in the creation of new sorption materials for engineering and environmental purposes; in sorption technology for extraction of heavy and precious metals in the «tails» of technological solutions; sorption technology in remediation of surface and waste waters with a aim to returning them to recycle; in the planning and organization of the system PE (pure enterprise), don't polluted the environment with toxic and hazardous waste.

Introduction of results of investigation. On the basis of the results of scientific studies to determine low levels of HM ions, radionuclides and other toxicants using biosorbents from yeast cell walls introduced:

the method of group determination of cadmium ions, lead and copper by inversion-voltammetry using pre-concentrating by bio-sorbents tested and implemented in Navoi Mining and Metallurgical Combine. (certificate № 01-01-07/10960 of 13 October 2016). The sensitivity of the method is increased by 1-2 orders of magnitude while maintaining the accuracy of the determination (error <10%).

the technology of biosorbent based on yeast cell walls introduced into JV «Pulsar - Group Brewery» (certificate LLC «Pulsar - Group Brewery» № 92 on the implementation of the technology of biosorbent from 03.22.2016, the). Application

biosorbent in sewage water enterprise showed decreasing in the concentration of HM ions 2.5 times as compared with their initial contents.

biosorbents used to concentrate toxicants in projects 0394567 and 0304582, held at the Faculty of Biochemistry and Molecular Biology of the Israeli-Canadian Institute for Medical Research (certificate Israeli-Canadian Institute for Medical

Research № 51478939 from 02.09. 2016).

Approbation of work. Results of the study were presented at 21 scientific conferences including: the XIX - Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, 2011 (Volgograd); II All-Russian Conference «Analytical chromatography and capillary electrophoresis», 2013 (Krasnodar); X International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds 2013 (Tashkent - Bukhara); Internationale symposium «Okologische, technologische und rechtliche aspekte der lebensversorgung» EURO-eco - 2013 (Nannover, Germany); International Scientific and Practical Conference «WORLD SCIENCE» «New Opportunities in the World Science» 2015, (Abu-Dhabi, UAE); International symposium «Chemistry for biology, medicine, ecology and agriculture» ISCHEM 2015. (St Petersburg.), youth forums «Lomonosov - 2008, 2009, 2011, 2013, 2014 (Moscow); «Mendeleev in 2013» (St-Petersburg.); «Environmental Intelligence» in 2011, 2012, 2013 (Dnepropetrovsk, Ukraine); Environmental Congress «The Northern Palmyra» 2011, 2013 (St. Petersburg); International scientific conference of young scientists «Water resources, ecology and water security» (under the auspices of UNESCO), 2011, 2012 (Moscow) and other. Innovations «The computerized system for stripping voltammetry, bio-sorptional concentrating of HM and radionuclides», «Enterosorbents based autolyzed brewers yeast, activated silver nanoparticles», «biosorbents», «Magnetically biosorbent» were presented at the II, IV, V, VII and VIII Republican Fair of innovative ideas, technologies and projects (Fairground, Tashkent) in 2009, 2011, 2012, 2014 and 2015 years.

Publications. Supreme attestation commission of the Republic of Uzbekistan Publications. On materials of thesis published 50 scientific works, including 1 monograph, 14 journal articles from the list of the Supreme attestation commission of the Republic of Uzbekistan (11 national and 3 foreign editions).

Volume and structure of dissertation. The doctoral dissertation has been written on 183 pages of computer text and consists of introduction, 6 chapters, conclusions, bibliographical list and supporting information.

THE BASE CONTENT OF DISSERTATION

In introduction actuality and claiming of dissertation theme are based and formulated; object and tasks of investigation are concretized; biosorbents on the base of WCY *Saccharomyces cerevisiae* are and value ability of their using for before concentrating ions of HM, radio nuclides and some toxicants in analytical aims are concretized; scientific novelty and practical importance of obtained results are accepted; information about approbation and quantity of published scientific works and instillations by results of investigate are presented; also data about volume and structure of dissertation are presented.

In first chapter «**Biosorption concentrating of heavy metals and radio nuclides by microorganisms and sorbents on their base**» literature review by analysis of world investigations in field biosorption concentrating of HM ions and

radio nuclides with using of microorganisms of different taxonomical groups is presented. Instrumental and mathematical methods using in investigation of biosorption process were determined. Comparison characteristics of different types are biomass as sorbents for HM ions and radionuclides were determined. It was noted that biosorption abilities of biomass of brewing yeast *Saccharomyces cerevisiae* in redemption of sewage and surface waters aren't valued in full degree and their using as biosorbents for before-concentrating of toxicants in analytical aims didn't considered generally. This conclusion by analysis of literature sources has allowed to predetermine theme and to work out program of carrying out of this investigation.

In second chapter «Experimental part» materials, equipment, methods of caring out of this investigation are described. Sedimentary yeast was obtained as waste of beer production in process of fermentation of suslo by cultural yeast *Saccharomyces cerevisiae* of shtamm W34. Biomass of yeast containing remains of suslo and elements of cultural medium were extracted from cylinder-conical tank (CCT) and was undergone to special treatment. Obtained native biosorbent has consisted only from WCY and their fragments and has following physico-chemical characteristics: elemental composition (%): C-47.8-48.6; N-5.7-6.1; H-6.68; specific surface (no BET) - 98.0-118.6m²/g; solution is not more than 12-22%

Determination of concentration of HM ions was carried out by atom absorption method on spectrophotometers "Saturn" (Russian) and "Solar" (USA). For determinations ions of Cd⁺², Pb⁺² and Cu⁺² the computerized volt amperometrical complex on the base of modernization polygraph PU-1 (Belarusian) has been used.

Investigations by determination of WCY structure were carried out in laboratory of faculty of chemistry and mineralogy of Leipzig university (Germany) with using of IR-Furje spectrometry Shimadzu FT-IR 8400S (Japan). IR-spectrums of WCY samples at different before treatment and also before and after caring out of sorption of ions of HM were registered in range 400-4000 cm⁻¹. Spectrums NMR¹H were recoded on NMR-spectrophotometer Bruker WM-250 with working frequency 250 MGz with using of deuterium water as solvent. At deciphering of spectrums inquiry and methodical literature by IR and NMR-spectrometry have been used. Measuring ξ -potential WCY biomass at different values of pH before and after sorption of HM ions was carried out on apparatuses Zeta Sizer Nano 2S (Beckman Coulter Inc., USA). Measuring of pH of solutions and potentiometrical titration were carried out with using of ionomer I-130.

Experiments by investigation of biosorption and factors influenced on it have included of caring out of sorption from model solutions with know concentration of HM ions and calculation of sorption capacity of biomass by difference of concentrations of initial and final solutions with accounting of solution volume and solvent mass.

Influence on biosorption of HM ions concentration of biosorbent, pH of solution, temperature, method of modification and immobilization of biomass has

been investigated. Each measuring was carried out three times. By obtained data isotherms of adsorption were constructed and parameters of sorption were calculated. Correlation of distribution of biosorption to models of monomolecular adsorption Freundlich and Langmuir with assignment; linear function of dependence has been valued and coefficient of regression R^2 was calculated with using Excel* for chemist.

Immobilization of WCY biomass on solid bearers with aim of obtain of solid biosorbent was based on it's including in Ca-alginate and polyacrylamide gels. Third chapter «**Investigation of physico-chemical characteristics biomass of yeast *Saccharomyces cerevisiae***» is devoted to investigation of structure and physico-chemical properties of WCY of *Saccharomyces cerevisiae*. By methods of IR- and ^1H -NMR-spectrometry it was shown that structure of WCY is similar with cellulose and D-glucose and can be considered as glucan containing several types of molecules of polysaccharide formed by remainders of glucose connected by α -1,4- and β -1,6- bonds.

To determine the functional active groups (FAG), potentially involved in the biosorption and determination of ionization constants potentiometric titration was performed protonated 0.1 M HCl WCY biomass. The titration was performed with 0.1 M NaOH.

It is established at least three FAG in a total concentration of 2.9 mmol/g, corresponding to the static capacitance of the sorbent in H^+ ions. Graphically and by calculating by equation of Henderson - Hasselbalch at defined conditional ionization constants of the FAG (pK) were 5.52 ± 0.06 ; 6.70 ± 0.02 and 9.48 ± 0.05 and identified by us as carboxyl, phosphoryl, and amino groups respectively.

Science sorption processes are depended on charge of sorbent surface that experiment was carried out by determination of electrokinetic potential [ζ -potential] of WCY surface in dependence on pH of solution was determined that in solutions with values of pH near to neutral ζ -potential. It was equalled -18 to -15 mV and fast has increased in acid mediums and has approached it's maximal ± 5 to ± 7 mV at pH ~ 2 . The minimal value of ζ -potential was observed in alkali and weak-acid medium with pH ~ 6 . Negative charge is caused by presence in biopolymer FAG such group as carboxylic $-\text{COOH}$; amino- NH_2 ; OH-hydroxyl.

On the example of Pb^{2+} sorption the ζ -potential has been compared before and after carrying out of biosorption. It was determined that isoelectrical point that is balance between acid and base groups was observed at pH ~ 3 . Low of this value the sorbent surface has acquired the positive charge and don't participate in electrostatic attraction of cations of HM. At sorption of Pb^{2+} it was observed changing of ζ -potential in side of negative values.

Thus the highest sorption ability of biosorbents according to ions of HM it is possible to wait in diapason of natural values of pH.

Obtained biomass consisted only from dead cells than bioaccumulation fully is excepted and biosorption of HM ions can carried out only by mechanisms of

specific and non-specific bonding. First from them has proposed a chemical interaction cations of HM with specific FAG of biopolymers of WCY with formation complexes metal ion – sorbent by scheme $M + a_m S \rightarrow K_m M S_{a_m}$, where M-ion of metal, S-sait of bonding on biopolymer from WCY; K_m - constant of bonding value of with is connected with affinity of HM ions to specific functional group of biopolymer; a_m – activity of HM ions.

Ionic change also has accompanied of biosorption. Taking into account belonging of WCY to polysaharids it is possible to statement that biosorbents on their base are weak-acid ionits and value of their acidity is depended on pH water phase. At this changing of pH solution has influenced on the process of boning of HM ions by functional groups of sorbent that is energy of bond $L-H^+$ is more than energy of bond $L - Me^{2+}$ (L and Me – ligand and ion of metal correspondently). At competition sorption in range $pH < 7$ ions of H^+ have displaced ions of HM from sorbent and their content on sorbent will be equivalently to quantity of displaced in solution ions of HM. By this reason mechanism of distribution of HM cations in heterophase system “water solution – biosorbent» in dependence of pH medium can be considered as electrolytic dissociation of salt in water phase and sorption of HM cations on monodental anionic centers of sorbent $[Sorb(-COO^- \cdot nH_2O)]$. Then forming solvate-hydrated complex has in it's composition ion–complex formater HM and anionic [dentantal centers of sorption] and nutral (molecules of water) ligands: $Sorb[(COO^-)_2 Me^{2+} (H_2O)_n]$.

Desorption of HM ions from surface of sorbent under action of mineral acids has carried out by mechanism of changing of ions Me^{2+} on the surface of biosorbent with cations H^+ :

$Sorb-[(COO^-)_2 Me^{2+} \cdot H_2O)_n] + 2H^+ \leftrightarrow Sorb-[(COOH)_2 \cdot H_2O)_n] + Me^{2+}$ Carried out IR-spectroscopic investigations have shown that in IR-specters for saturated by HM ions and initial biosorbent have been observed only partial changing's what has witnessed about large part of non-specifically bonding of HM cations cause by value of ξ -potential, concentration in solution, charge of ions, their radius, porosity and character of sorbent porouses.

Thus caring out investigations have admitted that biosorption can carried out by several mechanisms simultaneously and supposed mechanism of changing of HM ions on sorbent surface has allowed to select reagents for realization of desorption and regeneration of such biosorbents.

The fourth charpter “**Investigation of biosoption potential of yest *S. cerevisiae* and factors influencing on it**» is devoted to analysis of isotherms of sorption of ions Pb(II), Cd(II), Cu(II) and phenol by WCY.

It was determined influence of initial concentration of investigated ions in solution, pH, concentration of bisorbent on the process of biosorption concentrating. It was determined that biosorption of ions is described by model nanomolecular adsorption Lengmur in better degree than model of Freidlih.

Investigation of influence of sorbent dose on effectivet of sorption of investigated ions has shown that for biosorbtion of ions Cu(II) the optimal concentration of biomass is 1,0g/L; in cfse of Cd(II) and Pb(II) concentration was

equaled 2,5 and 5,0g/l correspondently. This phenomenon is explained by fact that

69

for investigated ions of HM priorital sorption is carried out by different FAG on «saits» with possible mutual screening at increasing of sorbent concentration. In accordance with proposed solvate-coordination mechanism pH of solution is factor of the sorption process. It was investigated biosorption of HM ions in range pH 3-7 which was choosed from following considerations: in first the high protonization of solution can to carry out to possible destruction and ξ - potential of sorbent surface and concentration of H^+ -ions with twocharge ions of HM for places of connection and in second increasing of pH before 3 can displaced of equilibrium in side of formation of hard- soluble hydroxides of metals. This optimal value of pH for caring out of sorption of ions Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from WCY *S. corevisiae* is a diapason of pH +4,5 -5,5. It is necessary to note that biosorption ions U(VI) has carried out practically in the same range (5,5-6,0) achieving at maximal value 183,3 mg/g whereas for biosorption of phenol (phenol containing pollutant)- acid range of pH. This is explained by form of being of adsorbited compound in solution. Thus for example the acid properties of phenol are determined by it's dissociation:



For phenol $pK_a=10$ and degree of dissociation of it's molecules in dependence on pH can be calculate by formula: $\alpha = \frac{10^{-pH}}{1 + 10^{-pH}}$.

Thus has been shown that with increasing of pH value of solution the part of negative charged phenolyat ions also was increased. At this also possible competition for parts of sorption between OH^- and $C_6H_5O^-$ and correspondently decreasing of sorption ability of sorbent to phenol.

In acid medium part of ionized molecules of phenol is small but sorbent surface has possessed by positive ξ -potential and favorable conditions for caring out of physical sorption are arrived. Thus, optimal conditions for phenol beosorption are: pH <3, doze of sorbent – 3 g/L; initial concentration of phenol didn't exseaded 50 mg/L; time of activation (kontakt) 180 min (3h). Thus, $Q_{max.} = 18,9$ mg/g.

It was determined that contribution of functional groups in biosorption of HM ions was dereased in following number: carboxylic-groups > amino groups > phosphorilyc-groups > sylfohydhylic-groups > proteins.

It is interesting to note that caring out of analogical experiment by revelation of priority of FAG in biosorption U(VI) has shown some different sequence in this case besides domination of carboxylic groups in biosorption of U(VI) it was observed a great of phosphorus containing groups in comparison with amino groups. Results of experiment by determination biosorption potential WCY *Saccharomyces cerevisiae* in ratio to ions of HM: Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , UO_2^{+2} are presented in table 1.

For description of mechanism of adsorption process of ions Pb(II), Cd(II) and Cu(II) from water solutions of WCY and determination of it's limiting stage were

70

used diffusion model Veber-Morzis and kinetic models pseudo-first order (model of Lagergen) and pseudo –second order.

Table 1.

Parameters of isotherms of adsorption of ions Pb(II), Cd(II), Cu(II), U(VI) and phenol by WCY *Saccharomyces cerevisiae*

Ion of metal	Calculation by lionization equation of Freindlih				Calculation by lionization equation of Lengmur			
	n	K _F	Critical equation	R ²	Q _{max} , мг/г	b	Critical equation	R ²
Pb(II)	0,598	2,951	$y=0,5441x+0,2988$	0,9002	125,0	0,0131	$y=0,5491x+0,0112$	0,9866
Cd(II)	0,390	6,025	$y=0,3738x+0,7846$	0,9797	34,48	0,0331	$y=0,3119x+0,0304$	0,8409
Cu(II)	0,380	3,980	$y=0,3471x+0,6630$	0,9840	25,60	0,0780	$y=0,4540x+0,0427$	0,9310
U(VI)	0,584	6,310	$y=0,6380x+0,8030$	0,9476	183,3	0,2766	$y=0,3611x+0,0044$	0,9898
C ₆ H ₅ OH	0,589	1,650	$y=0,5868x+0,2176$	0,9804	18,9	0,7405	$y=0,4705x+0,0526$	0,9987

In table 2 value of kinetic constants and coefficients of linear regression for ions Pb(II), Cd(II) and Cu(II) are presented.

Table 2.

Kinetic models of biosorption of ions Pb(II), Cd(II) and Cu(II) by walls cells yeast of *Saccharomyces cerevisiae* at 293K.

Ions of metal	q _e mg/g	Model of Veber-Morris $q \cdot k_{id1} =$				Pseudo-first order $(\)_{2,30} \log \log \frac{1}{k} q_e$ $- q_t = q_e -$		Pseudo-second order $\frac{1}{q} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_2}{q_e^2} t$ $q \cdot k \cdot q_t$	
		k_{id1} mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}	R ²	k_{id2} mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}	R ²	k ₁ min ⁻¹	R ²	k ₂ g·mg ⁻¹ ·min ^{-0,5}	R ²
Pb(II)	48,5	2,114	0,9176	0,755	0,9897	0,0084	0,8206	0,0206	0,9994
Cd(II)	32,9	0,193	0,9830	0,042	0,9042	0,0043	0,9122	0,0292	0,9970

Cu(II)	25,2	0,348	0,9893	0,111	0,9853	0,0048	0,8953	0,0292	0,9750
--------	------	-------	--------	-------	--------	--------	--------	--------	--------

It is shown from table that biosorption of Pb(II), Cd(II), Cu(II) in better degree is described by equation of pseudo-second order what is witnessed about definite part of chemisorption accompanied biosorption processes.

Thermodynamics of biosorption is characterized such parameters as ΔG^0 the free energy of Gibbs; ΔH^0 -enthalpy of process and ΔS^0 -entropy of process. The free energy of Gibbs is connected with coefficient of ions distribution between phases of sorbent and solution (K_d). In table 3 thermodynamically parameters of biosorption of investigated ions are presented.

Obtained values of enthalpy have indicated on endothermic character of biosorption processes. Negative values of the free energy ΔG^0 have witnessed about spontaneous nature of biosorption. It was noted that ΔG^0 has carried out with increasing of temperature and at this adsorption was increased. This can be explain for sorption of great quantity parts of biosorbent surface which are responsible for sorption of HM ions. It is shown from values of ΔG^0 that they are

71

lower of such characterized for chemical reaction accompanying of chemisorption phenomenon (>100 kJ/mol). Thermodynamic calculations have shown that on surface of biosorbent in the first turn the physical sorption is carried out. The positive values of entropy have witnessed about high degree of probability of accidental distribution ions of HM on the sorbent surface.

Table 3.

Thermodynamical parameters of biosorption of ions Pb(II), Cd(II) and Cu(II) by walls cells yeast *Saccharomyces cerevisiae*.

Ion of metal	T(K)	K_D	$\ln K_D$	ΔG^0 (kJ/ mole)	ΔH^0 (kJ/ mole)	ΔS^0 (kJ/ mole K)
Pb(II)	293	2,25	0,811	-1,976	23,34	86,4
	303	2,47	0,904	-2,277		
	313	2,63	0,966	-2,514		
Cd(II)	293	1,37	0,315	-0,767	24,49	86,2
	303	1,64	0,495	-1,247		
	313	1,79	0,582	-1,515		
Cu (II)	293	1,11	0,104	-0,253	24,86	85,7
	303	1,38	0,322	-0,811		
	313	1,52	0,410	-1,090		

With aim of maximal approaching of biosorption of HM ions to real conditions when in waste are presented several ions Pb(II), Cd(II) and Cu(II) multi-ion systems has been investigated. Technique of carrying out experiment was the same which was described early. Multi-ion mixture was obtained by mixing of initial solutions by such way that concentration of each HM ion was equaled 1mmol/l.

It was determined that dependence biosorption capacity of WCY from equilibrium concentration of HM ions is characterized by classical sorption accommodated by formation monomolecular layers of adsorbate on the surface of adsorbent. Presence of outside ions in solution has caused decreasing of sorption capacity relative to the main components. Thus the presence of ions Cd(II) has decreased the sorption capacity of ions Cu(II) on -36%; the presence in binary mixture of ions Cu(II) has decreased capacity of sorbent relative to ions Cd(II) –more than on 40%. Presence of outside ions also has caused changing some other sorption parameters taking into account at description of biosorption process. This witnesses that biosorption both di- and three-ion of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) have been carried out by the same mechanism that for individual ions of metal and depends both on ability of themselves ions of metals to FAG and their concentration.

Results of carrying out investigation are presented in table 4 from which it is followed that ions Pb(II) have posed by best adsorption ability both in case of individual ion and in two or three –ion systems; in last case competition ions have been observed at places of bonding which was preferable for ions Pb(II) and partly to Cu(II) what has indicated on the larger ability of functional groups of biopolymer of WCY to these ions.

72

From table 4 also it is followed that summary molar adsorption capacity is similar to such or a few higher values of maximal capacity of individual ions of metal with preferable sorption (for ions Pb^{+2} in di-ion system and for ions of Cu^{+2} in system Cd^{+2} and Cu^{+2}).

Presence of Pb^{+2} and Cu^{+2} in ternary system has inhibited sorption of ions Cd^{+2} in still more degree and summary molar capacity for three ions already considerably smaller than for individual ions Pb^{+2} .

It is possible to give the theoretical explanation to this fact in following form: specific bonding is carried out owing to complex-formation of metal ions with ligand which can be one or several FAG of WCY.

Table 4.

Sorption capacity of walls cells of yeast *S.cerevisiae* of ions Pb(II), Cd(II) and Cu(II) from individual and multi-ion systems

Ion of HM	Maximal sorption capacity, Q_{max}	General sorption of ions of metals in bi- and triple
-----------	---	--

	mg/g	mmole/ g	systems
System individual metal ions			
Pb ⁺²	125,0	0,603	
Cd ⁺²	34,96	0,311	
Cu ⁺²	27,93	0,439	
Two metal ions system			
Pb⁺² + Cd⁺²			0,605
Pb ⁺²	102,53	0,495	
Cd ⁺²	8,64	0,11	
Pb⁺² + Cu⁺²			0,628
Pb ⁺²	92,83	0,448	
Cu ⁺²	11,43	0,18	
Cd⁺² + Cu⁺²			0,460
Cd ⁺²	20,24	0,18	
Cu ⁺²	17,85	0,28	
Three metal ions system			
Pb⁺² + Cd⁺² + Cu⁺²			0,567
Pb ⁺²	65,68	0,317	
Cd ⁺²	7,85	0,07	
Cu ⁺²	11,4	0,18	

A theoretical explanation for this fact as following: effectively of donor acceptor interaction of ligand and complex former that strength of bond is determined by their polarization – ability to transformation electronic under outer action. By this property ions-complex formers and ligands in corresponding by theory Luis–Pirson can be subdivided on “hard» – polarized; “soft»-easy polarized and “intermediate». “Soft» cations form more stable complexes with the «soft» electron donor (ligands) and «hard» cations - with the «hard».

Ions of metals with large radiuses have possessed by march sorption ability because they are inclined to formation of hydrate shall decreasing strengths of

electrostatic attraction. Since lead has a larger ionic radius (1,19 Å) than the copper ions (0,74 Å) and cadmium (0,95 Å) it in the best extent adsorbed on the polar

73

sorbent, which is the WCY. According to these ideas ions Pb^{2+} , standing close to the border category, will be the first to form a donor-acceptor bonds with the «hard» ligands which include carbokso-, hydroxo and phosphate groups of biopolymers WCY.

It is also noted that the relative ion electronegativity by Pauling scale (REN) may be an indicator of the relative sorption capacity. Thus, REN elements decreases in the order $Pb > Cu > Cd$ (2,33; 1,9; 1,69, respectively). In this series lead has larger of REN, and Pb^{2+} ions have better sorption capacity. In the ternary system Cd^{2+} ions are in a less advantageous position for sorption.

In the fifth chapter «**Modification of the cell walls of yeast and preparation of solid sorbents for analytical and technological purposes**» the ways of physical and chemical modification of the WCY in order to improve their sorption capacity with respect to the HM ions and elaboration of solid biosorbents for dynamic sorption have been elaborated. The effects of pre-treatment method of yeast biomass on its sorption capacity have been determined. IR spectroscopy three samples investigated WCY obtained by different methods: washing, drying and autoclaving were recorded.

The most qualitative changing in IR spectrums were observed in diapason 3450-3350 cm^{-1} which is characterized for valent vibrations (ν) OH-groups introducing in composition of carbogidrate connected by hydrogen bonds and first amines. In IR-spectrums also there are changings in diapason $\sim 1640 \pm 10 cm^{-1}$ attributed to deformation vibrations (σ) in C=O and –NH-groups. In result of before treatment of year biomass and it's avtoclavization has been observed disappearance weak peak at 1076,92 cm^{-1} and decreasing of peak at 530 cm^{-1} attributed to valet bonds C-P and S-O in phosphoril and sulfonate groups. Chemical modification of cellulose-containing sorbents is more effective method for increasing of their sorption characteristics. Thus in process of treatment biomass of WCY by 1-3% solution of NaOH at room temperature and model of solution/sorbent 20 it was noted moving away alkaly-soluble compounds what has carried out to decreasing of crystallinity of polysaccharides (manoze) containing in composition of WCY and to increasing of porosity and area of specific surface of sorbent. IR-spectrum of modification by solution of NaOH sorbent in comparison with native have shown an decreasing of affectivity of peaks at 6516 and 2923 cm^{-1} (C-H valent vibration). Also intensivity of peak at 1735 cm^{-1} corresponding to C=O bond of carbonic acid or ester of manoze was decreased.

It is perspective way of chemical modification of WCY-using of polyvinyl pirolidone (PVP) with following opening of lactam ring of PVP in which carboxylic groups of WCY have participated at high temperature. At this covalent bond between amid fragment of PVP $>N-CO-CH_2-$ and –OH or –COOH groups of WCY have been formed.

Changes in IR-spectrums of biosorbents before and after modification by PVP were observed in following ranges: 1650-1450 cm^{-1} deformation vibrations bond N-H; 1300-1000 cm^{-1} valent vibrations of bond C-N (amines). Correspondently it is possible to affirm process of modification of sorbent on its surface attaching of nitrogen containing polymer was carried out.

74

It was determined that equilibrium in heterogeneous system: water solution of ions Cu^{+2} – modified PVP biosorbent has been placed during 15 min and sorption velocity of sorbent has increased on more than 30%.

Using of solid biosorbents obtained by immobilization of cell material on solid inert bearers is more technological in comparison with inactive cells. For obtain of solid sorbents possibilities of attaching of biomass from WCY on solid inert bearers by introducing them in polyacrytoamid and calcium – alginate gels. Advantages and shortages of these methods were valued and it was shown that for practical aims it is necessary to use Ca – alginate's method of immobilization of biomass from WCY.

With aim of determination of influence immobilization from WCY Ca alginate gel on the affectivity of biosorption of HM ions isotherms and affectivity of adsorption of ions Pb^{+2} and Cu^{+2} independence on their initial concentration in solution in statistical regime have been investigated.

It was determined that sorption velocity and sorption affectivity of these ions in Ca – alginate biosorbent was low what can be explained by fact that even such sparing immobilization as including biomass in Ca – alginate gel has affective centers of sorption that is they are screened.

Solid sorbents can be used in dynamical regime that is in column variant which has allowed carrying out concentrating of ions from larger volumes of solutions.

For description of dependence of stance concentration in elute and time of sorption at determined of substance concentration in elute and time of sorption at determined value of rate of solution through column the model of Tomac as simplest has been used. This model is used for diapason of initial concentration (0,05-0,95) C_0 and has described in good degree process of sorption for which isotherm of begums is just and also kinetics of which has corresponded to equation of second order that is practically ideal to approach to our case.

Experimental investigations were carried out in glass column by lineate 15 mm filled by Ca – alginate sorbent with dimension of fraction 0.5-15.0 mm. parameters of column filled by 5,0 g of Ca- alginate biosorbent with filled density 0.716 $\text{g}\backslash\text{cm}^3$ were calculated. Calculated volume of layer of biosorbent was equaled 6.583 cm^3 and layer H ~ 4,0 cm. Initial concentration of metals ions was equaled 50 $\text{mg}\backslash\text{cm}^3$. Influence of rate of liquid movement, initial concentration of ions on the completeness and affectivity of sorption has been investigated.

To base parameters characterized effectivity of sorption process the capacity of adsorbent before beginning “slippage» of scripted ions-dynamical exchange

capacity (DES) can be attributed. In real conditions concentration of “slippage» is with limit permissible concentration (LPC) values of which for Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} are equaled to 0.06; 5.0 and 0.001 mg/dm^3 . Total exchange capacity (TEC) has been determined by saturation of adsorbent by ions of HM until their content on the outlet from columns was the same as in initial solution. On fig.1 dynamical curves for individual ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} are presented from which it is followed that TEC for Pb^{2+} are higher than for ions of cadmium and copper. At this specific volume passing through solution before saturation of sorbent was equaled 25,17 and

75

12 sorption volumes of column for lead, cadmium and copper correspondently. Also it was determined that acceptable rate of solution feeding for effective sorption of Pb^{2+} was equaled 2-5 ml/min and in case of ions Cd^{2+} and Cu^{2+} was equaled 1-2 ml/min .

Fig 1. Output dynamical curves for ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Conditions: concentration of ions in initial solution 50 mg/ml ; rate of elution-2 ml/min .

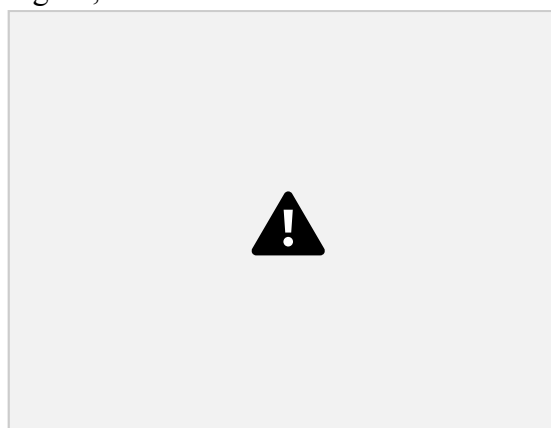
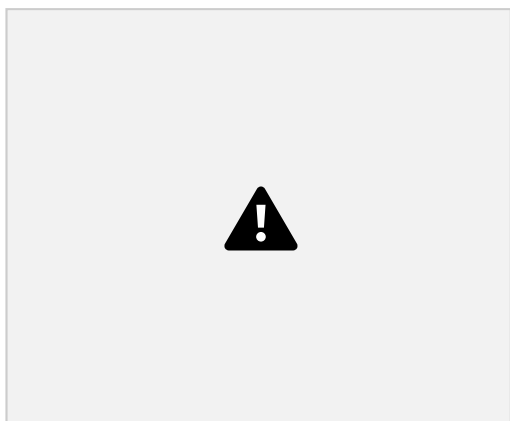


Fig.2. Dependence of sorption effectivity of individual ions from their concentration in solution.

For analytical aims the concentrations of ions advisability to carry out from definite volume of solution. Correspondently experiment was carried out by dynamical sorption of individual ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} from volume of solutions of their salts equaled 300 cm^3 . Effectivity of sorption in dependence on concentration ions solution has been valued. Results of experiment are presented in fig.2.

Using of sorption method of concentrating is rational at repeated using of adsorbents what is important factor of the economical effectivity of the all sorption-desorption processes.

Desorption of HM ions from saturated Ca-alginat biosorbent by hydrochloric acid of different concentration has been investigated. Investigation was carried out

in statical and dynamical regimes. Results of experiment are presented on fig.3 and 4.

It was determined that desorption has carried out practically at using solutions of 0.1 m HCl during 10-15 min.

We studied the ability of Ca-alginate biosorbent to repeated regeneration, and the use of reclaimed biosorbent in repeated cycles. TEC of biosorbent evaluated after each regeneration cycle. It revealed the changes in efficiency as the sorption and desorption of ions HM depending on the number of regeneration cycles. It was found that the efficiency of biosorption HM ions on the number of sorption desorption cycles is reduced after the second sorbent regeneration. Certainly the determined fret has limited commercial attractiveness of biosorption concentration but low cost of initial ingredients for obtain of solid bisorbents on the base of large-capacity waste of brewing even at one-single using of obtained sorption material will be proved especially in cases when using of expensive and deficit syntheticall sorbents economically didn't advisability.

76

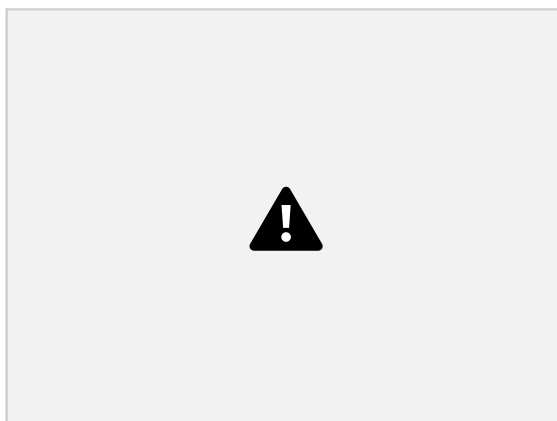


Fig.3. Desorption of ions Pb(II) by solution of HCl of different concentration in statical regime.

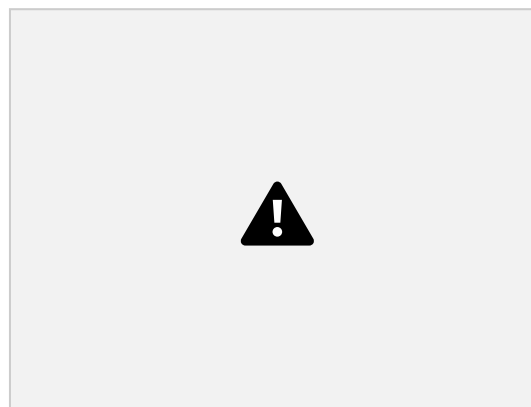


Fig.4. Dependence on concentration of ions Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} in eluate from quantity of passing volumes of eluate (0.1M HCl) in dynamical regime.

It was suggested the task-to find such engineer-technical desition which has allowed with lightness to carryy out biosorption ecotoxics both statical and

dynamical regimes.

Decision of this task has concluded in construction on the base WCY the sorption smart-material possessing magnetical properties.

This has been reached by co-immobilization of biomass WCY and nanoparticles (NPs) of synthetic magnetite in Ca-alginate gel. Then, while maintaining the advantages of solid biosorbents synthesized smart sorbent becomes magnetically which facilitates its use.

Magnetit was obtained by technology foreseeing synthesis of magnetical particles by reaction $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 8\text{NH}_4\text{OH} = \text{Fe}_3\text{O}_4 \downarrow + 8\text{NH}_4^+ + 4\text{H}_2\text{O}$; On the base of experimental investigations the following reception of synthesis magnetical material has been proposed: concentration of salts ferrum in solution 0,5 mas %; molar ratio salts of ferrum (III) and (II) was equaled 2,5- 2,75+1; concentration of NH_4OH -8-10 mas %; temperature - 40°C. Obtained at this temperature nanoparticles have a middle dimension - 10-20 nm. Obtained NP of magnetit were used in elaboration of technology of obtain magneto-ruled biosorbents on the base WCY by their combined immobilization in Ca-algenatal gel.

Introduction of magnetical material in insoluble solid bearers was allowed to make inoculat magneto-ruled that is to simplify working with it's at the technological using .

At using of magneto-ruled biosorbent process of stationary sorption (for example in large capacity) has additional advantages which are especially note at decontazij and regeneration of biosorbents.

Application of magneto-ruled biosorbent in dynamical regime also has some ingineero-technical advantages. Thus for example biosorbent may be in compact state as filter in magnetical fild of solenoid. At is "silting» are necessarily of changing current of solenoid is opened and is carried out shaking of filtr biosorbent. Also it is possible to carried out with it different prophylactical measures. At current on the winding of solenoid magnetical particles of biosorbent again have formed filter through which will carried out purified liquid.

77

In table 5 results of laboratory tests by technology of biosorption purification of waste of one of several plants are presented.

Table 5.

Sorption of heavy metals from multi components solutions

Elements	Cu	Cd	Pb	Zn	Mn	Fe	Co	Ni
Initial concentration, mg/l	11,6	8,4	18, 8	14, 5	3,8	6,6	4,8	9,5
Concentration of solution after treatment, mg/l	2,2	0,04	0,18	0,14	0,36	0,40	0,33	1,4 7
The recovery rate, %	81, 0	99, 5	99, 1	99,0	90, 5	93, 9	93,1	84, 5
LPC in drinking water, mg/l	1,0	0,01	0,1	5,0	0,1	0,3	1,0	0,02

Thus possibility of realization principle new decision for caring out biosorption processes with aim of concentrating, division and extraction ions of HM, radionuclide's and toxins has been demonstrated. It is necessary to note that this decision has allowed to substitute whole cycle of using sorbent of natural and synthetic origin in different branches of industry

In the six chapter **“Using of biosorption before concentrating and determination ecotoxycants in analytical chemistry»** application of biosorbents on the base WCY for before-concentrating ions Pb^{+2} , Cd^{2+} and Cu^{+2} from strong dissolution solutions with aim their following analytical determination has been shown. Accent on inversion-voltamperometrical determination of these ions in water mediums will using modification of these ions in the water mediums with using modification VA-complex on the base of universal polarograph PU-1 modernization of which was consisted in it's conjugation with personal computer (PC) has been made. Parameters of tuning for reflection of obtained analytical signal on display were optimized.

Table 6.

**Results of comparison investigation of characteristics of electrodes
with different content of graphite powder**

(Accumulation time 30 sec scan speed of 50 mV / sec; n = 3, P 95%)

Dimensi on and from of paticles, mm	Ratio W_{coal}/W_{wax}	R, κ O M	Diapason of working potentials, V	Founded Cd(II), * mkg/ml	S ^r C d	Founded Cu(II), * mkg/ml	S ^r C u
0,3 glob.	20 : 80	4,2	-1,10 - + 0,40	0,42±0,09	0,12	0,56±0,07	0,10
0,3 glob.	30 : 70	2,6	-1,10 - + 0,46	0,48±0,08	0,13	0,54±0,07	0,10
0,3 glob.	40 : 60	1,7	-1,00 - + 0,50	0,52±0,08	0,13	0,52±0,06	0,09
0,3 glob.	50 : 50	0,9	-1,10 - + 0,42	0,50±0,04	0,10	0,50±0,02	0,08
0,3 glob.	60 : 40	0,4	-1,08 - + 0,45	0,51±0,04	0,09	0,50±0,03	0,08
0,3 glob.	70 : 30	0,3	-0,92 - + 0,50	0,5±0,050	0,12	0,51±0,05	0,13
0,3 pl.	80 : 20	5,2	-0,80 - +0,60	0,6±0,09	0,16	0,56±0,05	0,16
0,08 glob.	40 : 60	3,9	-0,80 - +0,50	0,48±0,09	0,14	0,59±0,05	0,16
0,08 glob.	50 : 50	2,5	-0,75 - + 0,40	0,53±0,06	0,11	0,54±0,04	0,14
0,08 pl.	60 : 40	2,1	-0,80 - +0,45	0,51±0,11	0,21	0,51±0,04	0,24
0,08 pl.	70 : 30	1,9	-0,70 - + 0,50	0,55±0,12	0,19	0,50±0,02	0,17

Introduced: 0,5 mkg/ml Cu(II) and 0,5mkg/ml Cd(II) in 0,2 mole/dm³ HCl+1·10⁻⁴ mole/dm³ Hg(II) The more essential parameters influenced on the exploitations characteristics of electrodes is and qualitative and quantitative composition of mixture coal graphite – binding. We have proposed of use electro-active masses composed from

78

coal-graphite powder, obtained from spectral coal electrodes of mark CGE and food paraffin mixed in different ratios. Electrode procurements were used as indicator film mercury-graphite electrodes able to give reflection on ions Hg(II) in diapason of Hg solution from coal-graphite line. Such parameters as dimensions and form of coal particles, ratio of paraffin and electro-chemical component (coal) have been bounded with diapason of working potentials and residual current. Metrological indices of determination of Cd⁺² and Cu⁺² in model solution were used as criteriums of value of electrodes quality (see table 6).

It was shown that electrodes with large content of coal-graphite powder and more big particles have possessed by less resistance and more wide range of the working potentials and at this optimal proportion electro graphite powder: paraffin is in diapason 50:50- 60:40.

For understanding of process discharge- ionization of mercury behavior of obtained electrodes differing by method of treatment of their surface has been investigated. Controlling factor was potential of half-wave of mercury ionization (Tab. 7).

It is shown from presented data that treatment of SGE surface has a great importance influence on the potential of half-wave of mercury and level of signal. For estimation of readiness of indicator electrode to work it is advisably to use parameter J/Q(Hg), where I is level of analytical signal (mkA); Q- is calculated value of quantity of electricity caring out through electrode during pred electrolysis. (Stojko N.Ya. 2006).

Table 7.

Electrochemical characteristics of process of ionization of mercury reduching from solution 0,5 mole/dm³ HCL+10⁻⁴ M Hg(II) on SGE at potential -1,1 V during 180 sec., independence on method of treatment of electrode surface, dimension of graphite particles in graphite-containing composite and it's composition

Treatment of surface SGE*	Dimension of particles of graphite, mm	Graphite/bonding, mas. %	E _n (Hg), V	Q (Hg) 10 ⁻² , mkKl	I/Q (Hg), s ⁻¹
1	2	3	4	5	6
1	0,3	60:40	0,05	0,14	1,40
2	0,3	60:40	0,20	1,11	0,75
3	0,3	60:40	0,28	2,53	0,30
1	0,3	50:50	0,06	0,23	1,25

1	0,08	50:50	0,05	0,46	1,30
2	0,08	50:50	0,22	1,58	0,60
3	0,08	50:50	0,30	1,92	0,35

* Absence of treatment; 2-mechanical same run; 3- mechanical same run and polishing. The minimum values of this parameter were obtained on electrodes with smooth surface and maximal values- on electrodes with unrented surface. The maximal displacement potential of half - wave of mercury also was observed at electrodes with additional polishing parameter J/Q Hg is bonded with dimensions of particles of graphite and its content in graphite-containing paste. Increasing of dimensions of graphite particles from 0.08 to 0.3 mm has carried out to changing J/Q Hg from 0.3 to 1.4. At content graphite 50-60 mas in graphite-matrix J/Q Hg has a maximal value. Owing to graphite particles with large dimension the more

79

relief surface with great number advanced tops of graphite particles has been formed. Structure of such electrode is a totality of graphite ultramicroelectrodes UME providing quasisphecical diffusion of electro active compound. With increasing of Hg quantity on surface and displacement of potential of it's ionization in positive rang the parameter J/Q Hg was decreased. Hence the parameter J/Q Hg can be served as measure of electro-chemical activity of electrode modified by mercury.

Elaborated mercury - graphite electrodes have been used in determination of some HM in objects of environment and provisions. Some results of determination of ions of Cd, Pb and Cu are presented in table 8.

Table 8.

Results of determination Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in provision, soil and natural waters by method of inversion voltamperometry

(n=3; P=0,95; phone 0,2 M HCl+1,10⁻⁴ M Hg²⁺; E_{acc}-1,1V; = 20 sec, rate of scanning 50mV/sec.)

Analysed object	Founded of Me, mg/kg								
	LPC	Cd	Sr	LPC	Pb	S _r	LPC	Cu	Sr
Drinking water	0,00 1	-	-	0,03	-	-	1	0,0 8	0,01
Beer "Pulsar» 12%	0,00 3	0,002	0,00 1	0,03	0,006	0,00 1	1		0,007
Juice (apple)	0,00 3	0,003	0,00 8	0,25	0,17	0,00 3	5		0,007
Canned "Sardines in oil)		0,11	0,01 2	1,5	0,15	0,00 8	10		0,032

Vegetable oil	0,04	-	-	0,08	0,07	0,01	0,5	0,4 1	0,03
Beans	0,02	0,11	0,00 8	0,5	0,73	0,04	5	2,1 2	0,04
Bread	0,02	-	-	0,03	-	-	5	0,4 9	0,03
Bread from meal of h/s	0,02	-	-	0,03	<0,02	-	5	2,1 8	0,04
Water from river “Zarafshan»	0,02	0,002		0,06	0,035	0,00 9	0,1		0,008
Soil; city “Urgut»	0,20	tras.	-	0,5	0,21	0,03	0,5		0,014
Soil; settelment “Geophysic»	0,20	-	-	0,5	0,32	0,03	0,5		0,010
Soil; settlment “Geology»	0,20	-	-	0,5	0,49	0,04	0,5		0,011

Aspiration to decrease of volume of analyzed probes has carried out to construction of one-single planar electrode. However, their manufacture is characterized by using of deficit reagents or special equipment what has complicated process of introduction of such electrodes in laboratorial practices. We have proposed a simple method of manufacture of planar electrodes practically in any laboratory.

For manufacture of such electrode on sticky part of scotch small - dispersion powder of spectral coal is drifted and surpluses have been removed by simple skaking or blowing by air stream. To surface of scotch than metal contacts for to them polyagraph. Combination of two such electrodes has allowed to obtain datchik. Ovekr electrodes still one layer of isolator with hole with diameter 4-6nm in zone of electrode disposition and forming together with it microcell for analyzed liquid and electrolytic key Ag/AgCl of electrode. Construction of sensor on which was obtained an patent R.Uz FAP 00929 in presented on fig.6 and voltamperogramma of anodic solution of cations mixture Cd^{+2} , Pb^{2+} and Cu^{+2} on fig.7.