

UOT 543.42(542.61:546.98)

NORSULFAZOL FRAQMENTLİ POLİMER SORBENTLƏ PALLADIUM (II) İONUNUN QATILAŞDIRILARAQ TƏDQIQI

¹HƏŞİMOVA ESMİRA NAZİM qızı

²ƏBİLOVA ÜLVİYYƏ MÜRŞİD qızı

³ÇİRAQOV FAMIL MUSA oğlu

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, 1-dissertant

Bakı Dövlət Universiteti, 2-k.f.d., e.i.,3-professor

esmira.hashimova@mail.ru

Açar sözlər: sorbsiya, norsulfazol, qatılaştırma, malein anhidridi, sopolimer, sintetik polimer

Metal ionlarının mikromiqdarlarının təyini zamanı ayırma və qatılaştırma metodlarından istifadə olunur. Bu məqsədlə müxtəlif təbii və sintetik polimer sorbentlərdən istifadə etmək daha əlverişlidir. Tərkibində müxtəlif amin fraqmenti saxlayan sintetik polimer sorbentlərdən palladium (II) ionunun sorbsiyasının tədqiqində geniş istifadə olunur. Çünki təbii sorbentlərdən fərqli olaraq, sintetik sorbentlərin sorbsiya xassələri daha yüksək olur. Malein anhidridi stirol sopolimeri əsasında formaldehid və norsulfazol amin fraqmentinin iştirakı ilə yeni polimer sorbent sintez edilmişdir. Sintez olunmuş sorbent İQ metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Sorbentin və onun metalla əmələ gətirdiyi polixelatların temperatura qarşı davamlılığı termogravimetrik analiz metodu ilə müəyyən olunmuşdur. Optimal şəraitdə Pd (II) ionlarının sorbsiya və desorbsiyası müəyyən edilmişdir.

Giriş. Elementlərin mikromiqdarlarının təyini zamanı həssaslığı artırmaq üçün seçici qatılaştırma və ayırmada tərkibində xelatəmələgətirici funksional analitik qrup saxlayan polimer sorbentlərin tədqiqi və analitik tətbiqi araşdırılır. Xelatəmələgətirici iondəyişdiricilər haqqında ədəbiyyatda kifayət qədər məlumat var [1-3]. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, polimer xelat sorbentlər təyinatın sadəliyi, sürətli və yüksək effektivinə görə daha çox əhəmiyyətə malikdir. Polimer xelat sorbentlər matrisada olan kimyəvi aktiv qrup ilə xarakterizə olunur. Bu kimyəvi aktiv qruplar məhlulda olan metal ionlarla xelatlar və ion assosiatları yaratmaq xassəsinə malikdir. Kompleksəmələgətirici sorbentlərdə sorbsiya prosesi əsasən nəcib metal ionlarının funksional qruplarla kompleks əmələ gətirməsilə yaranır [4-6]. Məlumdur ki, palladium ionu digər metallardan fərqli olaraq, turş mühitdə tərkibində azot və kükürd saxlayan liqandlarla daha davamlı kompleks əmələgətirmək xassəsinə malikdir. Bununla yanaşı, palladium(II)-un sorbsiyası üçün nəzərdə tutulan heterotsklik azo və aminoqruplar saxlayan sorbentlərdir [7-9].

Sorbentin seçiciliyi funksional qrupun təbiətindən və onun məhluldakı formasından asılıdır. Sorbsiya xassəsi və sorbentin selektivliyinə təsir edən amillərdən biri də polimer xelat sorbentlərin sintezi üsuludur. Son zamanlar geniş yayılan üsullardan biri də sopolimerə müxtəlif amillərin modifikasiyası üsuludur. Bu məqsəd ilə malein anhidridi-stirol sopolimerinə norsulfazol amin fraqmenti kimyəvi modifikasiya edilərək yeni sorbent sintez edilmişdir. Alınmış sorbent İQ metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Sorbentin sorbsiya xassələri-mühitin turşuluğunun təsiri, prosesin zamandan asılılığı, ion qüvvəsinin və desorbsiya prosesinin təsiri öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə.

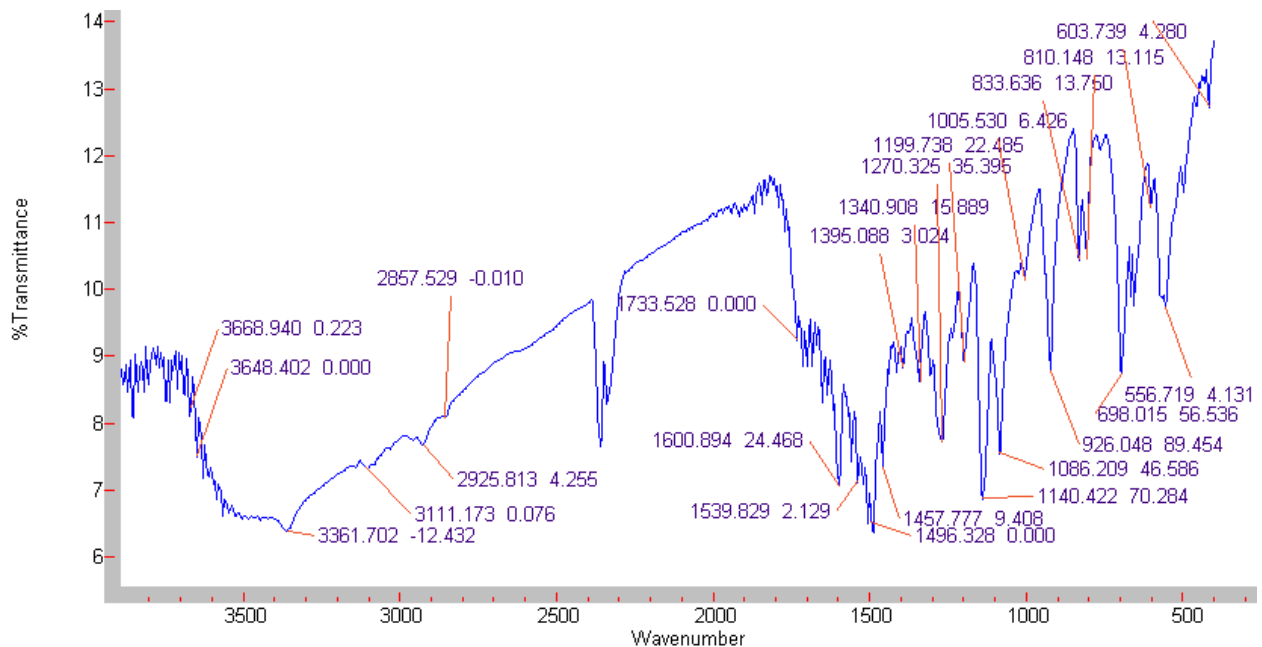
Cihazlar və məhlullar. 10^{-3} mq/l qatılıqlı Pd(II) ionunun məhlulu PdCl₂ (k.t.) duzundan hazırlanmış və qatılığı standartlarla müqayisə edilərək dəqiqləşdirilmişdir. Pd(II) ionunun məhlulda tarazlıq qatılığı pirohالل əsaslı 2,2,3,4 tetrahidroksi 3[/]sulfo 5[/] xlorazobenzol reaktivi ilə spektrofotometrik metodla təyin edilmişdir. Mühitin pH-nı sabit saxlamaq üçün ammonium-

asetat bufer məhlulundan (pH 3- 11) və HCl fiksanalından (pH 0-2) istifadə edilmişdir. KOH məhlulu KOH-in hesablanmış kütləsinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmış və standart HCl məhlulu ilə titrlənərək qatılığı dəqiqləşdirilmişdir. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK- 2 fotokalorimetrində ($\lambda=490$ nm-də) ölçülmüşdür. Məhlullara pH-na pHS-25 markalı şüşə elektrodlu ionomer vasitəsilə nəzarət edilmişdir. "Varian 3600 FI- IR" -də sorbentin İQ-spektri və "STAPT 1600" cihazında termoqramması öyrənilmişdir.

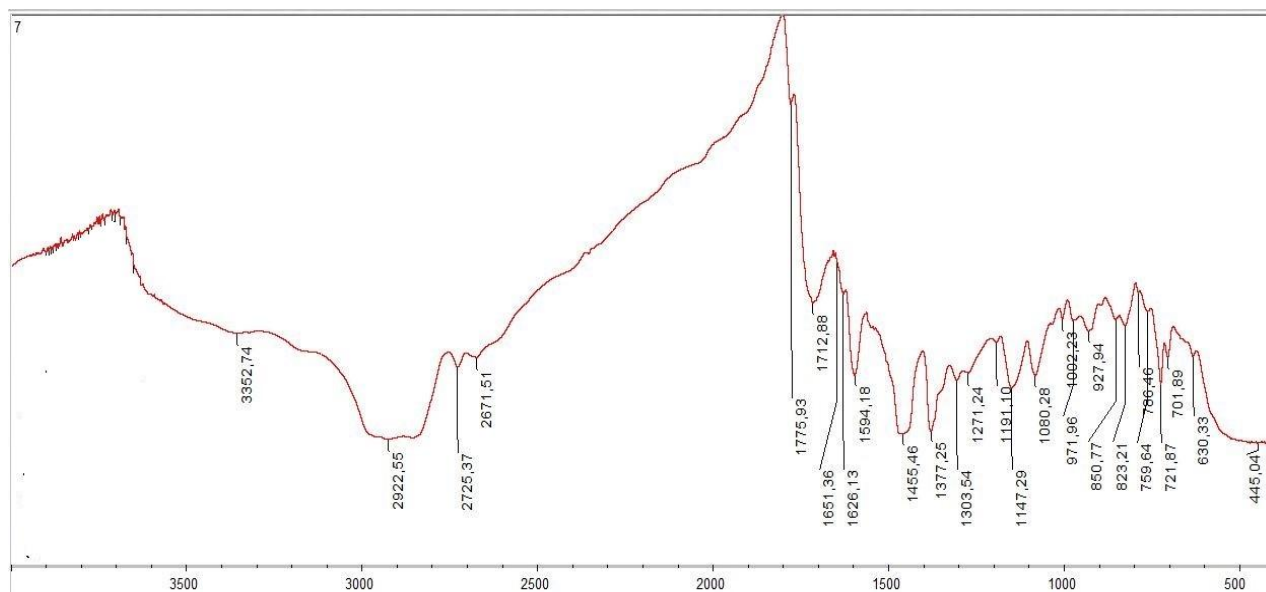
Metodika. Yeni norsulfazol fraqmentli xelatəmələgətirci polimer sorbent sintez olunmuşdur. Bunun üçün məlum metodika ilə malein anhidridinin (k.t.) stirolla (k.t.) benzol məhlulunda, su hamamında [80-85°C, 120 dəq] radikal sopolimerləşməsi aparılmışdır. Alınmış sopolimer vakuumda qurudulmuşdur. Alınmış sopolimerin üzərinə formaldehid və norsulfazol hesablanmış miqdarı (suda həll edilərək) əlavə edilmişdir. Alınmış sorbent su ilə yuyularaq 50°C-də vakuumda sabit çəkiyə qədər qurudulur. Pd(II) ionunun udulmuş miqdarını müəyyən etmək üçün fotometrik metoddan istifadə edilmişdir. Tarazlıq halında palladium (II) ionunun qatılığı fotometrik sorbsion analiz metodu ilə müəyyən edilmişdir. Pd(II) pH 4-də turş mühitdə TSXAB (2,2, 3,4 tetrahidroksisulfoxlorazobenzol) reaktivi ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq (maksimum işıq udması $\lambda=490$ nm dalğa uzunluğunda) rəngli kompleks əmələ gətirir [12].

Nəticələr və onların müzakirəsi.

Sorbentin identifikasiyası. Alınmış sorbent İQ-spektroskopiya metodu ilə identifikasiya olunmuşdur [10-11]. Benzol halqasının C–H deformasiya (603, 739, 810, 833, 1005 cm^{-1}) və valent rəqsləri (2857 cm^{-1}); CH və CH₂ qruplarında olan C–H rabitəsinin deformasiya (145 cm^{-1}) və valent rəqsləri (2925 cm^{-1}); N–H əlaqəsi deformasiya (1539, 1600 cm^{-1}) və valent rəqsləri (3111-3361 cm^{-1}); Turşu qrupunda olan C=O valent rəqsləri (1733 cm^{-1}); turşu qrupunda olan C–O valent rəqsləri (1270 cm^{-1}); Mürəkkəb efir qrupunda olan C=O valent rəqsləri (1733 cm^{-1}); Mürəkkəb efir qrupunda olan C–O valent rəqsləri (1005, 1199 cm^{-1}); C_{ar}–N rabitəsində olan valent rəqsləri (1340 cm^{-1}); SO₂–N rabitəsində olan valent rəqsləri (1270 cm^{-1}).



Şəkil 1. Norsulfazol fraqmentli sorbentin İQ spektri



Şəkil 2. Norsulfazol fraqmentli sorbentlə Pd(II) ionunun İQ spektri

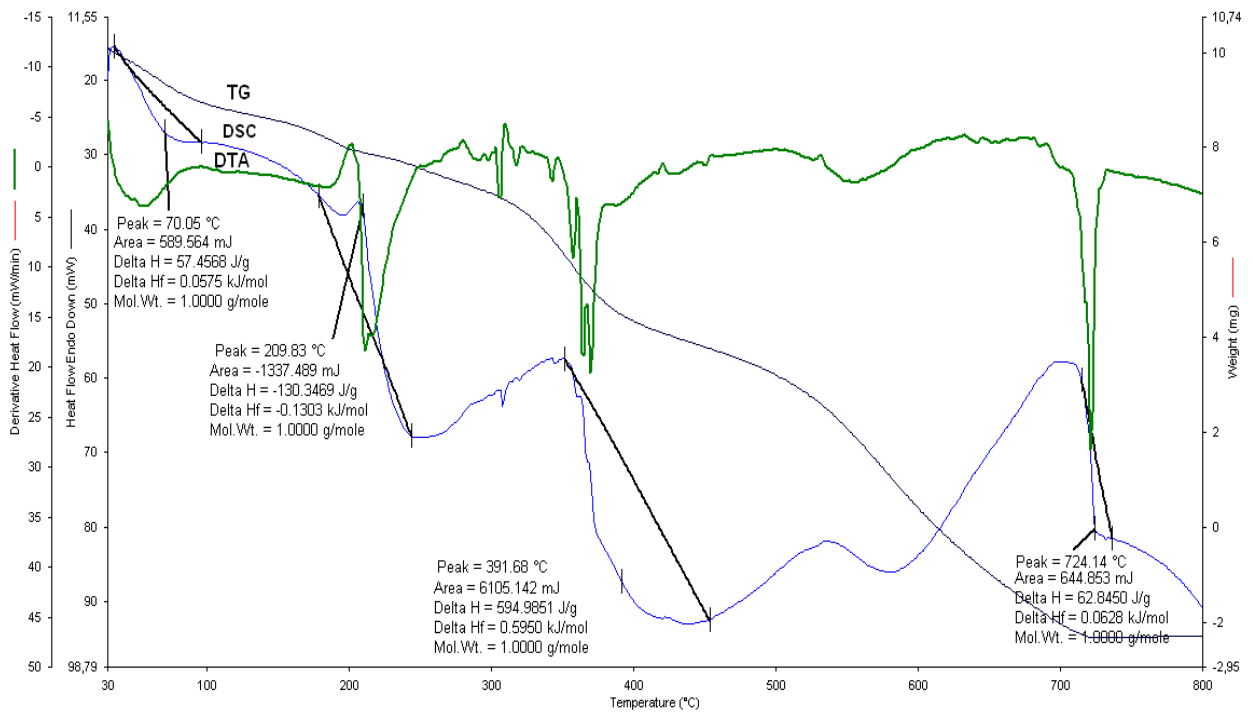
Sorbentin İQ spektrində 3352-2725 sm^{-1} [karboksil qrupundakı -OH qrupunun valent rəqsləri, həmçinin -NH qrupunun valent rəqsləri (2922-2724 sm^{-1})], 1775-821 Ssm^{-1} (karboksil qrupundakı -C=O qrupunun valent rəqsləri), 1775-1455 sm^{-1} (C-H valent rəqsləri və N-H qrupunun deformasiya rəqsləri), 1594-1455 sm^{-1} (benzol halqasında C-C valent rəqsləri), 721-850 sm^{-1} (benzol həlqəsində C-C deformasiya rəqsləri) tezliklərdə udulması müşahidə olunur.

Şəkil 1 və 2-də İQ spektroskopiyanın nəticələrindən aydın olur ki, sorbent bidentant liqand kimi koordinasiya olunur.

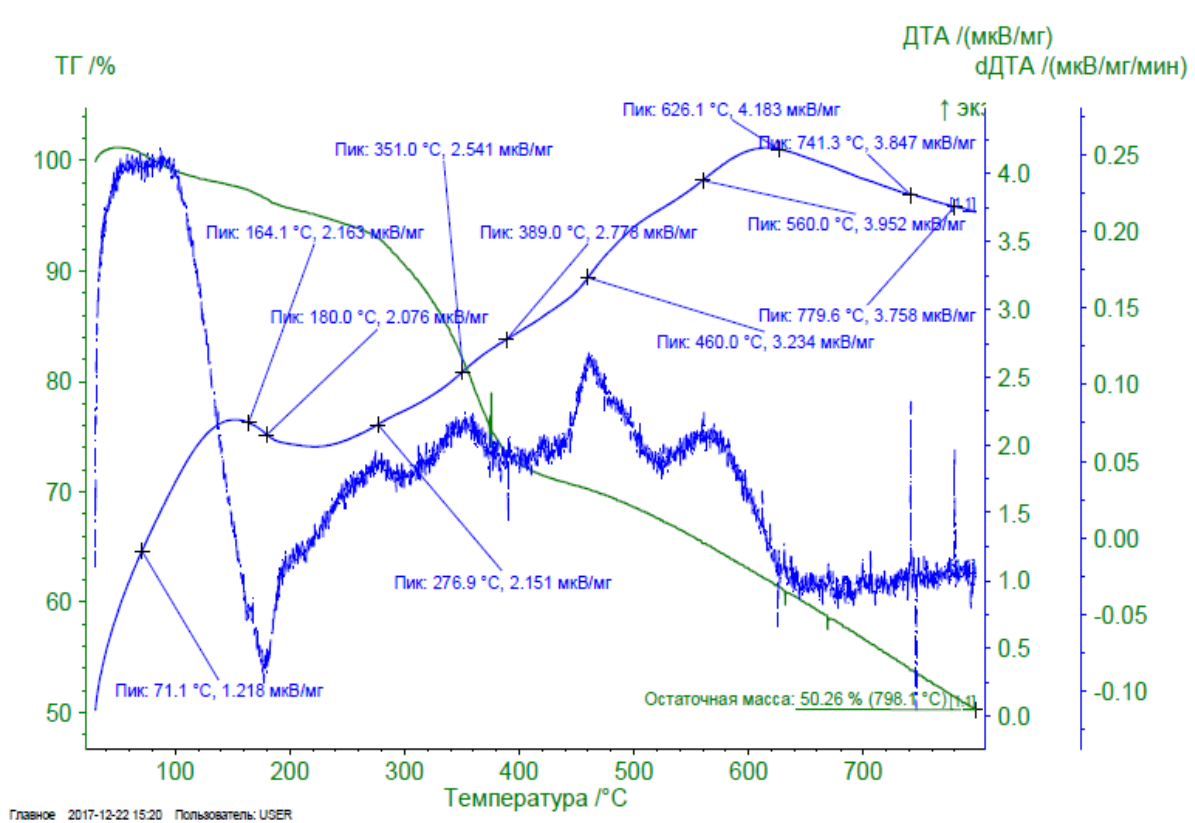
Sorbentin temperatura qarşı davamlılığı termoqrammetrik metodla aparılmışdır. Sorbentin onun Pd(II) ionu ilə əmələ gətirdiyi polixelatın temperatura qarşı davamlılığının müqayisəsi göstərir ki, polixelatlar sorbentə nisbətən temperatura qarşı daha davamlıdır. Sorbentin termoqrammasından (şək. 3) məlum olur ki, 150°C-də endotermik effektlə müşahidə olunan suyun və digər qarışıqların ayrılması baş verir (kütlə azalması-17,04%), 70-209°C temperatur intervalında zəif endotermik effektlə müşahidə olunan makromolekulun destruksiya və destruksiya olunmuş fraqmentlərin oksidləşməsi (və ya yanması) hesabına kütlə azalır (kütlə azalması-42,67%), 391-724°C temperatur intervalında güclü ekzotermik effektlə müşahidə olunan polimerin tam yanması baş verir (kütlə azalması-35%). Sorbent-Pd(II) polixelatının termoqrammasından (şək. 4) məlum olur ki, 100 °C-də endotermik effektlə müşahidə olunan suyun və digər qarışıqların ayrılması baş verir (kütlə azalması-8,8%), 164-351°C-də zəif endotermik effektlə müşahidə olunan makromolekulun destruksiya və destruksiya olunmuş fraqmentlərin oksidləşməsi (və ya yanması) hesabına kütlə azalması zəif sürətlə baş verir və sorbentin özü ilə müqayisədə kütlə azalması 35,34% azdır (kütlə azalması-16,8%). Bu sorbent fazada davamlı xelat tsikllərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. 350-700°C temperatur intervalında güclü ekzotermik effektlə müşahidə olunan yanma baş verir (kütlə azalması-62,4%). Prosesin sonunda götürülmüş kütlənin 50,26%-i qalıq (PdO) şəklində qalır.

pH-in sorbsiya prosesinə təsiri. Xelatəmələgətirici sorbentlərin turşu-əsas xassələri onların vacib xarakteristikalarından biridir və əhəmiyyətli dərəcədə sorbentlərin selektivliyini müəyyən edir. Xelat sorbentlər çox vaxt mürəkkəb kimyəvi quruluşa malik olurlar, yəni polimer sorbentin tərkibində xelatəmələgətirici qruplardan başqa digər kimyəvi aktiv qruplar ola bilər və xelatəmələgətirici sorbentin sorbsiya xassələrinə onun tərkibində olan bütün ionogen qrupların vəziyyəti təsir göstərir. Alınmış sorbentin ($\text{pH}_{\text{opt}}=6$) dalğa uzunluğunda müşahidə edilir.

Norsulfazol fraqmentli xelatəmələgətirici sorbent ilə Pd(II) ionunun sorbsiya prosesinə mühitin pH-nın təsiri öyrənilmişdir



Şəkil 3. Norsulfazol fraqmentli sorbentin termoqramması



Şəkil 4. Norsulfazol fraqmentli sorbentlə Pd(II) ionunun termoqramması.

Təcrübə göstərir ki, tədqiq olunan heterogen sistemdə turş mühitdən zəif turş və neytral mühitə doğru Pd(II) ionlarının paylanma əmsalının qiyməti artır. Maye fazanın pH-nın aşağı qiymətlərində (pH 0-3) paylanma əmsalının qiymətinin kiçik olması makromolekullarda olan funksional qrupların protonlaşmış formada olması və polimer sorbentın şişmə dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədardır. Sulu məhlulda pH-4 intervalında göstərilən metal ionları ilə yanaşı, hidrosokomplekslər şəklində də mövcud olur. Tədqiq edilən metal ionlarının optimal sorbsiya pH-ın 4-6 intervalında olması sorbsiyanın əsasən ionlaşmış forma (HR^- , R^{2-}) ilə getdiyini göstərir. Alınmış sorbentın optimal pH-ı pH-6 intervalında müşahidə olunur.

Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı. Statik şəraitdə optimal pH mühitində (pH-6) ion qüvvəsinin sabit qiymətində sorbsiya təcrübəsi qoyulmuş və müxtəlif zaman fasilələrində maye fazadan alikvot hissə götürülərək məhlulda metal ionunun qatılığı təyin edilmişdir. Təcrübə göstərir ki, malein-anhidridi stirool sopolomeri əsasında alınmış norsulfazol fraqmentli xelatəməmləgətirici sorbenti ilə sorbsiya tarazlığı 1,5 saat ərzində yaranır.

Qatılığın təsiri: Pd(II) ionunun sorbent ilə udulmasının maksimum qatılığı 80 mq/ml-dir. ($ST_{max}=451,160mq/q$).

Cədvəl 2.

Pd(II) ionunun sorbentlə əmələ gətirdiyi sorbsiya prosesinin metalın qatılığından asılılığı

C(Pd ²⁺) mq/ml	2	4	8	10	20	40	60	80
A	-	-	53,200	49,653	134,418	281,960	382,330	451,160

İon qüvvəsinin təsiri: Sorbsiya prosesinin məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı tədqiq edilmişdir. Məlumdur ki, ion qüvvəsinin aşağı qiymətində polimer matrisada olan funksional aktiv qrupların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində titrləmə əyrisində sıçrayış sahəsi qeyri-dəqiq olur və ya ümumiyyətlə olmur. Buna görə də sorbentın potensiometrlik titrləməsi indifferant elektrolit - KCl fonunda ion qüvvəsinin sabit $\mu=1$ mol/l qiymətində aparılmışdır. Maye fazanın ion qüvvəsinin 0,8 mol/l qiymətinə qədər artması sorbsiya dərəcəsinə ciddi təsir etmir. İon qüvvəsinin sonrakı artımı Pd(II) ionun sorbsiya dərəcəsinin azalmasına səbəb olur.

Desorbsiyanın təsiri: Tutumu və forması eyni olan qablara tərkibində eyni miqdarda metal ionu olan bərabər kütləli sorbent nümunələri əlavə edilir. Maye fazanın həcmi və turşuların qatılıqlarını dəyişməklə desorbsiya təcrübələri qoyulmuşdur. Udulmuş Pd(II) ionunun polimer sorbentdən desorbsiyasına müxtəlif mineral turşuların ($HClO_4$, HNO_3 , H_3PO_4 , HCl) və onların qatılığının təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, $HClO_4$ turşusu daha yaxşı desorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Desorbsiya prosesində perxlorat turşusunun optimal qatılığını müəyyən etmək üçün turşunun müxtəlif qatılığında desorbsiya təcrübələri qoyulmuşdur. Desorbsiyadan sonra adsorbent öz sorbsiya xassəsini itirmir. Alınmış sorbentdən təkrar qatılaşdırmada istifadə etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы. / Сост. и ред. Ю.А. Золотев, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал'УРСС, 2003, 592 с.
2. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Афонин В.М. Экстракционное концентрирование и спектрофотометрическое определение палладия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином с водорастворимыми экстрагентами // Рос.хим.ж. (Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева). т. L, № 4. 2006. с.19-25
3. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984,173 с.
4. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-спектрометрические методы анализа // Журн. аналит. химии. т.57. № 7. 2002, с. 678.

5. Салдадзе К.М, Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, 336 с.
6. Захарченко Е.А. Дис.канд.хим.наук: Динамическое концентрирование палладия и платины волокнистыми "наполненными" сорбентами: Дис. канд. хим. наук : 02.00.02. М., 2005, 113 с. РГБ ОД, 61:06-2/318
7. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазеионообменных материалов. // Успехи химии, т.69, 2000, с.203.
8. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. // Тез. докл. V региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). Иваново, 2010, с.46.
9. Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М., Азизов А.А. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте перед определением пламенным атомно-абсорбционным методом. // Журн. аналит. химии. т.60. № 12. 2005, с.1251-1254
10. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. Отв. ред. Я Я Басаргин, Э.И. Исаев, М.: Наука, 1986, 199 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, 214 с.
12. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия в висмут-полиметаллической руде // Аналитика и контроль. т.15, № 4. 2011. с. 457-462

РЕЗЮМЕ

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРНОГО СОРБЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФРАГМЕНТЫ НОРСУЛЬФАЗОЛА

Гашимова Э.Н., Абилова У.М., Чырагов Ф.М.

Ключевые слова: сорбция, норсульфазол, сгущение, малеинового ангидрида, сополимер, синтетический полимер

На основе сополимера стирола малеинового ангидрида в присутствии формальдегида и норсульфазола был синтезирован новый полимерный сорбент. Полученный сорбент был идентифицирован методом ИК-спектроскопии.

SUMMARY

STUDYING PALLADIUM (II) ION BY CONCENTRATION WITH NORSULFAZOLE FRAGMENTED POLYMER SORBENT.

Hashimova E.N., Abilova U.M., Chiragov F.M.

Key words: sorption, norsulfazole, thickening, maleic anhydride, copolymer, synthetic polymer

Based on a copolymer of styrene maleic anhydride in the presence of formaldehyde and norsulfazole a new polymeric sorbent was synthesized. The obtained sorbent was identified by the method of IR-spectroscopy.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	04.12.2019
	Son variant	24.06.2019