

**KİMYƏVİ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SİNTETİK SORBENTLƏ
Zn(II) İONUNUN SORBSİYASININ ÖYRƏNİLMƏSİ****R.Ə.ƏLİYEVƏ, S.Z.HƏMİDOV, F.M.ÇİRAQOV****Bakı Dövlət Universiteti
sahil_chem@mail.ru**

Malein anhidridi – stirol sopolimeri tiosemikarbazid və formaldehid iştirakında modifikasiya edilərək fəza quruluşlu yeni polimer sorbent alınmışdır. Alınmış sorbent İQ-spektroskopiya metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Sorbentin və onun Zn(II) ionu ilə əmələ gətirdiyi polixelatın temperatura qarşı davamlılığı termoqravimetrik metodla tədqiq edilmişdir. Potensiometrik titrləmə metodu ilə sorbent zvenolarında olan ionogen qrupların ionlaşma sabitlərinin qiyməti təyin edilmişdir. Alınmış sorbentlə Zn(II) ionunun sorbsiya və desorbsiyası tədqiq edilərək qatılaşdırmanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir.

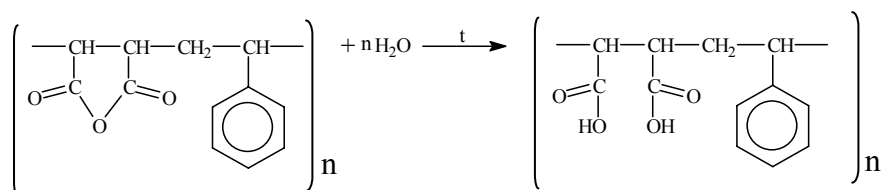
Ağır metal ionlarının qatılaşdırılmasının perspektiv metodlarından biri onların polimer sorbentlərlə davamlı xelatlar şəklində sorbsiyasıdır. Xelatəmələgətirici sorbentlərin alınmasının əsas üsullarından biri polimer matrisaya kimyəvi modifikasiya yolu ilə funksional analitik qrupların daxil edilməsidir [1, 2]. Sintetik polimer sorbentlərin sorbsiya xassələri makromolekula daxil edilmiş kompleksəmələgətirici qrupların təbiətindən ciddi asılıdır. Həmçinin, qeyd etmək lazımdır ki, sorbentin sorbsiya xassələrinə polimer matrisanın özünün təbiəti də əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Biz əvvəlki işlərimizdə butadien əsaslı polimer matrisaya tiosemikarbazid fraqmenti daxil edərək onun sorbsiya xassələrini tədqiq etmişik [3]. Təqdim olunan işdə tiosemikarbazid fraqmenti malein anhidridi – stirol sopolimerinə daxil edilmiş və alınmış sorbentin sorbsiya xassələri tədqiq edilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

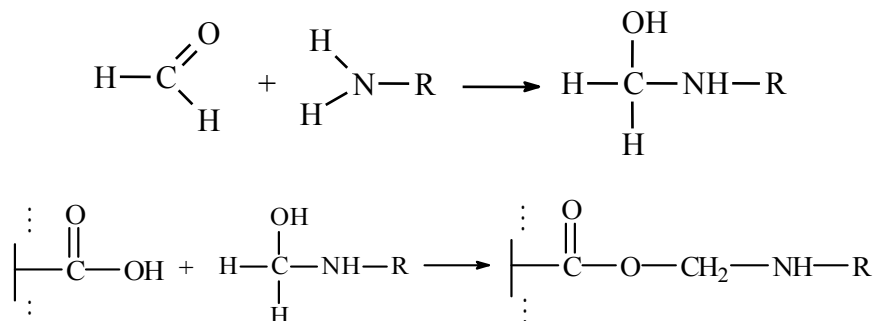
Cihazlar və məhlullar. 1000 mq/l qatılıqlı Zn(II) məhlulu $ZnSO_4$ (a.ü.t.) duzundan hazırlanmış və qatılığı atom-absorbsion analiz metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir. İşçi məhlullar başlanğıc məhlulu durulaşdırmaqla hazırlanmışdır. İon qüvvəsini sabit saxlamaq üçün KCl duzu (κ. t.) məhlulundan istifadə edilmişdir. Potensiometrik titrləmə zamanı istifadə olunan KOH məhlulu KOH-ın (κ. t.) hesablanmış kütləsinin bidistillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmış və standart HCl məhlulu ilə titrlənərək qatılığı dəqiqləşdirilmişdir. Mühitin pH-nı sabit saxlamaq üçün ammonium-asetat bufer məhlulundan (pH 3–10) və HCl fiksanalından (pH 0–2) istifadə olunmuşdur. Məhlulun turşuluğuna İ-130 markalı, şüşə elektrodlu ionomer vasitəsilə nəzarət edilmişdir. Maye fazada Zn(II) ionunun qatılığı AAS-1N atom-absorbsion spektrometrində təyin edil-

mişdir. Sorbentin İQ spektri UR-20 difraksiya qəfəsli «Specord M-80» spektrofotometrində çəkilmiş, temperatura qarşı davamlılığı isə Q-1500 D derivatoqrafında (Venqriya) öyrənilmişdir.

Sorbentin sintezi və identifikasiyası. Malein anhidridinin (κ. t.) stirolla (κ. t.) radikal sopolimerləşməsi benzol məhlulunda, su hamamında (75 – 80 °C) 140 dəq. ərzində aparılmışdır. İnisiator kimi etanolda yenidən kristallaşdırılmış azobisizobutironitrildən (AİBN) istifadə edilmişdir. Alınmış sopolimer benzolla yuyularaq 50 °C-də quruducu şkafda sabit çəkiyə qədər qurudulmuşdur. Sopolimerin çıxımı 95 – 97% təşkil edir. Ədəbiyyatdan [4] məlumdur ki, malein anhidridi stirolla 1:1 (mol nisbəti) tərkibli, xətti quruluşlu növbəli sopolimer əmələ gətirir. Alınmış sopolimerin üzərinə formaldehid və tiosemikarbazidin hesablanmış miqdarı əlavə edilir. Reaksiya qum hamamında, fasiləsiz qarışdırılmaqla aparılır. Reaksiya sulu mühitdə aparıldığından sopolimerin tərkibində olan anhidrid qrupları hidrolizə uğrayır.



Sistemdə formaldehid və tiosemikarbazidin qarşılıqlı təsirindən davamsız karbonilamin alınır. Alınmış karbonilamin makromolekullarda olan karboksil qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olur və götürülmüş amin fraqmenti makromolekula daxil olur. Baş verən reaksiyaları sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Alınmış sorbent isti su ilə bir neçə dəfə yuyularaq 50 °C-də quruducu şkafda sabit çəkiyə qədər qurudulur və məlum metodika ilə H-formaya keçirilir [9].

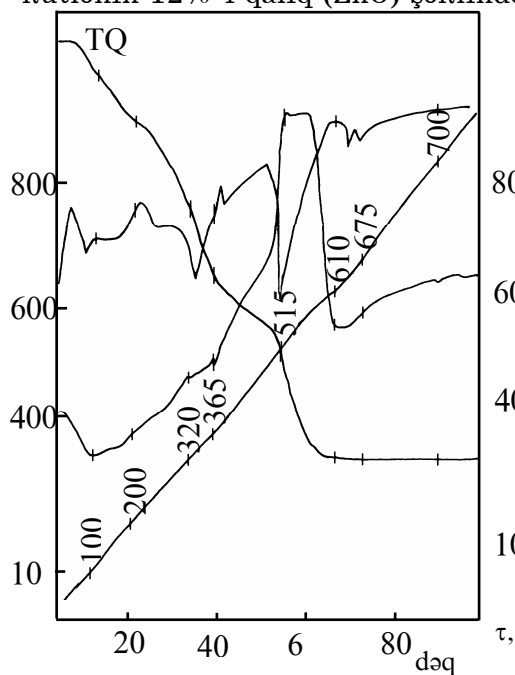
Sorbentin İQ spektrində 3600-3100 sm⁻¹ [karboksil qrupundakı –OH qrupunun valent rəqsləri, həmçinin –NH qrupunun valent rəqsləri (3400-3200 sm⁻¹)], 1750-1715 sm⁻¹ (karboksil qrupundakı –C=O qrupunun valent rəqsləri), 1570-1550 sm⁻¹ (C–N valent rəqsləri və N–H deformasiya rəqsləri), 1610-1510 sm⁻¹ (benzol həlqəsində C–C valent rəqsləri), 710-680 sm⁻¹ (benzol həlqəsində C–C deformasiya rəqsləri) tezliklərdə udma zolaqları müşahidə olunur. Beləliklə, sorbentin İQ

spektri onun ehtimal olunan quruluşunu təsdiq edir [5-7].

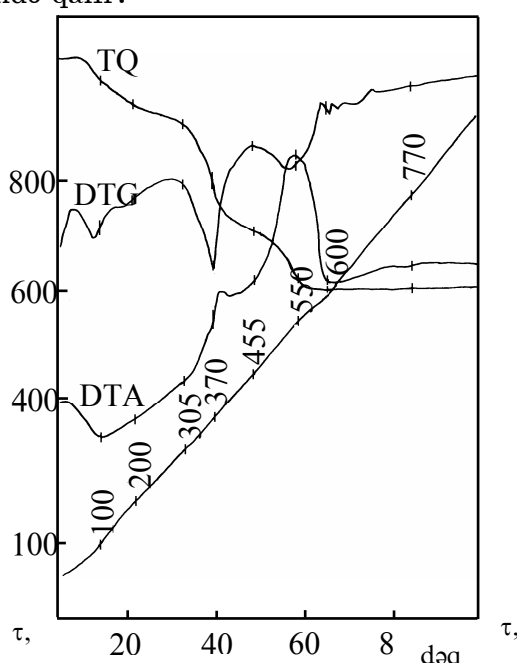
Sorbent və onun Zn(II) ionu ilə əmələ gətirdiyi polixelat termoqravimetric metodla tədqiq edilmişdir (şəkil 1, 2).

Sorbentin termoqramından (şəkil 1) məlum olur ki, 100 °C-də endotermik effektlə müşahidə olunan suyun və digər qarışıqların ayrılması baş verir (kütlə azalması-6,86%), 100 – 365 °C temperatur intervalında zəif endotermik effektlə müşahidə olunan makromolekulun destruksiyası və destruksiya olunmuş fraqmentlərin oksidləşməsi (və ya yanması) hesabına kütlə azalır (kütlə azalması-52,14%), 365 – 610 °C temperatur intervalında güclü ekzotermik effektlə müşahidə olunan polimerin tam yanması baş verir (kütlə azalması-41%).

Sorbent – Zn(II) polixelatının termoqramından (şəkil 2) məlum olur ki, 100 °C-də endotermik effektlə müşahidə olunan suyun və digər qarışıqların ayrılması baş verir (kütlə azalması-8,8%), 100 – 305 °C-də zəif endotermik effektlə müşahidə olunan makromolekulun destruksiyası 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. 370 – 600 °C temperatur intervalında güclü ekzotermik effektlə müşahidə olunan yanma baş verir (kütlə azalması-62,4%). Prosesin sonunda götürülmüş kütlənin 12%-i qalıq (ZnO) şəklində qalır.

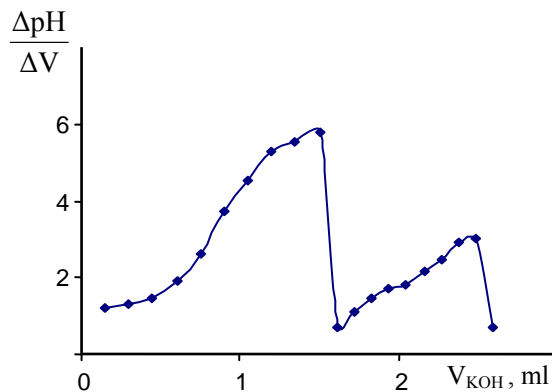


Şəkil 1. Sorbentin termoqramı



Şəkil 2. Sorbent – Zn(II) polixelatının termoqramı (sorbisiya zamanı Zn(II)-nin başlanğıc qatılığı 500 mq/l, $V_{\text{maye faza}}=20$ ml)

Nəticələr və onların izahı

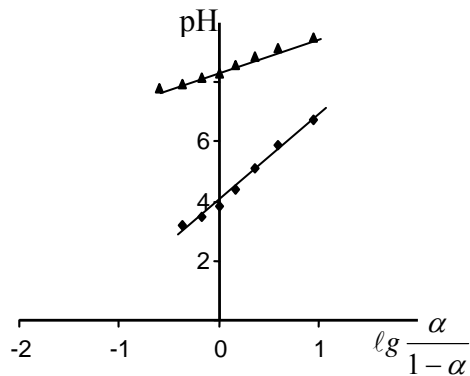


Şəkil 3. Diferensial titrləmə əyrisi

Məlumdur ki, sorbentlərin sorbsiya xassələri onların tərkibində olan ionogen qrupların ionlaşma sabitlərindən asılıdır. Alınmış yeni sorbentın turşu-əsas xassəsini öyrənmək üçün məlum metodika ilə sorbentın K^+ -ionuna görə tam statik sorbsiya tutumu ($TSST_{K^+} = 3$ mmol/q) öyrənilmişdir [8]. Tam statik sorbsiya tutumunu öyrəndikdən sonra potensiomətrik titrləmə aparılmış [9] və $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{KOH}$ koordinatlarında diferensial titrləmə əyrisi qurulmuşdur (şəkil 3).

Şəkil 3-dən görüldüyü kimi, sorbent zvenolarının tərkibində pK ilə xarakterizə oluna bilən iki müxtəlif ionogen qrup var. Beləliklə, alınmış polimer sorbentın ionlaşma prosesi iki mərhələdə baş verəcək. Titrləmə zamanı birinci pikin alınmasına sərflənən qələvinin miqdarı pK_1 -i, yəni $-NH_2^+$ -in deprotonlaşmasını, ikinci pikin alınmasına sərflənən qələvinin miqdarı isə pK_2 -ni, yəni reaksiyaya daxil olmamış karboksil qruplarından protonun ayrılmasını xarakterizə edir. Potensiomətrik titrləmənin nəticələrinə əsasən sorbentın ionlaşma sabitlərinin qiyməti həm Handerson-Hasselbaxın modifikasiya olunmuş tənliyi ilə hesablanmış ($p\bar{K}_1 = 3,88$, $p\bar{K}_2 = 8,25$), həm də $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - pH$ koordinatlarında qurulmuş xətti asılılıqdan qrafiki yolla [8] təyin edilmişdir (şəkil 4).

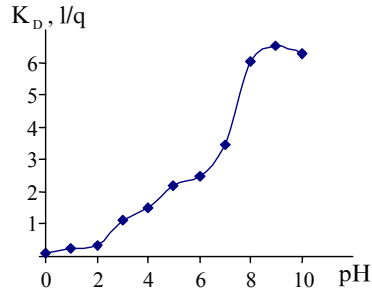
Alınmış sorbentlə $Zn(II)$ ionunun sorbsiyasına mühitin pH -nın təsiri öyrənilmişdir. Şəkil 5-də $Zn(II)$ ionunun heterogen sistemdə (sorbent – maye faza) paylanma əmsalının qiymətinin maye fazanın pH -ından asılı-



Şəkil 4. İonlaşma sabitlərinin qrafik təyini. $pK_{1(qraf.)} = 3,88$, $pK_{2(qraf.)} = 8,25$, $m_1 = 2,762$, $m_2 = 1,070$

lığı göstərilmişdir. Heterogen sistemdə Zn(II) ionunun paylanma əmsalı məlum metodika ilə hesablanmışdır [10].

Şəkil 5-dən görüldüyü kimi, tədqiq olunan heterogen sistemdə turş mühitdən zəif turş və neytral mühitə doğru Zn(II) ionunun 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 polimerin şişmə dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədar ola bilər. Maye fazanın pH-nın qiyməti artdıqca tərkibində turş xassəli qruplar saxlayan polimer sorbentlərin şişmə dərəcəsi artır və nəticədə polimerin tərkibində olan koordinasiya-aktiv qrupların metal ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olması üçün daha əlverişli şərait yaranır. Sulu məhlulda pH 4-8 intervalında sink(II) ionları kation $[Zn(OH)_n]^{2+}$ forma ilə yanaşı hidrosokomplekslər



Şəkil 5. Heterogen sistemdə sink(II) ionunun paylanma əmsalının pH-dan asılılığı

$[Zn(OH)(OH_2)_{n-1}]^+$ şəklində də ola bilər [11]. Məhlulun pH-nın daha yuxarı qiymətlərində bu formanın əmələ gəlməsi ilə nəticələnən hidroliz prosesləri sürətlənir və Zn(II) ionunun sorbsiya dərəcəsi tədricən azalır.

Maye fazanın ion qüvvəsinin 0,8 mol/l qiymətinə qədər artması sorbsiya dərəcəsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmir. İon qüvvəsinin sonrakı artımı Zn(II) ionunun sorbsiya dərəcəsinin azalmasına səbəb olur. Bu makromolekullarda olan koordinasiya-aktiv qrupların, həmçinin Zn(II) ionunun ion ehatəsinin artması nəticəsində kompleksəmələgəlmə ehtimalının azalması ilə əlaqədardır. Maye fazada metal ionunun qatılığı artdıqca sorbentin sorbsiya tutumu artır. Zn(II) ionunun qatılığı 750 mq/l olduqda sorbentin sorbsiya tutumu maksimum olur (cədvəl 1).

Cədvəl 1

Zn(II) ionunun başlıgic qatılıgının sorbsiya prosesinə təsiri
($m_{\text{sorb.}}=50 \text{ mq}$; $V_{\text{maye faza}}=20 \text{ ml}$; $\text{pH}_{\text{opt.}}=7$; $\mu=0,5 \text{ M}$)

$C_{Zn^{2+}}, \text{mq/l}$	100	200	300	400	500	600	700	750	800
ST, mq/q	47	91	108	122	135	144	168	179	180

Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı göstərir ki, tam sorbsiya tərzliyinin yaranmasına bir saat vaxt lazımdır (cədvəl 2).

Cədvəl 2

Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı

($m_{\text{sorb.}}=50 \text{ mq}$; $V_{\text{maye faza}}=20 \text{ ml}$; $\text{pH}_{\text{opt.}}=7$; $\mu=0,5 \text{ M}$)

t, dəq	5	15	30	60	90	120	150
R, %	46	58	73	77	69	69	71

Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, sorbentlə maye fazanın əlaqədə olma

müddəti 1 saatdan çox olduqda Zn(II) ionunun sorbsiya dərəcəsi azalır. Bu sorbentın şişmə dərəcəsi artdıqca, diffuziya hesabına tutulmuş Zn(II) ionlarının sorbent fazanı tərk etməsi ilə əlaqədar ola bilər.

Sorbsiya olunmuş metal ionlarının polimer sorbentdən desorbsiyasına müxtəlif mineral turşuların (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, götürülmüş turşulardan HClO_4 və HNO_3 daha yaxşı desorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir.

Sorbent regenerasiya olunduqdan sonra sorbsiya qabiliyyətini itirmir və təkrar istifadə oluna bilər.

ƏDƏBİYYAT

1. Гельферих Ф. Иониты. Изд-во иностр. лит. М., 1962. 490 с.
2. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
3. Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М., Азизов А.А. / Тез. докл. Всерос. конф. «Аналитика России». М, 2004. С. 315
4. Əkbərov O.H., Əkbərov E.O. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasından praktikum. Vак1-2002, 231 s.
5. Эллиот Б.А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М., Мир, 1972. 156 с.
6. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965. 214 с.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Иностран. лит., 1963. 590 с.
8. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. Отв. ред. Басаргин Н.Н., Исаев Э.И. М.: Наука, 1986. 199 с.
9. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
10. Əliyeva R.Ə., Nəmidov S.Z., Çıraqov F.M., Əzizov A.Ə. // АМЕА-ның məruzələri, 2004, № 3-4, S. 97
11. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии / Под. ред. Тамм Н.С. Л.: Химия, 1977. 116 с.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНА Zn(II) С ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СИНТЕТИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ

Р.А.АЛИЕВА, С.З.ГАМИДОВ, Ф.М.ЧЫРАГОВ

РЕЗЮМЕ

Сополимер малеиновый ангидрид – стирол модифицирован в присутствии тиосемикарбазида и формальдегида, и получен новый полимерный сорбент с пространственной структурой. Полученный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Устойчивость к температуре сорбента и его полихелата с ионом Zn(II) исследована термogrавиметрическим методом. Потенциометрическим методом определены константы ионизации ионогенных групп в звене сорбента. Исследована сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом Zn(II) и определены оптимальные условия концентрирования.

**LEARNING OF SORPTION OF Zn(II) IONS WITH CHEMICAL
MODIFIED SYNTHETIC SORBENT**

R.A.ALIEVA, S.Z.HAMIDOV, F.M.CHIRAQOV

SUMMARY

Copolymer malein anhydride – styrol has been modified in presence of tiosemykarbazid and formaldehyde and received new polymer sorbent with spatial structure. Received sorbent identified with method of IR-spectroscopy. Stability to temperature of sorbent and its polychelat with Zn(II) ion has been studied by thermogravymetric method. Determined the constants of ionization of ionogen groups in the sorbent have been by potentiometric method. It has been studied sorption and desorption of received sorbent with Zn(II) ion and determined optimal conditions of concentration.