

UOT 543.4:542.61:546.87

**MİS ƏSASLI ƏRİNTİLƏRDƏ VİSMUTUN
SORBSİON-FOTOMETRİK TƏYİNİ****X.C.NAĞIYEV, C.Ə.ƏLƏKBƏROV, A.M.MƏHƏRRƏMOV,
F.Q.XƏLİLOVA, F.M.ÇİRAQOV***Bakı Dövlət Universiteti**xalil-71@rambler.ru*

Vismutun(III) qeyri-ion tip səthi-aktiv maddə - triton X-114 iştirakında 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrozobenzolla kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmiş, malein anhidridi-stirol sopolimerinin m-aminofenolla modifikasiyasından alınmış sintetik sorbentlə sorbsiyası öyrənilmiş və mis əsaslı ərintilərdə onun mikromiqdarının təyini üçün sorbsion-fotometrik metodika işlənilib hazırlanmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, Bi(III) triton X-114 iştirakında 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-xlorazobenzolla pH=1,3-2,0 turşuluqlu mühitdə maksimum işıq udması $\lambda=464$ nm dalğa uzunluğuna təsadiif edən və komponentləri nisbəti 1:2:1 olan intensiv rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Vismutun(III) sintetik sorbentlə sorbsiyası pH=4,7-5,2 turşuluqlu mühitdə maksimum olur və sorbentin sorbsiya tutumu 400 mq/q-a bərabərdir.

Açar sözlər: Vismut(III), azobirləşmə, müxtəlifliqandlı kompleks, sorbsiya, sorbsion-fotometrik təyinat, mis əsaslı ərinti

Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında sintez edilmiş, tərkibində müxtəlif funksional-analitik qruplar saxlayan sorbentlər bir sıra metal ionlarının mikromiqdarının mürəkkəb tərkibli obyektlərdən qatılaşdırılaraq təyini üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir [1 – 3]. Vismut(III) kükürd atomlarına qarşı yüksək hərisliyə malik olmasına baxmayaraq son dövrlər mürəkkəb tərkibli təbii və sənaye obyektlərində onun mikromiqdarının seçici təyini üçün tərkibində donor azot və oksigen atomları olan üzvi reaktivlərdən, xüsusilə də azobirləşmələrdən geniş istifadə edilir [4 – 7]. Bunları nəzərə alaraq təqdim olunan işdə vismutun(III) qeyri-ion tip səthi aktiv maddə - triton X-114 iştirakında piroqallol əsaslı azobirləşmə - 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrozobenzolla kompleks əmələ gətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmiş, malein anhidridi-stirol sopolimerinin m-aminofenolla modifikasiyasından alınmış sintetik sorbentlə sorbsiyası öyrənilmiş və mis əsaslı ərintilərdə

onun mikromiqdarının təyini üçün yeni sorbsion-fotometrik metodika işlənilib hazırlanmışdır.

Təcrübi hissə

Cihazlar. Analiz olunan məhlulların optiki sıxlıqları “Perkin Elmer” firmasının istehsalı olan kompüterlə təchiz edilmiş “Lambada-40” spektrofotometrində və AE-30F fotoelektrokolorimetridə $\ell=1$ sm qalınlıqlı küvetlərdən istifadə edilməklə ölçülmüşdür. Məhlulların turşuluğu şüşə elektrodlu U-130 ionometrindən istifadə edilməklə tənzimlənmişdir. Vismutun(III) sorbsiyası sintetik sorbentlə doldurulmuş şüşədən hazırlanmış uzunluğu 5 sm, daxili diametri 0,5 sm olan minikolonkadan istifadə edilməklə tədqiq edilmişdir.

Reaktivlər və məhlullar. Vismutun(III) $1,0 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı standart məhlulu $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ duzunun hesablanmış nümunə çəkisinin 2-3 ml qatı nitrat turşusu əlavə edilməklə distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır [8]. İşdə istifadə edilmiş $5,0 \cdot 10^{-4}$ M qatılıqlı işçi məhlul istifadədən əvvəl standart məhluldan distillə suyu ilə durulaşdırılmaqla hazırlanmışdır.

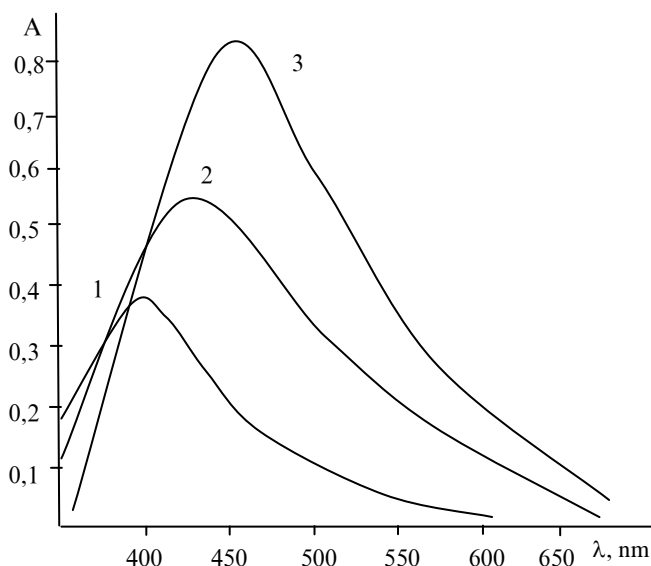
İşdə istifadə edilmiş $1,0 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol (R) və triton X-114 məhlulları onların hesablanmış nümunə çəkirlərinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Lazımi turşuluqlu mühit yaratmaq üçün asetat-ammonyak bufer məhlullarından (3-11) və HCl fiksantalından (pH 0-2) istifadə edilmişdir.

İşdə Bi(III) ionlarının sorbsiyasının tədqiqi üçün istifadə edilmiş sintetik sorbent malein anhidridi-stirol sopolimerinin formaldehid iştirakında m-aminfenolla modifikasiyası ilə məlum metodikaya əsasən sintez edilmişdir [9]. Tədqiqat işində istifadə edilmiş bütün reaktivlər “k.t” və ya “a.ü.t.” təsnifatlı olmuşdur.

Nəticələr və onların müzakirəsi

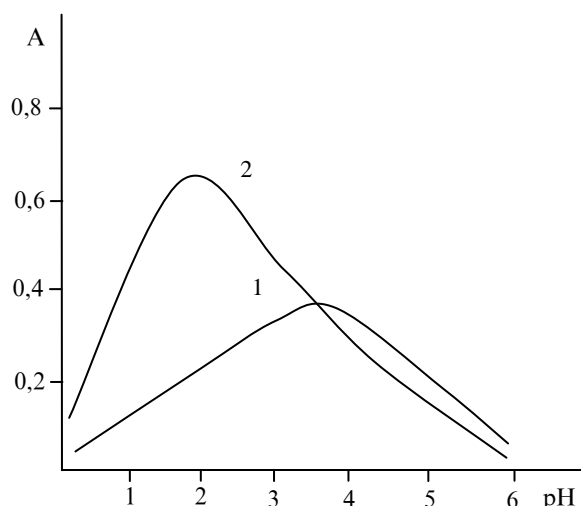
Bi(III)-un 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol və triton X-114-lə kompleks əmələ gətirməsinin tədqiqi. Vismut(III) reaktivlə turş mühidə (pH 0-7,0) qarşılıqlı təsirdə olaraq maksimum işıq udması $\lambda=439$ nm dalğa uzunluğuna təsadüf edən intensiv rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir (şəkil 1). Turş mühidə reaktiv $\lambda=405$ nm dalğa uzunluqlu maksimum işıq udmaya malik olur. Bi(III)-R kompleksinin maksimum çıxımı pH=3,5-4,0 turşuluqlu asetat-ammonyak buferi məhlulu mühidində müşahidə olunur (şəkil 2). Triton X-114-ün Bi(III)-R kompleksi məhluluna əlavə edilməsi ilə Bi(III)-R-Triton X-114 müxtəlifliqandlı kompleksi əmələ gətirir ki, bunun da nəticəsində udma spektrində batoxrom sürüşmə və hiperxrom effekt, eləcə də maksimum çıxımın daha turş mühitə sürüşməsi müşahidə olunur. Bi(III)-R-Triton X-114 kompleksi $\lambda=464$ nm dalğa uzunluğunda və pH 1,3-2,0 (0,01-0,05 M HCl) mühidində maksimum işıq udmaya malik olur. Reaktiv və komplekslərin rəngi mühitin turşuluğundan asılı olaraq dəyişdiyi üçün komplekslərin udma

spektrləri həm də “kor təcrübə” (R və R-triton X-114) fonunda öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Bi(III)-R və Bi(III)-R-Triton X-114 kompleksləri “kor təcrübə” fonunda $\lambda=470$ nm dalğa uzunluğunda maksimum işıq udmaya malik olur.



Şəkl. 1. Vismutun(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazo-benzolla eyni- və müxtəlifliqanlı komplekslərinin pH_{opt} turşuluqlu mühitdə udma spektrləri
1. R, 2. Bi(III)-R, 3. Bi(III)-R-triton X-114
 $C_{Bi}=2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_R=6 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{triton\ x-114}=4 \cdot 10^{-5}$ M
 λ_{40} , $\ell=1$ sm

Komplekslərin əmələ gəlməsinə komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Bi(III)-R kompleksinin əmələ gəlməsi üçün $6 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv, Bi(III)-R-triton X-114 kompleksinin əmələ gəlməsi üçün isə $5 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv və $4 \cdot 10^{-5}$ M triton X-114 məhlulu tələb olunur. Hər iki kompleks komponentləri məhlulları qarışdırıldıqda dərhal əmələ gəlməsinə baxmayaraq məhlulda öz davamlılıqlarına görə fərqlənir. Bi(III)-R kompleksi məhlulda 2 saat ərzində və 60° C temperatura qədər qızdırıldıqda davamlı olduğu halda, Bi(III)-R-Triton X-114 kompleksi bir gün ərzində və 80° C temperatura qədər qızdırıldıqda optiki sıxlığının qiymətini sabit saxlayır. Komplekslərin tərkibindəki komponentlər nisbəti tarazlığın sürüşməsi, Starik-Barbanelin nisbi çıxım və izomolyar seriyalar metodları ilə təyin edilmişdir [10]. Hər üç metodla təyinatın nəticələri Bi(III)-R və Bi(III)-R-Triton X-114 komplekslərinin tərkibində komponentlər nisbətinin 1:2 və 1:2:1 olduğunu göstərmişdir (cədvəl 1).



Şək. 2. Vismutun(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazo-benzolla eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin kor təcrübə fonunda işıq udmanın pH-dan asılılığı
 1. R, 2. Bi(III)-R, 3. Bi(III)-R-triton X-114
 $C_{Bi}=2 \cdot 10^{-5}$ M, $C_R=6 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{triton \times 114} = 4 \cdot 10^{-5}$ M
 AE-30F, $\ell=1$ sm

Cədvəl 1

Bi(III)-un eyni- və müxtəlifliqandlı komplekslərinin kimyəvi-analitik xarakteristikaları

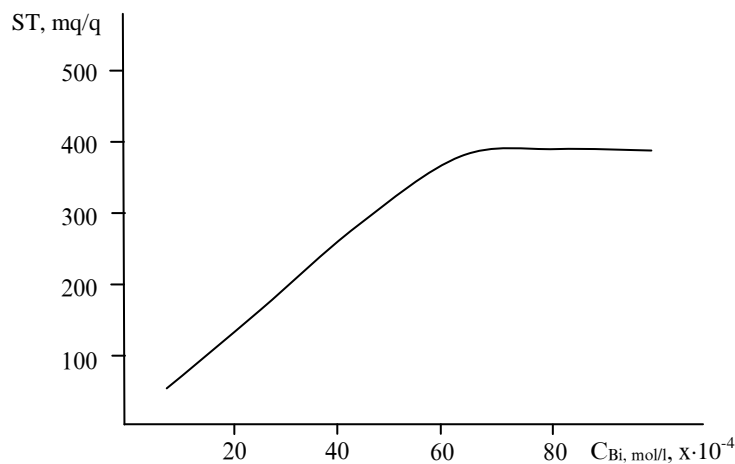
Kompleks	pH _{opt}	λ_{max} , nm	$\Delta\lambda$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Tərkibindəki komponentlər nisbəti	lg β	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Bi-R	3,5-4,0	439	34	1,25±0,03	1:2	6,82±0,10	0,84-7,52
Bi-R-triton X-114	1,3-2,0	464	59	3,25±0,06	1:2:1	10,47±0,18	0,46-7,52

Spektrofotometrik metodla Bi(III)-R və Bi(III)-R-Triton X-114 komplekslərinin davamlılıq sabitləri təyin edilmiş və triton X-114 iştirakında müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsi hesabına davamlılığın təxminən 10^4 dəfə artdığı müəyyən edilmişdir. Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 komplekslərinin davamlılıq sabitləri müvafiq olaraq $6,63 \cdot 10^6$ və $2,95 \cdot 10^{10}$ -a bərabərdir. Vismutun Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 kompleksləri şəklində təyini üçün dərəcəli qrafiklər qurulmuş və onun müvafiq olaraq 0,84-7,52 və 0,46-7,52 mkq/ml qatılığı intervalında Ber qanununa tabeçiliyin ödənildiyini müəyyən edilmişdir. λ_{opt} dalğa uzunluğunda Bi(III)-R və Bi(III)-R-triton X-114 komplekslərinin molyar udma əmsalları uyğun olaraq $(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^4$ və $(3,25 \pm 0,06) \cdot 10^4$ -ə bərabərdir.

Bi(III)-un sintetik sorbentlə sorbsiyasının tədqiqi. Vismutun(III) ma-lein anhidridi-stirol sopolimerinin m-aminofenolla modifikasiyasından alınmış sintetik sorbentlə sorbsiyası statik şəraitdə tədqiq edilmişdir. Bi(III)-un sorbsi-

yasına mühitin turşuluğunun təsiri öyrənilməsi istifadə edilmiş sorbentın pH 3,5-7,0 turşuluqlu mühitdə Bi(III) ionlarının sorbsiya etdiyini göstərmişdir. pH 3,5 mühitində sorbsiya prosesinin çox zəif baş verməsi həmin mühitdə sorbentın tərkibində olan funksional qrupun protonlaşması ilə izah oluna bilər. Bi(III) ionları pH 4,7-5,2 turşuluqlu mühitdə maksimum sorbsiya olunur.

Sorbsiya prosesinə vaxtın, ion qüvvəsinin və Bi(III)-un qatılığının təsiri tədqiq edilmiş və sorbentın sorbsiya tutumu hesablanmışdır. Bi(III) ionunun sorbsiyasına vaxtın təsirinin öyrənilməsi istifadə edilmiş sintetik sorbent tərəfindən statik şəraitdə onun 2 saat ərzində miqdarı olaraq sorbsiya olunduğunu göstərmişdir. pH 5,0 turşuluqlu asetat-ammonyak buferi mühitində müxtəlif qatılıqlı Bi(III) məhlulundan istifadə edilməklə sorbsiya izotermi qurulmuşdur (şəkil 3). Şəkildən görüldüyü kimi, istifadə edilmiş sintetik sorbentın sorbsiya tutumu 400 mq/q-a bərabərdir.



Şəkil 3. Bi(III)-un sorbsiya izotermi
 $m_{\text{sorb}}=30 \text{ mq}$, $V=20 \text{ ml}$, pH 5,0

Müxtəlif qatılıqlı KCl məhlulundan istifadə etməklə Bi(III)-un sorbsiyasına ion qüvvəsinin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kalium-xloridin 0,1-0,6 mol/l qatılığı Bi(III)-un sorbsiyasına praktiki olaraq təsir etmir. Kalium-xloridin 0,6 mol/l-dən böyük qatılıqlarında sorbsiya tutumunun qiyməti əvvəlcə tədricən, sonra isə kəskin olaraq azalır.

İşdə istifadə edilmiş sintetik sorbent tərəfindən sorbsiya olunmuş Bi(III) ionlarının desorbsiyası öyrənilmiş və desorbsiya prosesinə müxtəlif turşuların (HCl, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄) təsiri öyrənilmişdir. Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi, 2,0 M HClO₄ mühitində Bi(III) ionları daha yüksək çıxımla (93 %) desorbsiya olunur.

Vismutun(III) desorbsiya dərəcəsinə turşuların təsiri (n=3)

Turşu	C, mol/l	Desorbsiya dərəcəsi, %
HCl	0,5	67
	1,0	75
	2,0	78
HClO ₄	0,5	73
	1,0	86
	2,0	93
HNO ₃	0,5	69
	1,0	80
	2,0	85
H ₂ SO ₄	0,5	72
	1,0	86
	2,0	88

Mis əsaslı ərintilərdə vismutun təyini. Mis əsaslı ərinti (A 304-4, A 304-8, A 304-2) məhlulundan vismutun mikromiqdarı istifadə edilmiş sintetik sorbent tərəfindən sorbsiya olunaraq qatılaşdırılmış və 2,0 M HClO₄ ilə desorbsiya olunaraq Bi(III)-R-triton X-114 kompleksi şəklində fotometrik təyin edilmişdir. Bunun üçün 0,5 q ərinti nümunəsi qızdırılmaqla 15 ml çar arağında (HNO₃+3HCl) həll edilmiş və nəmli duz kütləsi alınana qədər buxarlandırılmışdır. Alınmış qalıq qızdırılmaqla distillə suyunda həll edilmiş və 50 ml-lik ölçü kolbasına keçirilərək cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılmışdır. Bu məhluldan müxtəlif alikvot hissələr götürülərək kimyəvi stəkanda pH 5,0 turşuluqlu asetat-ammonyak buferindən istifadə edilməklə 20 ml-ə qədər durulaşdırılmışdır. Sintetik sorbentdən 30 mq analitik tərəzidə çəkilərək kimyəvi stəkana əlavə edilmiş və 2 saat ərzində saxlanılmışdır. Bundan sonra sorbent filtr kağızı ilə süzülərək məhluldan ayrılmış və diametri 0,5 sm olan minikalonkaya əlavə edilmişdir. 5,0 ml 2,0 M HClO₄ məhlulu 1,0 ml/dəq sürəti ilə minikalonkadan keçirilməklə Bi(III) ionları desorbsiya olunmuşdur. Bi(III)-un miqdarının təyini üçün elüat 25 ml-lik ölçü kolbasına köçürülərək üzərinə 1,5 ml 1·10⁻³ M reaktiv və 1,0 ml 1·10⁻³ triton X-114 əlavə edilmiş 0,01 M HCl (pH 2,0) məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmışdır. Hazırlanmış məhlulların optiki sıxlıqları $\lambda=470$ nm dalğa uzunluğunda, $\ell=1,0$ sm qalınlıqlı küvetdə “kor təcrübə” fonunda, AE-30F fotoelektrokolorimetridə ölçülmüşdür. Analiz olunan mis əsaslı ərintilərdə vismutun miqdarı əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən təyin edilmişdir. Təyinatın nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir.

Mis əsaslı ərintilərdə vismutun sorbsion fotometrik təyininin nəticələri
(n=5, p=0,95)

Ərinti	Elementlərin pasporta görə miqdarı	Tapılmışdır Bi, %	Sr
A 304-4	Ni - 0,2; Sn - 1,0; Fe - 0,13; Mn - 0,04; Co - 0,4; Bi - 0,1; Pb - 0,11; As - 0,09; Zn - 0,2; Sb - 0,5; Ag - 0,009; Cu - 96,7	0,0967±0,0046	0,041
A304-8	Ni - 0,03; Sn - 0,05; Fe - 0,015; Mn - 0,08; Co - 0,026; Bi - 0,07; Pb - 2,2; As - 0,008; Zn - 0,05; Sb - 0,05; Ag - 0,2; Cu - 97,2	0,0725±0,0032	0,0038
A 304-2	Ni - 0,7; Sn - 5,4; Fe - 0,06; Mn - 0,006; Co - 0,8; Bi - 0,026; Pb - 0,02; As - 0,02; Zn - 2,2; Sb - 1,9; Ag - 0,0012; Cu - 88,9	0,0272±0,0014	0,045

ƏDƏBİYYAT

- 1.Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Вахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование урана(VI) хелатообразующим сорбентом и фотометрическое определение с 2,3,4-тригидрокси-3'-нитро-4'-сульфоазобензолом.// Журн. аналит. химии. 2011, т.66. №5, с.480-483.
- 2.Мамедова С.Ш. Синтез полимерных сорбентов на основе малеинового ангидрида и применение их при концентрировании и определении некоторых металлов.// Автореф. дисер. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Баку, 2004, 24 с.
- 3.Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М., Азизов А.А. Предварительное концентрирование кадмия и цинка хелатообразующем сорбенте перед определением пламенным атомно-абсорбционным методом.// Журн. аналит. химии. 2005, т.60, №12, с.1251-1254.
- 4.Умланд Ф., Янсен А, Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975, 531с.
- 5.Lui Ling-xuan, Liao Chun-yan, Color Reaction 2-(4-Chloro-2-Phosphophenilazo)-7-(2,4-Dichlorophenilazo)-1,8-dihydroxy-3,6-Naphtalinsulphoacid with Bismuth(III) and its Application.// J. Xinyang Norm. Univ. Natur. Sci. Edu. 2007, v.20, No1, p.83-85.
- 6.Agrawal K., Mundhara G.L., Patel K.S., Hoffman P. Flaw-Injection Analysis Spectrophotometric Determination of Bismuth in Environmental and Pharmaceutical Samples.// Anal. Letters. 2004, v.37, №10, p.2163-2174.
- 7.Bashammakh A.S. Extractive Spectrophotometric Determination of Bismuth(III) in Water Using Some Ion Parting Reagents.// E. Journal of Chemistry. 2011, v.8, No3, p.1462-1471.
- 8.Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1961, 261с.
- 9.Əliyeva R.Ə., Nəmidov S.Z., Çıraqov F.M. Kimyəvi modifikasiya olunmuş sintetik sorbentlə Zn(II) ionunun sorbsiyasının öyrənilməsi.// BDU-nun xəbərləri. 2007, №2, s.28-34.
- 10.Булатов М.И., Калинин Н.П. Практическое руководство по фотометрическим методом анализа. Л.: Химия, 1986, 432 с.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ВИСМУТА В МЕДНЫХ СПЛАВАХ

Х.Д.НАГИЕВ, Дж.А.АЛЕКБЕРОВ, А.М.МАГЕРРАМОВ,
Ф.Г.ХАЛИЛОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ

РЕЗЮМЕ

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование висмута(III) с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии неионного поверхностно-активного вещества - тритона X-114, изучена сорбция сорбента, синтезированного модифицированным сополимером малеинового ангидрида-стирола с m-аминофенолом и разработана сорбционно-фотометрическое определение его микроколичеств в медных сплавах. Установлено, что Bi(III) в среде pH 1,3-2,0 с 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом в присутствии тритона X-114 образуется окрашенное комплексное соединение максимальным светопоглощением 464 нм и с соотношением компонентов 1:2:1. Висмут(III) максимально извлекается при pH 4,7-5,2 с синтетического сорбента. Сорбционная емкость равна 400 мг/г.

Ключевые слова: висмут(III), азосоединения, разнолигандный комплекс, сорбция, сорбционно-фотометрическое определение, медный сплав.

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF BISMUTH (III) IN THE COPPER-BASED ALLOYS

Kh.J.NAGIYEV, J.A.ALAKBAROV, A.M.MAHARRAMOV,
F.G.KHALILOVA, F.M.CHIRAGOV

SUMMARY

The paper studies complexformation of bismuth(III) with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene in the presence of nonionic type surface-active substance - triton X-114, its sorption with the synthetic sorbent that is obtained as a result of the modification of malein anhydride-styrole copolymer with the m-aminophenole and proposes the sorption-photometric method for the determination of microamounts in the copper-based alloys. It was determined that Bi(III) forms an intense colorful complex compound with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene in the presence of triton X -114, and shows maximum absorbance at $\lambda=464$ nm and the ratio of the components are as 1:2:1. The sorption of Bi(III) with synthetic sorbent is maximum at pH=4,7-5,2 while the sorption capacity of the sorbent is equal 400mg/g.

Key words: bismuth (III), azocompound, mixedligand complex, sorption, sorption-photometric definition, copper-based alloys.

Redaksiyaya daxil oldu : 09.02.2015-ci il
Çapa imzalandı: 04.12.2015-ci il