

UOT 543.422:546.98

DİFENİLTİOKARBAMİD FRAQMENTLİ XELATƏMƏLƏGƏTİRİCİ SORBENTLƏ PALLADIUM(II) İONUNUN QATILAŞDIRILARAQ TƏYİNİ

R.Ə.Əliyeva, Ü.M.Əbilova, S.Z.Həmidov, F.M.Çıraqov

Bakı Dövlət Universiteti

AZ 1148 Bakı, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

Palladium(II) ionunun yeni sintez olunmuş sorbentlə qatılaşıdıraraq təyini metodikası işlənmişdir. Malein anhidridi-stirol sopolimeri difeniltiokarbamid və formaldehid iştirakında modifikasiya edilərək yeni sorbent sintez edilmişdir. Alınan polimer sorbent İQ-spektroskopiya metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Potensiometrik titrləmə metodu ilə sorbent manqalarında olan ionogen qrupların ionlaşma sabitlərinin qiyməti təyin edilmişdir. Sorbentin temperatura qarşı davamlılığı termoqrammetrik metodla tədqiq edilmişdir. Alınmış sorbentlə Pd(II) ionunun sorbsiya və desorbsiyası tədqiq edilərək optimal şərait müəyyən edilmişdir. Sorbsiyalı-fotometrik metodikaya Pd(II) ionunun optimal pH-da (pH 4) sorbsion qatılaşıdırılması, HCl turşusu ilə desorbsiyası (desorbsiya dərəcəsi 98%) və elyuatda Pd(II) ionunun 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol reagenti ilə spektrofotometrik metodla təyini daxildir. Metodika Pd(II) ionunun standart maqmatik dağ süxurunda-MO-3 təyini üçün istifadə edilmişdir.

Açar sözlər: palladium(II), qatılaşıdırma, sorbent, sorbsiya, fotometriya

Son zamanlar geoloji obyektlərdə maqmatik dağ süxurlarında nəcib metalların izlərinin təbii və sintetik polimer sorbentlərlə qatılaşıdıraraq təyini geniş istifadə olunur. Lakin ədəbiyyatdan məlumdur ki, xelat sorbentlər nəcib metalların qatılaşıdırılmasında müstəsna əhəmiyyətə malikdir [1-4]. Məlumdur ki, elementləri qatılaşıdırmaq üçün polistirol əsaslı modifikasiya edilmiş kompleks

əmələgətirici sorbentlər, silikagel, məsaməli şüşələr, poliakrilnitrilli liflər, modifikasiya olunmuş kompleksəmələgətirici reaktivlərdən istifadə olunur [5-8]. Lakin ədəbiyyatda malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınan sorbentlərlə Pd(II) ionunun qatılaşıdıraraq təyini haqqında məlumat az rast gəlinir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Cihazlar və məhlullar.

1000 mq/l qatılıqlı Pd(II) ionunun məhlulu PdCl_2 (k. t.) duzundan hazırlanmış və qatılığı standartlarla müqayisə edilərək dəqiqləşdirilmişdir. Pd(II) ionunun məhlulda tarazlıq qatılığı identifikasiya edilmiş pirohəllol əsaslı 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol reaktivi ilə spektrofotometrik metodla təyin edilmişdir [9]. Məhlulda ion qüvvəsinin lazımi qiymətini yaratmaq üçün KCl (k. t.) duzu məhlulundan istifadə edilmişdir. Mühitin pH-nı sabit saxlamaq üçün ammonium-asetat bufer məhlulundan (pH 3-11) və HCl fiksənalından (pH 0-2) istifadə edilmişdir. KOH məhlulu KOH-ın hesablanmış kütləsinin bidistillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmış və standart HCl

məhlulu ilə titrlənərək qatılığı dəqiqləşdirilmişdir. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2 fotokolorimetrində ölçülmüşdür. Məhlulların pH-ına İ-103 markalı şüşə elektrodlu ionomer vasitəsilə nəzarət edilmişdir. "Varian 3600 FI-IR" –də sorbentin İQ-spektri öyrənilmişdir.

Metodika.

Yeni difeniltiokarbamid fraqmentli xelatəmələgətirici polimer sorbent sintez olunmuşdur. Bunun üçün məlum metodika ilə malein anhidridinin (k.t.) stirolla (k.t.) benzol məhlulunda, su hamamında [75-80°C, 140 dəq] radikal sopolimerləşməsi aparılmışdır. İnisiator kimi benzoil peroksiddən istifadə edilmişdir. Alınmış sopolimer 50°C-də vakuumda qurudulmuşdur [10]. Alınmış sopolimerin üzərinə formaldehid və

difeniltiokarbamidin hesablanmış miqdarı (spirtdə həll edilərək) əlavə edilmişdir. Reaksiya su hamamında 65-70°C temperaturda fasiləsiz qarışdırmaqla 2 saat müddətində aparılmışdır. Alınmış sorbent spirtlə, sonra isə su ilə yuyularaq 50°C-də vakuumda sabit çəkiyə qədər qurudulur. Pd(II) ionunun udulmuş miqdarını müəyyən etmək üçün fotometrik metoddan istifadə edilmişdir. Bunun üçün Pd(II) ionunun 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla kompleksmələgəlməsi tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, kompleksin reaktiv fonunda maksimum işıq udulması $\lambda=490$

nm ($pH_{opt} = 3$, $l = 1\text{ sm}$) dalğa uzunluğunda müşahidə edilir. Kompleksmələgəlməyə reaktivin qatılığının, vaxtın təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, kompleks davamlıdır və komponentləri qarışdırdıqda 5 dəq ərzində kompleks əmələ gəlir. Pd(II) ionunun reaktivlə dərəcəli qrafiki qurulmuş və dərəcəli qrafikə əsasən udulmuş miqdar hesablanmış, alınmış nəticələr riyazi statistik metodla işlənmişdir [9]. Sorbsiya xassələrinin tədqiqi statik və dinamik şəraitdə aparılmışdır. Sorbentin potensiometrik titrləməsi məlum metodika ilə edilmişdir [11].

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Sorbentin identifikasiyası. Alınmış sorbent İQ-spektroskopiya metodu ilə identifikasiya olunmuşdur. 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-H valent rəqsləri və N-H qrupunun deformasiya rəqsləri), 1610-1510 sm^{-1} (benzol həlqəsində C-C valent rəqsləri), 710-680 sm^{-1} (benzol həlqəsində C-C deformasiya rəqsləri) tezliklərdə udulması müşahidə olunur [12, 13].

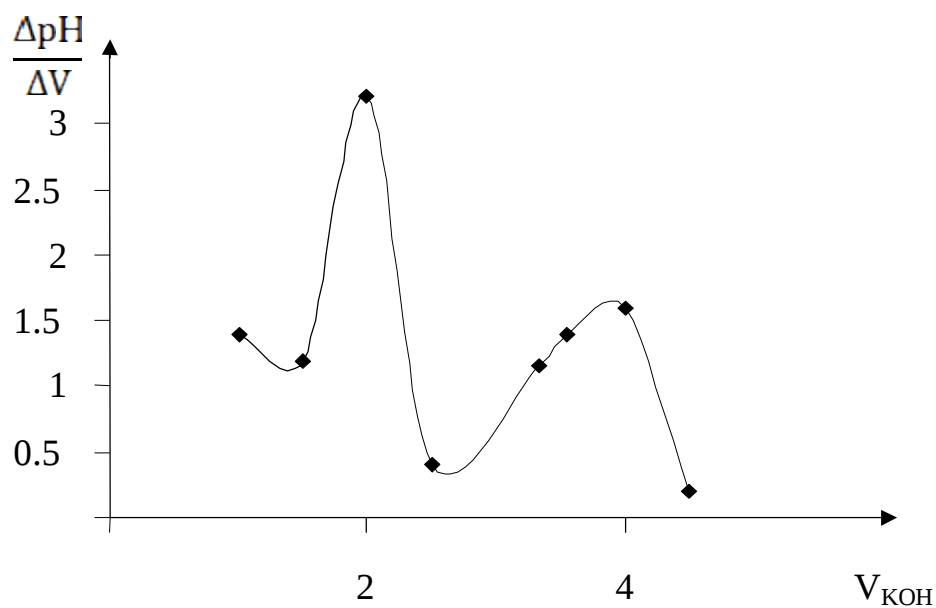
Xelatəmələgətirici sorbentlərin turşu-əsas xassələri onların vacib xarakteristikalarından biridir və əhəmiyyətli dərəcədə sorbentlərin selektivliyini müəyyən edir [10]. Xelat sorbentlər çox vaxt mürəkkəb kimyəvi quruluşa malik olurlar, yəni polimer sorbentin tərkibində xelatəmələgətirici qruplardan başqa digər kimyəvi aktiv qruplar ola bilər və xelatəmələgətirici sorbentin sorbsiya xassələrinə onun tərkibində olan bütün ionogen qrupların vəziyyəti təsir göstərir. Alınmış sorbentin ionlaşma sabitlərini müəyyən etmək üçün məlum metodika ilə sorbentin K^+ -ionuna görə tam statik sorbsiya tutumu ($\text{SST}_{\text{K}^+}=6,7 \text{ mmol/q}$) təyin edilmiş və

potensiometrik titrləmə aparılmışdır [11]. Titrləmənin nəticələrinə əsasən diferensial titrləmə ayrısı qurulmuşdur (Şəkil 1).

Şəkil 1-dən göründüyü kimi sorbent mənzərləri özünü ikiəsaslı turşu kimi aparır. Beləliklə, alınmış polimer sorbentin ionlaşma prosesi iki mərhələdə baş verəcək:



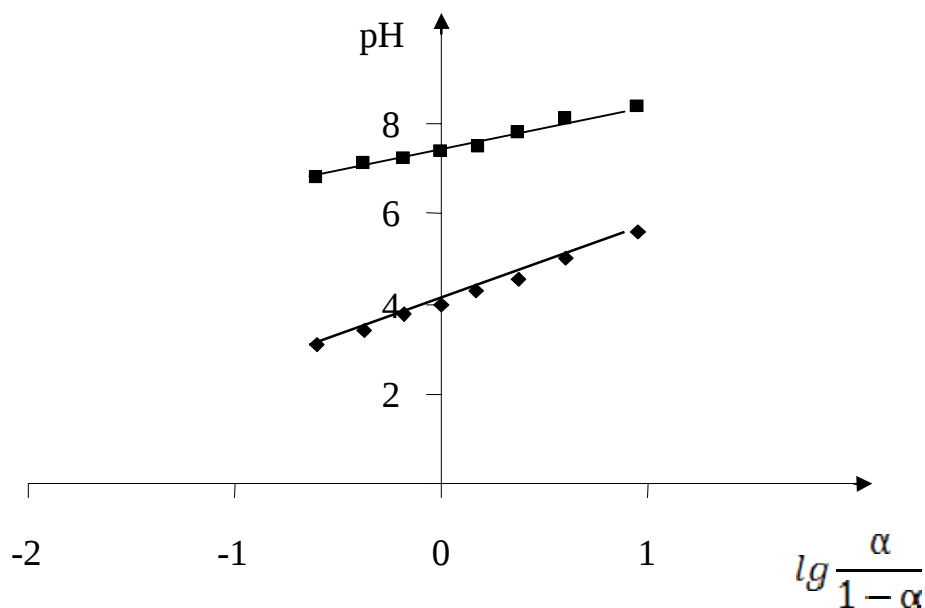
Titrləmə zamanı birinci pikin alınmasına sərf olunan qələvinin miqdarı pK_1 -i, ikinci pikin alınmasına sərf olunan qələvinin miqdarı isə pK_2 -ni xarakterizə edir. Potensiometrik titrləmənin nəticələrinə əsasən ionlaşma sabitlərinin qiyməti Handerson-Hasselbaxın modifikasiya olunmuş tənliyi [10] ilə hesablanmışdır. Məlumdur ki, α -nın qiymətinin geniş intervalında $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ asılılığı xəttidir və bu xətti asılılıqdan sorbent mənzərlərində olan ionogen qrupların ionlaşma sabitləri qrafiki yolla (şəkil 2) təyin edilmişdir [10]. İonlaşma sabitini hesablamaq üçün lazım olan nəticələr cədvəl 1-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Diferensial titrləmə əyrisi

Cədvəl 1. İonlaşma sabitini hesablamaq üçün lazım olan nəticələr
 ($m_{\text{sorb.}}=100 \text{ mq}$, $C_{\text{KOH}}=0.1\text{M}$, $\text{p}\bar{K}_1 = 4.10$, $\text{p}\bar{K}_2 = 7.41$)

α	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	V_{KOH}	pH	$\text{p}K_1$	α	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	V_{KOH}	pH	$\text{p}K_2$
0.1	0 (1)	-0.954	0.2	3.1	3.45	0.1	0 (1)	-0.954	2.2	6.5	6.74
0.2	0.25	-0.602	0.4	3.2	3.42	0.2	0.25	-0.602	2.4	6.8	6.95
0.3	0.43	-0.368	0.6	3.4	3.53	0.3	0.43	-0.368	2.6	7.1	7.19
0.4	0.6	-0.176	0.8	3.9	3.96	0.4	0.6	-0.176	2.8	7.2	7.24
0.5	1.0	0.000	1.0	4.0	4.00	0.5	1.0	0.000	3.0	7.3	7.3
0.6	1.5	0.176	1.2	4.2	4.13	0.6	1.5	0.176	3.2	7.5	7.46
0.7	2 (3)	0.368	1.4	4.5	4.37	0.7	2 (3)	0.368	3.4	7.8	7.71
0.8	4.0	0.602	1.6	5.0	4.78	0.8	4.0	0.602	3.6	8.1	7.95
0.9	9.0	0.954	1.8	5.6	5.26	0.9	9.0	0.954	6.8	8.4	8.16
1.0	-	-	2.0	6.2	-	1.0	-	-	4.0	8.7	-



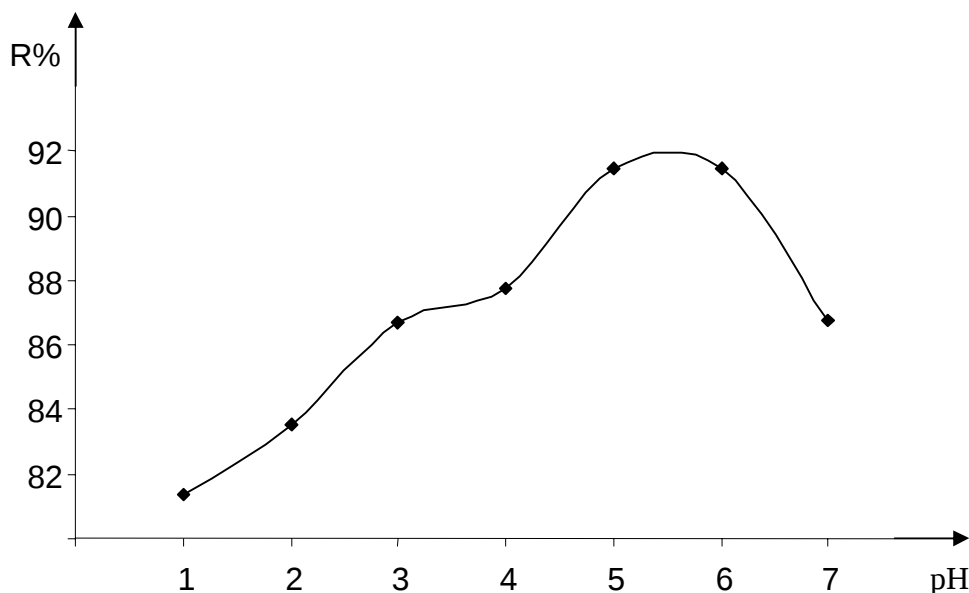
Şəkil 2. İonogen qrupların ionlaşma sabitlərinin qrafiki təyini. $pK_{1(\text{qraf.})}=4,0$; $pK_{2(\text{qraf.})}=7,3$;

İonlaşma sabitlərinin hesablanmış ($pK_{(\bar{x})}$) və qrafiki təyin edilmiş ($pK_{(\text{qraf.})}$) qiymətlərində ciddi fərq yoxdur.

Sorbsiya prosesinə pH-nın təsiri.

Sorbentin sorbsiya xassələri məhlulun pH-

ından ciddi asılıdır. Alınmış yeni sorbentlə Pd(II) ionunun heterogen sistemdə sorbsiyasına maye fazanın pH-nın təsiri öyrənilmişdir.



Şəkil 3. Heterogen sistemdə Pd(II) ionunun sorbsiyasına maye fazanın pH-nın təsiri.

$C_{\text{Pd(II)}}=100 \text{ mq/l}$, maye fazanın həcmi 20 ml, $m_{\text{sorb.}}=50 \text{ mq}$

Şəkil 3-dən göründüyü kimi, turş mühitdən zəif turş və neytral mühitə doğru Pd(II) ionunun sorbsiyası artır. Belə ki, maye fazanın pH-nın aşağı qiymətində (pH 1-3)

sorbsiya dərəcəsinin qiymətinin kiçik olması sorbent fazada olan funksional qrupların protonlaşması və polimerin şişmə dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədar ola bilər. Bu halda

Pd(II) ionları pH(0.5-5.8) mühitində $[Pd(H_2O)_{4-n}(OH)_n]^{2-n}$ vəziyyətində olur [14-15]. Maye fazanın pH-ın qiyməti artdıqca sorbentın şişmə dərəcəsi artır və koordinasiya-aktiv qruplar metal ionları ilə daha çox qarşılıqlı təsirdə olur. Məhlulun pH-nın yuxarı qiymətində (pH 8-11) Pd(II) ionu hidroliz edir və sorbsiya dərəcəsi tədricən azalır. Məhluldan Pd (II) ionlarının sorbsiyası zamanı sorbentın səthində tünd qonur rəng əmələ gəlir ki, bu da palladium ionunun sorbentın səthində tio qrupla əmələ gətirdiyi kompleksi xarakterizə edir.

Sorbsiya prosesinin məhlulun ion qüvvəsindən asılılığı tədqiq edilmişdir. Maye fazanın ion qüvvəsinin 0.8 mol/l qiymətinə

qədər artması sorbsiya dərəcəsinə ciddi təsir etmir. İon qüvvəsinin sonrakı artımı Pd(II) ionunun sorbsiya dərəcəsinin azalmasına səbəb olur. Pd(II) ionunun qatılığı 700 mol/l olduqda sorbentın sorbsiya tutumu maksimum olur ($ST_{max}=324.8$ mq/q).

Udulmuş Pd(II) ionunun polimer sorbentdən desorbsiyasına müxtəlif turşuların ($HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) və onların qatılığının təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, HCl turşusu daha yaxşı desorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Desorbsiyanın optimal şəraitini müəyyən etmək üçün xlorid turşusunun müxtəlif qatılığında desorbsiya təcrübələri qoyulmuşdur. Nəticələr cədvəl 2-də göstərilmişdir.

Cədvəl 2. Pd(II) ionunun polimer sorbentdən desorbsiyasına turşunun həcmnin və qatılığının təsiri (n=3).

HCl-un qatılığı və həcmi	Desorbsiya dərəcəsi, %
0.2M 10 ml	90
5 ml	86
0.5M 10 ml	98
5 ml	100
1.0M 10 ml	96
5 ml	99
2.0M 10 ml	96
5 ml	96

Sonrakı təcrübələrdə 5 ml 0,5M HCl turşusundan istifadə edilmişdir. Təcrübə olaraq müəyyən edilmişdir ki, desorbsiyadan sonra sorbent sorbsiya qabiliyyətini itirmir və təkrar istifadə oluna bilər.

Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı göstərir ki, statik şəraitdə sorbsiya tarazlığı 1saat ərzində yaranır.

Metodika standart maqmatik dağ süxurunda (MO-3) palladium ionunun təyində istifadə edilmişdir. Süxurun tərkibi %: 15.75 CaO, 13.67 Al₂O₃, 8.48 Fe₂O₃, 9.05 FeO, 8.66 MgO, 0.72 Na₂O, 0.204 K₂O, 1.46 TiO₂, 2.15 P₂O₅, 0.222 MnO, 0.124 S, 0.072 F, 0.05q/t Pd, 0.008 q/t Pt qalanı-SiO₂. Nəticələr təyin olunan ionun 100% ayrılması ehtimalı ilə hesablanmış və cədvəl -3 göstərilmişdir.

Cədvəl 3. Pd(II)-nin MO-3 standart nümunədə (%) təyininin nəticələri (nümunənin həcmi 100ml; $m_{sorb.}=100$ mq, $P=0.95$; $n=5$)

Pd(II) pasport göstəricisi, q/t	Pd(II) tapılmışdır, $\bar{x} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$ q/t
0.05	0.047±0.001

ƏDƏBİYYAT

1. Blok H., Morse R.D., Twaites B.L. Comparison of analysis techniques for gold // J. Geochem. Explor. 1986. V. 25. № 1-2. P. 243-244.
2. Hall G.E.M., Bonham C.G.F. Review of methods to determine gold, platinum and palladium in production oriented geochemical laboratories with application of a statistical procedure to test for bias. // J. Geochem. Explor. 1988. V. 30. № 3. P. 255-289.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы. / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. М.: Едиториал УРСС. 2003. 592 с.
4. 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). 2006. Т. L. № 4. С.19–25.
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1984. 173 с.
6. Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточные сорбционно-спектроскопические методы анализа. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 678.
7. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия. 1980. 336 с.
8. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов. // Успехи химии. 2000. Т.69. С.203.
9. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. // Тез. докл. V региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). г Иваново. 2010. С. 46.
10. 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. 2005. Т.60. № 12. С.1251-1254.
11. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. Отв. ред. Н.Н. Басаргин, Э.И. Исаев, М.: Наука. 1986. 199 с.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 214с.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. Лит-ра. 1963. 590с.
14. Набиванец Б.И., Калабина Л.В. Состояние палладия(II) в перхлоратных растворах. //Журнал неорганической химии 1970. т. XV. Вып.6. С.1595.
15. Алимарин И.П., Шленская В.И., Бирюков А.А., Ефременко О.А., Хвостова В. П. Состояние палладия (II), родия (IV), рутения (IV) в перхлоратных растворах. // Журнал анал. химии.1970. т 25. Вып. 10. С.1956–1977.

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ (II) С
ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ
ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИННЫЙ ФРАГМЕНТ**

Р.А.Алиева, У.М.Абилова, С.З.Гамидов, Ф.М.Чырагов

Разработан метод определения палладия(II) с использованием сополимера - малеиновый ангидрид-стирол, модифицированного дифенилтиомочевинной и формальдегидом. Полученный новый полимерный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Потенциометрическим методом определены константы ионизации ионогенных групп в звене сорбента. Устойчивость сорбента к температуре исследована термогравиметрическим методом. Исследована сорбция и десорбция ионов палладия(II) на полученном сорбенте и определены оптимальные условия его концентрирования. Сорбционно-фотометрическая методика включает сорбционное концентрирование палладия(II) буферным раствором (рН 4), десорбцию раствором HCl (при котором степень десорбции достигает 98%) и последующее его определение в элюате спектрофотометрическим методом с реагентом 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом. Методика использована для определения палладия в стандартной магматической горной породе МО-3.

Ключевые слова: палладий(II), концентрирование, сорбент, сорбция, фотометрия

**PRECONCENTRATION OF PALLADIUM (II) WITH CHELATING SORBENT
CONTAINING DIPHENYLTHIOUREA FRAGMENT**

R.A.Aliyeva, U.M.Abilova, S.Z.Hamidov, F.M.Chiragov

A method for determining palladium (II) through the use of the copolymer - styrene maleic anhydride-modified diphenylthiourea and formaldehyde. The resulting new polymer sorbent identified by infrared spectroscopy. Potentiometric method revealed the ionization constants of ionogenic groups in the link of the sorbent. The sorption and desorption of the sorbent obtained with an ion of palladium (II) and determined the optimal conditions of concentration have been examined. Sorption-photometric method involves sorption of preconcentration of palladium (II) buffer solution (pH 4), desorption of solution HCl (the degree of desorption is 98%) and its subsequent determination in the eluate spectrophotometrically with the reagent 2,2',3,4-tetragidroksi -3' -sulfo-5' nitroazobenzene. The method is used to determine palladium in standard magmatic rocks MO-3.

Keywords: palladium(II), concentration, sorbent, sorption, photometric determination

Redaksiyaya daxil olub 23.03.2012.