

*Əlyazması hüququnda*

**KƏMALƏ SƏDRƏDDİN qızı ABDULLAYEVA**

**MALEİN ANHİDRİDİ-STİROL SOPOLİMERİ ƏSASINDA BİR  
SIRA SORBENTLƏRİN SİNTEZİ VƏ ONLARIN MOLİBDENİN(VI)  
QATILAŞDIRILMASI VƏ TƏYİNİNDƏ TƏTBİQİ**

İxtisas: 2301.01 – Analitik kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKİ – 2017**

İş Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetində və Bakı Dövlət Universitetində yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbərlər:** akademik **R.Ə.Əliyeva**

professor **C.İ.Mirzai**

**Rəsmi opponentlər:** k.ü.e.d., prof., **N.A.Verdizadə**

k.ü.f.d., **F.E.Hüseynov**

**Aparıcı təşkilat:** Azərbaycan Tibb Universitetinin “Ümumi və toksikoloji kimya” kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi « **28** » **noyabr 2017**- ci il saat « **10<sup>00</sup>** » - da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az1148, Bakı Z.Xəlilov küçəsi, 23.

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « **27** » **oktyabr 2017**-ci il tarixində göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya  
Şurasının Elmi Katibi,  
k.ü.e.d., professor**

**İ.Q.Məmmədov**



## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı** Molibdenin yer kürəsində miqdarı  $3 \cdot 10^{-4}$  % dir. Onun 20-yə yaxın mineralı məlumdur. Bunların arasında molibdenit, lovellit və ferrimolibdenit sənaye əhəmiyyətə malikdir. Molibden ilə daha çox çöküntü nümunələri (gillər) zəngindir. Eyni zamanda bu metal dəniz və çay suyunda, kömür və neftin tərkibində də olur.

Analiz olunan obyektlərin o cümlədən yuxarıda sadalanan, tərkiblərində molibden saxlayan obyektlərin mürəkkəb tərkibə malik olması, mane-edici matrisa fonunda təyin olunan mikrokomponentin miqdarının çox kiçik olması analizi çətinləşdirir, bəzi hallarda isə etibarlı analiz nəticələrinin alınmasını qeyri-mümkün edir. Bu problemin perspektivli həlli yollarından biri ilkin sorbsion qatılaşdırma mərhələsinin də daxil olduğu kombinə olunmuş analiz metodlarının işlənilib hazırlanmasıdır. Ayırma və qatılaşdırmanın sorbsion metodları mineral xammalların və texnogen tullantıların emalında, həmçinin analitik praktikada bir sıra təyinat metodikalarının lazımı həssaslıq və seçiciliyini təmin etmək məqsədilə geniş istifadə olunur. Göstərilən məqsədlə tətbiq olunan sorbsion sistemlər arasında xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin tətbiqi ilə yaradılan sorbsion analitik sistemlər son dərəcə perspektivli hesab olunur. Bu qeyd olunanlar Mo(VI) ionunun effektiv sorbsion-fotometrik təyinat metodikalarının işlənilib hazırlanmasının aktuallığını təyin edir.

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyasının (indiki Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin) Kimya-Texnologiya fakültəsinin «Fiziki və analitik kimya» indiki (Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası) kafedrasının apardığı elmi işlərinə müvafiq olaraq (Dövlət qeydiyyatı № 0111Az2003) yerinə yetirilmişdir. Tədqiqatlar həm də müştərək şəkildə qarşılıqlı əməkdaşlığa müvafiq olaraq Bakı Dövlət Universitetinin “Analitik kimya” kafedrasında aparılmışdır.

**İşin məqsədi** malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında tərkibində funksional analitik qruplar saxlayan sorbentlərin alınması; molibdenin yeni effektiv təyinat üsullarının işlənilib hazırlanması və alınmış təcrübi nəticələrə əsasən müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində molibden(VI) ionlarının mikromiqdarlarının qatılaşdırılaraq təyini olmuşdur.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir.

– piroqallol əsasında azobirləşmələrin və malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında sorbentlərin sintezi, onların quruluşu, xassələri və əsas fiziki-kimyəvi xarakteristikalarının tədqiqi;

– Mo (VI) ionunun sintez olunan reagentlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin tədqiqi və kompleksəmələgəlmə prosesinə bir sıra səthi aktiv maddələrin, hidrofob aminlərin təsirinin öyrənilməsi;

– molibden(VI) ionlarının sintez olunmuş sorbentlərlə statik və dinamik şəraitdə sorbsiya və desorbsiya proseslərinin öyrənilməsi; real obyektlərdə molibden(VI) ionlarının qatılşdırılması və təyini üçün optimal sorbsion sistemlərin seçilmə prinsiplərinin müəyyənləşdirilməsi;

– təbii və sənaye obyektlərində molibden(VI) ionlarının fotometrik və sorbsion-fotometrik təyinat metodikalarının işlənilib hazırlanması

**Elmi yenilik.** Molibdenin(VI) analitik praktikasına piroqallolun azotörəmələri və onların səthi aktiv maddələr, hidrofob aminlərlə modifikasiya olunmuş formaları daxil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, müxtəlifliqanlı komplekslərin yaranması ilə kompleksəmələgəlmənin optimal şəraiti turş mühitə tərəf sürüşür və müvafiq reaksiyalar yüksək seçiciliklə xarakterizə olunurlar.

Tərkibində xelatəmələgətirici qruplar saxlayan polimer sorbentlər sintez olunmuş, identifikasiya edilmiş, onların iştirakı ilə molibden(VI) ionlarının mikromiqdarlarının sorbsiyasının sistematik tədqiqatı nəticəsində sorbsion qatılşdırma prosesinin optimal şəraiti müəyyən edilmişdir.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Tədqiqatlarda alınmış nəticələr əsasında molibden (VI) ionunun dağ və vulkan mənşəli suxurlarda, şabalıdı və qara torpaqda, dəniz və tullantı sularında qatılşdırılaraq sorbsion-fotometrik metodla təyinat metodikalarının işlənilib hazırlanmasından ibarətdir. Bu metodikalar digər təbii və sənaye obyektlərinə də müvafiq məqsədlə tətbiq oluna bilər.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı konfranslarda müzakirə olunmuşdur: akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika konfransı (Bakı, 2011); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Respublika elmi konfransı (Bakı, 2011); doktorant və gənc tədqiqatçıların XV Respublika elmi konfransı (Bakı, 2011); “Bioloji və kimyəvi ekologiyanın aktual problemləri” (Moskva, 2012); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VII Respublika elmi konfransı (Bakı, 2013); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” mövzusunda VIII Respublika elmi konfransı (Bakı, 2014); Ətraf mühit obyektlərinin analizi üzrə IX Ümumrusiya “Ekoanalitika-2014” konfransı (Kaliningrad, 2014); Üçüncü ümumrusiya elmi «Sintez və kompleksəmələgəlmənin uğurları»

konfransı (Moskva, 2014); Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XX respublika elmi konfransı (Bakı 2016).

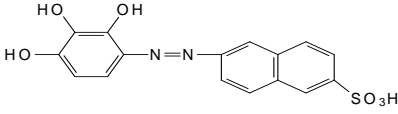
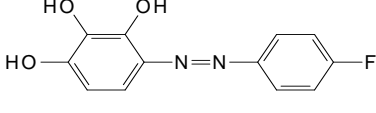
**Nəşr edilmə.** Dissertasiyanın mövzusunə aid 8 məqalə, 10 məruzə tezisi nəşr edilmişdir.

**Dissertasiyanın həcmi və quruluşu.** Dissertasiya giriş, 4 fəsil, nəticə və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından (159) ibarət olmaqla 142 kompüter səhifəsindən ibarətdir. Aparılmış tədqiqatların nəticələri o cümlədən 25 şəkil və 29 cədvəldə verilmişdir.

### İŞİN QISA MƏZMUNU REAGENTLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

İşdə piroqallol əsasında sintez edilmiş reagentlərdən- 2,3,4-trihidroksifenilazo-5-sulfonaftalin ( $R_1$ ), 2,3,4-trihidroksi-4'-flüorazobenzol ( $R_2$ ) və bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)-benzidin ( $R_3$ ) reagentlərdən istifadə edilmişdir. Reagentlərin şərti işarəsi, quruluş formulu, adları cədvəl 1-də verilmişdir.

**Cədvəl 1. Reagentlərin quruluş formulları və adları**

Şərti işarəsi	Formulu	Adı
$R_1$		2,3,4-trihidroksifenilazo-5-sulfonaftalin
$R_2$		2,3,4-trihidroksi-4'-flüorazobenzol

$R_3$		Bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)-benzidin
-------	--	--

Üçüncü komponent kimi səthi-aktiv maddələrin (setilpiridinxlorid (*SPCl*), setilpiridinbromid (*SPBr*), setiltrimetilammonium bromid (*STMABr*)) və müxtəlif aminlərin (fenantrolin(*Fen*),  $\alpha,\alpha'$ -dipiridil (*Dip*), difenil-*(DFQ)*, trifenilquanidin (*TFQ*), polibenzoilpiridin (*PBP*))su-spirt (3:7) qarışığındakı məhlullarından istifadə edilmişdir. Aparılan təcrübələrdə «kimyəvi təmiz» və «analiz üçün təmiz» markalı maddələrdən istifadə edilmişdir.

Sintez edilmiş reagentlərin molibden (VI) ionu ilə əmələ gətirdikləri binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələr fotometrik metodla tədqiq edilmişdir. Komplekslərin işıqudma spektrlərinə əsasən kompleks-əmələgəlmənin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmiş, temperaturun, vaxtın, reagentin və üçüncü komponentin qatılığının kompleksəmələgəlməyə təsiri öyrənilmiş və spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır.

Cədvəl 2-də molibdenin tədqiq olunan binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrinin spektrofotometrik xarakteristikaları verilmişdir.

**Cədvəl 2. Molibdenin tədqiq olunan binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrinin spektrofotometrik xarakteristikaları**

Kompleks	$pH_{opt}$	$\lambda_{max}$ , nm	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	Kompleksin tərkibi	Ber q.-na tab., mkq/ml	$lgK_1$ davamlılıq sabit
<i>Mo-R<sub>1</sub></i>	2	460	7,00	1:2	0,096-1,92	9,18±0,12
<i>Mo-R<sub>1</sub>-SPCl</i>	1	496	9,50	1:2:2	0,077-3,84	21,05±0,18
<i>Mo -R<sub>1</sub>-SPBr</i>	1	492	8,70	1:2:2	0,077-3,84	19,07±0,15
<i>Mo -R<sub>1</sub>-STMABr</i>	0,5	488	7,75	1:2:2	0,096-3,84	21,19±0,28
<i>Mo-R<sub>1</sub>-Fen</i>	1	481	8,20	1:2:1	0,096-3,84	16,97±0,13
<i>Mo-R<sub>1</sub>-Dip</i>	1	478	7,92	1:2:1	0,096-3,84	16,27±0,17
<i>Mo-R<sub>1</sub>-DFQ</i>	1	471	7,70	1:2:2	0,096-3,84	16,04±0,12
<i>Mo-R<sub>1</sub>-TFQ</i>	1	474	7,85	1:2:2	0,096-3,84	16,18±0,15
<i>Mo -R<sub>2</sub></i>	3	429	1,20	1:2	0,19-4,60	4,53±0,11

<i>Mo -R<sub>2</sub>-Fen</i>	1	418	1,6	1:2:2	0,19-4,60	5,54±0,03
<i>Mo -R<sub>3</sub></i>	2	429	9,0	2:2	0,07-0,38	5,56±0,12
<i>Mo -R<sub>3</sub>-PBP</i>	1	449	11,0	2:2:2	0,07-0,38	12,47±0,05
<i>Mo -R<sub>3</sub>-TFQ</i>	1	461	12,2	1:1:1	0,038-0,46	12,53±0,11

Cədvəldən göründüyü kimi *Mo-R<sub>1</sub>-STMABr* kompleks birləşməsinin optimal əmələgəlmə şəraiti o biri komplekslərə nisbətən daha turş mühitdə *pH* 0,5-ə təsadüf edir. Molyar udma əmsalının qiyməti ən yüksək olan *Mo-R<sub>3</sub>-TFQ* (122000), *Mo-R-PBP* (110000) kompleksləridir.

Eyniliqanlı və müxtəlifliqanlı komplekslərin tərkibi izomolyar seriyalar, Starik-Barbanel və tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə təyin edilmişdir. Binar komplekslərin tərkibi 1:2, müxtəlif liqanlı komplekslərin tərkibi 1:2:2 (SAM) 1:2:1 (*Mo-R<sub>1</sub>-Fen*, *Mo-R<sub>1</sub>-Dip*) və 1:2:2 (*Mo-R<sub>1</sub>-DFQ*, *Mo-R<sub>1</sub>-TFQ*). Davamlılıq sabitlərinin qiymətlərinə görə də komplekslər bir-birindən fərqlənirlər.

### SORBENTLƏRİN SİNTEZİ VƏ İDENTİFİKASIYASI

Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin digər tip sorbentlərdən əsas fərqi polimer matrisada məhluldakı metal ionları ilə xelat tsiklləri əmələ gətirməklə qarşılıqlı təsirdə olmaq qabiliyyətinə malik kimyəvi aktiv qrupların olmasıdır. Bu qruplar polimer matrisaya ya kimyəvi modifikasiya yolu ilə daxil edilir ya da polimer sorbentin sintezi prosesində əmələ gəlir. Xelatəmələgətirici sorbentlərin sorbsiya xassələri funksional qrupların təbiətindən, polimer matrisanın fiziki və kimyəvi xassələrindən asılıdır. Sorbentlərin sintez üsulu onların selektivliyinə və sorbsiya qabiliyyətinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.

Hazırda xelatəmələgətirici sorbentlərin sintezi üçün əsasən polikondensləşmə metodu daha çox tətbiq olunur. Bu zaman tərkibində metallarla xelat komplekslər əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik qruplar olan monomer üzvi birləşmələrdən istifadə olunur, yaxud da polimer matrisaya metal ionları ilə polimer fazada davamlı xelat tsiklləri əmələ gəlməsinə şərait yaradan, koordinasiya qarşılıqlı təsir imkanına malik atomlar qrupu daxil edilir. Bərk fazada tsiklik komplekslərin əmələ gəlmə ehtimalı polimer sorbentin xassələrindən və sorbsiya şəraitindən asılıdır. Tsiklik komplekslər eyni makromolekulda olan qonşu liqand qrupları, həmçinin müxtəlif makromolekullarda olan aktiv qruplar hesabına əmələ gələ bilər. Reallıqda isə məhlulda olan metal ionlarının sorbsiyası zamanı müxtəlif mexanizmlər mümkündür.

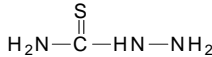

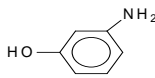
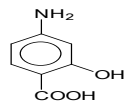
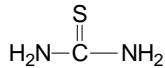
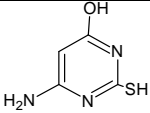
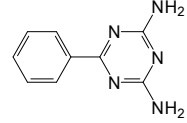

Alınmış sorbentlər məlum metodika ilə tədqiqat üçün hazırlandıqdan

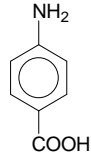
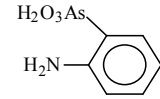


sonra İQ-spektrləri çəkilməmişdir. Sintez olunmuş sorbentlərin İQ-spektrində karboksil qrupundakı –OH qrupunun valent rəqətmələri, həmçinin –NH qrupunun valent rəqətmələri, karboksil qrupundakı –C=O qrupunun valent rəqətmələri, C–N valent rəqətmələri və N–H deformasiya rəqətmələri, benzol həlqəsində C–C valent rəqətmələri, benzol həlqəsində C–C deformasiya rəqətmələrinə uyğun xarakteristik udma zolaqları müşahidə olunur. Sorbentlərin İQ spektrləri onların quruluşunu müəyyənləşdirir.

Sintez prosesində matrisaya daxil edilən fraqmentlər cədvəl 3-də verilib.

**Cədvəl 3. Sorbent zəncirlərinə daxil edilmiş fraqmentlər**

Şərti işarə	Fraqment
$M_1$	
$M_2$	
$M_3$	
$M_4$	
$M_5$	
$M_6$	
$M_7$	
$M_8$	

$M_9$	
$M_{10}$	

### ALINMIŞ SORBENTLƏRLƏ MOLİBDEN(VI) İONUNUN SORBSİYA VƏ DESORBSİYA PROSESLƏRİNİN TARAZLIĞININ TƏDQIQI

Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin effektivliyini müəyyən edən əsas fiziki-kimyəvi xassələr onların sorbsiya tutumu, seçiciliyi, turşu-əsas, kompleksəmələgətirici xassələri və həmçinin onlar üzərində sorbsiya prosesinin kinetik xarakteristikasıdır. Həmçinin sorbentlərin şişmə dərəcəsi, kimyəvi davamlılığı, regenerasiya olunmaq qabiliyyəti və desorbsiyadan sonra təkrar istifadə oluna bilməsi də onların vacib xarakteristikalarındandır. Sorbentlərin göstərilən xassələri polimer matrisanın və xelatəmələgətirici qrupların təbiətindən, sorbentlərin sintez üsulundan və onların tətbiq olunma şəratindən asılıdır.

Alınış sorbentlərin ağır metal ionlarının müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində təyində və qatılaştırılmasında tətbiqi məqsədlə göstərilən metal ionlarının alınmış yeni sorbentlərlə sorbsiya və desorbsiya tarazlığı tədqiq edilərək qatılaştırmanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir.

#### Molibden(VI) ionunun sorbsiya prosesinə mühitin turşuluğunun təsiri.

Metal ionlarının sorbentlərlə kompleksəmələgətirmə reaksiyası tarazlığına təsir edən mühüm amillərdən biri maye fazada hidrogen ionlarının qatılığıdır. Bu onunla əlaqədardır ki, elementlərin ayrılması, qatılaştırılması və təyini üçün tətbiq olunan əksər üzvi reagentlər və xelatəmələgətirici polimer sorbentlər zəif turşu xassəli birləşmələrdir. Yəni,  $pH$ -dan asılı olaraq makromolekullarda ionlaşmış və ionlaşmamış funksional qrupların miqdarı nisbəti dəyişir. Həmçinin,  $pH$ -ın qiymətindən asılı olaraq metal ionlarının məhlulda vəziyyəti müxtəlif olur. Beləliklə, hər bir konkret halda metal ionunun sorbent tərəfindən sorbsiyasının qiyməti maye fazanın  $pH$ -nın qiymətinin müəyyən intervalında maksimumdan keçir.

Molibden(VI) ionunun optimal sorbsiya  $pH$ -nın qiyməti ( $pH_{opt.}$ ) eksperimental üsulla sorbsiya dərəcəsi ilə hidrogen ionunun qatılığı ( $pH$  0-8) arasında qurulmuş qrafiki asılılıqdan təyin edilmişdir.

Sorbsiyanın optimal  $pH$ -nı müəyyən etmək üçün tutumu və forması eyni olan 11 ədəd təmiz stəkan götürülür. Hər bir stəkana bərabər miqdarda (50,000 mq) sorbent əlavə edilir. Stəkanların hər birində sorbsiya olunan metal ionlarının qatılığı və maye fazanın ümumi həcmi sabit saxlanılır. Dəyişən parametrlər yalnız mühitin  $pH$ -ı olur (0 – 8).

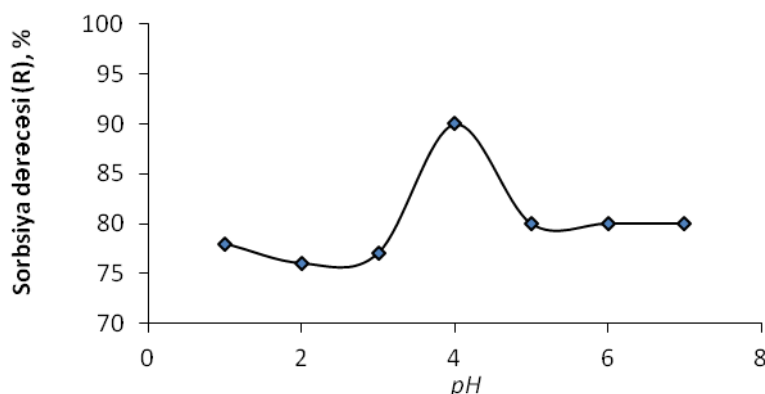
Bir sutkadan sonra dərəcəli qafikə əsasən metal ionunun tarazlıq qatılığı fotometrik analiz metodu ilə müəyyən edilir.

Metal ionlarının sorbsiya olunan miqdarı ( $c_{ud.}$ ) başlanğıc nümunədə metalın ilkin qatılığı ( $c_0$ ) ilə filtratda metalın sorbsiya olunmamış qatılığı – tarazlıq qatılığı ( $c_{tar.}$ ) fərqinə əsasən tapılır ( $c_{ud.} = c_0 - c_{tar.}$ ).  $pH$ -ın hər bir konkret qiymətində elementin sorbsiya dərəcəsi ( $R$ -faizlə) aşağıdakı formulla hesablanır.

$$R = \frac{c_0 - c_{tar.}}{c_0} \cdot 100\% = \frac{c_{ud.}}{c_0} \cdot 100\%$$

$R$  – sorbsiya dərəcəsidir, %

Alınmış nəticələrə əsasən elementin sorbsiya dərəcəsi ( $R$ ) ilə məhlulun  $pH$ -ı arasında asılılıq əyrisi qurularaq sorbsiya dərəcəsinin maksimal qiymətinə uyğun gələn  $pH$  ( $pH_{opt.}=4$ ) təyin edilir.



**Şəkil 1.** Elementin sorbsiya dərəcəsi ( $R$ ) ilə məhlulun  $pH$ -ı arasında asılılıq əyrisi

Sorbentlərlə metal ionlarının sorbsiyasına mühitin  $pH$ -nın təsirini öyrəndikdən sonra sorbent və metaldan ibarət heterogen sistemdə metal ionlarının paylanma əmsalı hesablanmışdır. Təcrübə göstərir ki, tədqiq olunan heterogen sistemdə turş mühitdən zəif turş və neytral mühitə doğru metal ionlarının sorbentdə paylanma əmsalının qiyməti artır.  $pH$ -ın aşağı

qiymətlərində ( $pH$  0-3) paylanma əmsalının qiymətinin kiçik olması makromolekullarda olan funksional qrupların protonlaşmamış formada olması və polimerin şişmə dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədar ola bilər.  $pH$ -in 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 göstərilən metal ionları kation forma ilə yanaşı hidrosokomplekslər şəklində də ola bilər. Məhlulun  $pH$ -nın daha yuxarı qiymətlərində hidroliz prosesləri nəticəsində bu formanın əmələ gəlməsi sürətlənir və metal ionlarının sorbsiya dərəcəsi tədricən azalır.

### **Sorbentlərin molibdenə görə sorbsiya tutumlarının təyini.**

Sorbentin sorbsiya tutumu polimer matrisada olan aktiv qrupların miqdarı ilə təyin olunur. Sorbsiya tutumu sorbentin hər bir metal ionu üçün verilmiş konkret şəraitdə maksimum miqdarda metal ionu ayırmaq qabiliyyətini xarakterizə edir. Xelatəmələgətirici sorbentlərin tərkibində adətən metal ionları ilə xelat tsiklləri əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik qruplarla yanaşı digər ionogen qruplar da olur. Buna görə də sorbentin tam sorbsiya tutumu onun tərkibində olan bütün funksional qrupların miqdarından və onların sorbsiya etmək imkanlarından asılıdır.

Real şəraitdə sorbentin tərkibində olan bütün funksional qruplar maye fazadakı metal kationları ilə koordinasiya qarşılıqlı təsir üçün əlverişli vəziyyətdə olmaya bilər. Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin sorbsiya xassələrinə mühitin  $pH$ -ı ciddi təsir edir. Ona görə də bu parametr həm metal kationlarının, həm də sorbentin funksional analitik qruplarının reaksiya qabiliyyəti üçün optimal olmalıdır.

Mürəkkəb kimyəvi tərkibli məhlullarda  $pH$ -ın verilmiş qiymətində sorbentin təyin olunan elementə qarşı sorbsiya tutumu məhlulda olan kənar ionların qatılığından və təbiətindən də asılıdır. Qatılaşdırma zamanı kənar ionların təsirini aradan qaldırmaq və ya əhəmiyyətli dərəcədə azaltmaq üçün praktikada sorbentin kütləsini dəyişmək, müvafiq pərdələyici reagentlərdən istifadə etmək, mühidə  $pH$ -ın müvafiq qiymətini yaratmaq və s. vasitələrdən istifadə etmək olar.

Sorbentin sorbsiya tutumu optimal şəraitdə müəyyən həcmli model məhluldan onun verilmiş kütləsi ilə metal ionunun maksimum sorbsiya oluna bilən miqdarını xarakterizə edir.

Hər bir "element – sorbent" sistemi üçün sorbsiya tutumu təcrübi yolla təyin edilir. Bunun üçün optimal şəraitdə sorbsiya təcrübəsi qoyulur və aşağıdakı ifadə ilə sorbentin sorbsiya tutumu ( $ST$ ) hesablanır:

$$ST = \frac{c_o - c_{tar.}}{V_{m.f.} \cdot m_{sorb.}}; \quad (mmol/q)$$

$$ST = \frac{m_{ud.}}{m_{sorb.}} \cdot 1000; \quad (mq/q)$$

burada,  $c_o$  və  $c_{tar.}$  – uyğun olaraq metalın maye fazada başlanğıc və tarazlıq qatılığı,  $mmol/l$ ;

$V_{m.f.}$  – maye fazanın həcmi,  $l$ ;

$m_{sorb.}$  – götürülmüş sorbentın kütləsi,  $g$ ;

$m_{ud.}$  - sorbentın tərkibinə keçmiş metal ionunun kütləsidir,  $mq$ .

**Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı.** Statik şəraitdə optimal  $pH$  mühitində ion qüvvəsinin sabit qiymətində sorbsiya təcrübəsi qoyulur və müxtəlif zaman fasilələrində maye fazadan alikvot hissə götürülərək məhlulda metal ionunun qatılığı müəyyən edilir. İki ardıcıl ölçmə zamanı məhlulda metal ionunun qatılığının eyni olması tam sorbsiya tarazlığının yaranması deməkdir. Tədqiqatların nəticəsində məlum olmuşdur ki, sorbsiya tarazlığı 2-3 saat müddətində yaranır, bu isə sorbentlər üzərində sorbsiya prosesinin kinetik xarakteristikasının yüksək olmasıdır.

**Sorbsiya prosesinə məhlulun ion qüvvəsinin təsiri.** Məhlulun ion qüvvəsinin qiyməti artdıqca tədqiq olunan metal ionunun sorbsiya dərəcəsi azalır. Bu makromolekullarda olan ionogen qrupların və tədqiq olunan metal ionunun ion əhatəsinin artması nəticəsində (ekranlaşma effekti) kompleksmələgəlmənin (həmçinin, iondəyişmənin) ehtimalının azalması ilə əlaqədardır. Bu ehtimalın azalmasının konkret olaraq məhlulun ion qüvvəsinin hansı qiymətindən başladığını müəyyən etmək üçün tutum və forması eyni olan müxtəlif qablarda, optimal  $pH$  mühitində sorbsiya təcrübələri qoyulur. Dəyişən kəmiyyət yalnız məhlulun ion qüvvəsi olur.

Bir sutkadan sonra dərəcəli qrafikə əsasən metal ionunun tarazlıq qatılığı fotometrik və ya atom-absorbsion analiz metodu ilə müəyyən edilir və Tədqiq olunan sistemlərdə məhlulun ion qüvvəsinin qiymətinin  $0.2-0,8 mol/l$  -ə artması sorbsiya prosesinə ciddi təsir etmir. İon qüvvəsinin qiymətinin sonrakı artımı sorbsiya dərəcəsinin tədricən azalmasına səbəb olur.

**«Sorbent-maye faza» sistemində molibdenin paylanma əmsalının təyini.** Sorbentləri müqayisə etmək üçün sorbsiya prosesinin tarazlıq halında bərk fazada elementin paylanma əmsalı ən əlverişli xarakteristikadır. Belə ki, sorbentdə elementin paylanma əmsalının yüksək qiymətlərində onun digərindən praktiki olaraq tam ayrılması mümkündür. Məhlulun həcmi və sorbentın kütləsini dəyişməklə elementin ayrılma dərəcəsinə hesab-

layarkən paylanma əmsalının qiymətini nəzərə almaq lazımdır. Hər bir konkret sorbsion sistemdə paylanma əmsalının qiyməti sorbsiya izotermindən tapılır. Sorbsiya izotermi optimal sorbsiya şəraitində tarazlıq halında sorbsiya olunan ionunun sorbent fazadakı miqdarının ( $mq/q$ ) maye fazadakı miqdarından ( $mq/l$ ) asılılıq əyrisidir.

Sorbsiya izotermi tədqiq etmək üçün tutumu 100 ml olan kimyəvi stəkanlar götürülür və hər birinə 50 mq sorbent əlavə edilir. Maye fazanın həcmi 20 ml olmaq şərti ilə götürülmüş qablarda sorbsiya olunan metal ionlarının müxtəlif qatılıqları hazırlanır. (50 mq/l-dən 800 mq/l-ə qədər), heterogen sistemdə optimal sorbsiya mühiti yaradılır və tam sorbsiya tarazlığı reallaşana qədər gözlənilir. Sonra hər bir təcrübədə maye fazada (elyuatda) metal ionunun qatılığı ( $mq/l$ ) müvafiq metodla təyin edilir. Desorbsiyadan sonra isə filtratda metal ionunun qatılığı ( $mq/q$ ) təyin edilir.

Həll olmayan bərk sorbentlərlə metal ionlarının sorbsiyası heterogen sistemdə tarazlığın yaranması ilə nəticələnir. Aydın ki, bu tarazlığın yaranması metal ionunun başlanğıc qatılığından ciddi asılıdır. Bu asılılığı təcrübə öyrənmək üçün metal ionunun müxtəlif qatılıqlarında optimal pH və ion qüvvəsinin sabit qiymətində maye fazanın ümumi həcmi dəyişməyərək statik sorbsiya təcrübələri qoyulur. Alınmış nəticələrə əsasən metal ionunun hansı qatılığında sorbentin sorbsiya tutumunun maksimum olduğu müəyyən edilir.

Sintez edilmiş sorbent məlum metodika ilə *H*-formaya keçirilmiş və *Mo(VI)* ionlarının sorbsiya prosesinə müxtəlif amillərin (maye fazanın *pH*-i, ion qüvvəsi, tam sorbsiya tarazlığının yaranması üçün lazım olan vaxt, metalın qatılığı) təsiri öyrənilərək qatılaşdırmanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Sorbsiya təcrübələri statik şəraitdə aparılmışdır. Alınmış nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

**Cədvəl 4. Mo (VI) ionunun sorbentlərlə sorbsiya təcrübələrinin əsas göstəriciləri**

Sorbent	ST, $mq/q$	Sorb. dərəc. $R\%$	$pH_{opt.}$	$\mu, mol/l$	Zaman, saat, $\tau$
$M_1$	369	62	4	0,6	3
$M_2$	120	88	6	0,8	2
$M_3$	367	95	7	1,0	2
$M_4$	549	90	4	0,8	2
$M_5$	397	89	4	0,1	2,5
$M_6$	496	91	4	0,1	3
$M_7$	425	91	4	0,2	3
$M_8$	125	95	7	0,8	3

$M_9$	511	90	4	0,8	3
$M_{10}$	435	88	4	0,8	3

$\mu$ -ion quvvəsi,  $d=14$

Cədvəl 4-dən göründüyü kimi malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərin molibden (VI) ionlarına qarşı maksimal sorbsiya qabiliyyəti maye fazanın  $pH$ -nın 4-7 intervalında müşahidə olunur. Alınmış sorbentlər göstərilən  $pH$  intervalında əsasən ionlaşmış formada olduğundan onların ionlaşmış formada daha yaxşı sorbsiya qabiliyyətli olmasına dəlalət edir. Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərlə sorbsiya tarazlığı 2-3 saat müddətində yaranır.

Tədqiq olunan sistemlərdə məhlulun ion quvvəsinin qiymətinin 0.2-0,8  $mol/l$  –ə qədər artması sorbsiya prosesinə ciddi təsir etmir. İon quvvəsinin qiymətinin sonrakı artımı sorbsiya dərəcəsinin tədricən azalmasına səbəb olur.

#### **Adsorbsiya olunmuş metal ionlarının polimer sorbentlərdən desorbsiyasının tədqiqi.**

Tədqiqatlarda əvvəlcə eyni qatılıqlı müxtəlif turşuların ( $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) təsiri ilə desorbsiya prosesi öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, bütün hallarda  $HClO_4$ -ün desorbsiya etdirmək qabiliyyəti daha yüksəkdir.

Tutumu və forması eyni olan müxtəlif qablara tərkibində eyni miqdarda metal ionu olan bərabər kütləli sorbent əlavə edilir. Maye fazanın həcmi və turşuların qatılıqlarını dəyişməklə desorbsiya təcrübələri qoyulur. Metal ionunun götürülmüş turşunun hansı həcm və qatılığında maksimum desorbsiya olunduğu müəyyən edilir (5-10  $ml$ , 1-2  $M HClO_4$ ).

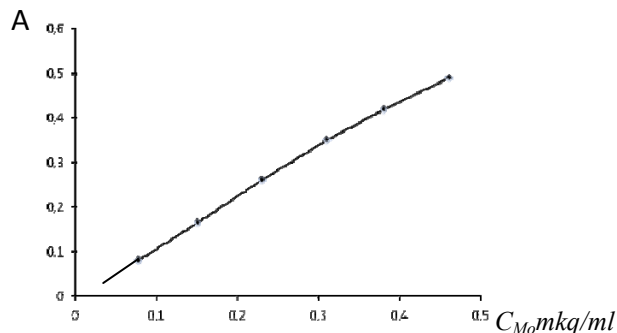
İlkin halda molibden ionunun alınmış sorbentlərlə statik şəraitdə sorbsiya və desorbsiya tarazlıqlarının optimal şəraiti müəyyən edilmiş sonra sorbsiya və desorbsiya prosesləri dinamik şəraitdə tədqiq edilmişdir. Sonuncu tədqiqatlar onunla əlaqədardır ki, elementlərin analitik təyini zamanı əsasən dinamik şəraitdə (minikalonkada) qatılaşdırmadan istifadə olunur. Dinamik şəraitdə molibden(VI) ionlarının alınmış sorbentlərlə sorbsiya və desorbsiya tarazlığına elyuentin qatılığının, nümunənin və elyuentin verilmə sürətinin, nümunənin həcmi, matrisa komponentlərinin təsiri öyrənilərək qatılaşdırmanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir.

#### **MOLİBDENİN (VI) MÜXTƏLİF OBYEKTƏRDƏ TƏYİNİ METODİKALARININ İŞLƏNMƏSİ Molibdenin (vı) fotometrik metodla təyini**

Molibdenin(VI)-nın reagentlərlə əmələ gətirdiyi binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr fotometrik metod vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Bunun üçün kompleksəmələgəlmənin optimal şəraitində dərəcəli qrafik qurmaqla metalın təyin olunma interval tapılır. İşlənmiş hər bir metodika üçün seçicilik öyrənilmişdir.

**Molibdenin(VI) ionunun TFQ iştirakında R<sub>3</sub> ilə fotometrik təyini metodikasının işlənməsi**

Molibden(VI) TFQ iştirakında R<sub>3</sub> ilə qonur-qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 25 ml-lik ölçü kolbasına molibdenin(VI) müxtəlif miqdarları, 2 ml 1·10<sup>-3</sup> M R<sub>3</sub>, 1 ml 1·10<sup>-3</sup> M TFQ əlavə edilir və müvafiq pH məhlulu ilə durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları KFK-2-də 490 nm-də qalınlığı 1 sm olan küvetlərdə, kor təcrübə fonunda ölçülür. Təcrübənin nəticələri şəkil 1-də verilmişdir.



**Şək. 2.** Molibdenin(VI) TFQ iştirakında R<sub>3</sub> reaktivi ilə fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafiki:  $C_{R_3} = 8 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_{TFQ} = 4 \cdot 10^{-5} M$   $pH=1$ ,  $\lambda=490 nm$ , KFK-2,  $l=1sm$ , fon-reaktiv

Şəkildən görüldüyü kimi  $MoR_3$ -TFQ sistemində Ber qanununa tabeçilik 0,038-0,46  $mkq/ml$  qatılıq intervalında ödənilir. Metodikanın metroloji xarakteristikaları tapılmışdır. Bir ölçmənin nəticəsi ilə təyin olunan komponentin nümunədəki miqdarını etibarlı təyin etmək olmur. Dəqiq nəticə əldə etmək üçün 5 paralel təyinat aparılmışdır (cədvəl 5).

**Cədvəl 5. Molibdenin(VI) TFQ iştirakında R<sub>3</sub> reaktivi ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xarakteristikaları (n=5, P=0,95)**

Götürülmüşdür, $mkq/ml$	$S$	$S_{\bar{x}}$	$S_r$	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$ , $mkq/ml$
-------------------------	-----	---------------	-------	---



0,038	0,012	0,005	0,048	0,037±0,013
0,077	0,014	0,006	0,032	0,075±0,017
0,19	0,027	0,012	0,030	0,187±0,031
0,23	0,045	0,020	0,025	0,225±0,052
0,31	0,073	0,033	0,020	0,308±0,084
0,38	0,041	0,019	0,023	0,381±0,042
0,46	0,052	0,023	0,024	0,458±0,052

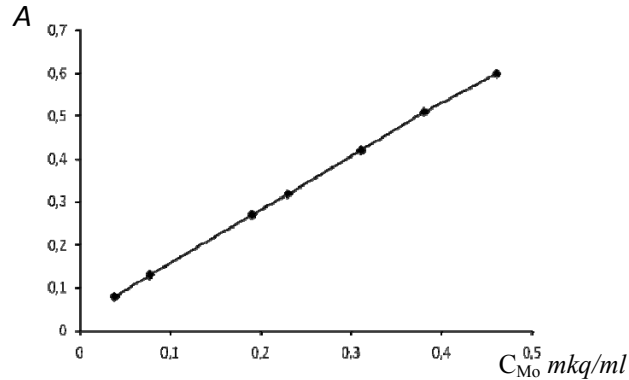
S-Standart kənara çıxma,  $S_{\bar{x}}$  - orta qiymətdən kənara çıxma,  $S_r$ -nisbi standart kənaraçıxma,  $\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$  - nəticələrin orta qiyməti

Alınmış nəticələrə əsasən standart və nisbi standart kənaraçıxmalar tapılır. Standart kənara çıxma (S) nəticənin orta qiymətdən kənara çıxmasını xarakterizə edir və metodikanın təkrarlığının meyarıdır.

Cədvəl 5-dən aydın olur ki, təklif olunan metodikalar kifayət qədər dəqiq və etibarlıdır. İnanılma intervalı  $\bar{x} = \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$  tapıldıqdan sonra düzgünlüyün qiymətini vermək olur .

### Molibdenin(VI) *SPCl* iştirakında $R_3$ ilə fotometrik təyini metodikasının işlənməsi

Molibden *SPCl* iştirakında  $R_3$  ilə qonur-qırmızı rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 25 ml-lik ölçü kolbasına molibdenin(VI) müxtəlif miqdarları,  $2 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M } R_3$ ,  $1 \text{ ml } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M } SPCl$  əlavə edilir və müvafiq pH məhlulu ilə durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları *KFK-2*-də  $490 \text{ nm}$ -də qalınlığı  $1 \text{ sm}$  olan küvetlərdə, kor təcrübə fonunda ölçülür. Təcrübənin nəticələri şəkil 2-də verilmişdir.



**Şəkil 2.** Molibdenin(VI) *SPCl* iştirakında  $R_3$  reaktivi ilə fotometrik təyini metodikasının dərəcəli qrafiki:  $C_{R_3}^{1.7} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{SPCl} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$   $pH=1$ ,  $\lambda=490 \text{ nm}$ , *KFK-2*,  $l=1 \text{ sm}$ , fon-reaktiv

Şəkildən görüldüyü kimi  $MoR_3-Cl$  sistemində Ber qanununa tabeçilik 0,038-0,46  $mkq/ml$  qatılıq intervalında ödənilir. Bundan əvvəlki halda olduğu kimi metodikanın metroloji xarakteristikaları tapılmışdır (cədvəl 6). Dəqiq nəticə əldə etmək üçün 5 paralel təyinat aparılmışdır

**Cədvəl 6. Molibdenin(VI)  $SPCl$  iştirakında  $R_3$  reaktivi ilə fotometrik təyini metodikasının statistik xarakteristikaları ( $n=5, P=0,95$ )**

Götürülmüşdür, $mkq/ml$	$S$	$S_{\bar{x}}$	$S_r$	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}, mkq/ml$
0,038	0,010	0,004	0,046	0,038±0,011
0,077	0,012	0,007	0,030	0,077±0,015
0,19	0,028	0,011	0,032	0,189±0,030
0,23	0,047	0,022	0,027	0,228±0,050
0,31	0,063	0,031	0,021	0,310±0,0740
0,38	0,043	0,018	0,024	0,379±0,038
0,46	0,051	0,024	0,022	0,459±0,047

Alınmış nəticələrə əsasən standart və nisbi standart kənarçıxmalar tapılır. Standart kənara çıxma ( $S$ ) nəticənin orta qiymətdən kənara çıxmasını xarakterizə edir və metodikanın təkrarlılığının kriteriyasıdır.

Cədvəl 6-da verilən məlumatlardan görünür ki, təklif olunan metodika kifayət qədər dəqiq və etibarlıdır.

**Molibdenin(VI)  $R_1-R_3$  reagentləri ilə kompleksmələgətmə reaksiyalarının seçicilikləri və təyinat metodikalarının işlənilməsi**

Müxtəlif təbii və sənaye obyektlərinin tərkibində elementlərin sayının çoxluğu və onların müxtəlif miqdarlarda olması təyin edilən elementin müəyyənləşdirilməsində çətinlik törədir. Bu da təyinat reaksiyalarına verilən tələbatların həmişə yüksək olmaması ilə əlaqədardır. Bu bir növ tətbiq olunan reagentdən və obyektin tərkibindən asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, nümunə çəkisinin götürülməsindən təyinat reaksiyasının aparılmasınadək həyata keçirilən bütün mərhələlər mürəkkəb və diqqət tələb edən bir işdir. Məlumdur ki, analitik reaksiyaların əsas xarakteristikaları həssaslıq, seçicilik və dəqiqlikdir. Göstərilən hər üç parametri yüksək olan metodikaların işləyib hazırlanması mürəkkəb məsələdir. Bu təyin olunan elementlə və

tətbiq olunan üzvi reagentlə məhdudlanır. Lakin bu və ya digər parametrin artırılması, işlənmiş metodikaların analitik xarakteristikalarının yaxşılaşdırılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Analiz olunan obyektlərin tərkibində komponentlərin miqdarının müxtəlif olması tətbiq olunan metodikaların yüksək tələbatlara cavab verməsini tələb edir. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, tədqiq olunan obyektlərdə çoxlu sayda elementlərin olması seçici metodikaların işlənilməsinə hazırlanmasını tələb edir. Seçicilik təyinatına kənar komponentlərin maneçiliyinin təsir dərəcəsi ilə tərs mütənasibdir.

Seçici reagentlər dedikdə elə reagentlər nəzərdə tutulur ki, optimal şəraitdə az miqdar elementlə qarşılıqlı təsirdə olsun. Üzvi reagentin seçiciliyi ilk növbədə funksional-analitik qrupun təbiəti ilə təyin edilir. Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən qeyd etmək olar ki, reagentin seçiciliyinin ən ümumi artırılma üsulu molekulun xelatəmələgətirici mərkəzi yaxınlığında sterik mane olan qrupun – əvəzedicinin daxil edilməsidir. Bu halda uyğun həndəsi formaya və ya uyğun ion radiuslu verilmiş reagentlə davamlı birləşmə əmələ gətirir. Davamlı kompleks birləşmənin seçiciliyi də yüksək olur.

Reagentlərin seçiciliyinin artırılma üsullarından biri də əsas funksional-analitik qruplardan əlavə molekula məhlulda iştirak edən elementlərlə qarşılıqlı təsirdə olan digər kompleksəmələgətirici qrupların daxil edilməsidir.

Molibdenin (VI) reagentlərlə kompleksəmələgətirmə reaksiyalarına müxtəlif kənar ionların və mane olan ionların maneçiliyini aradan qaldırmaq məqsədilə pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 7-8.).

**Cədvəl 7. Molibdenin(VI)  $R_I$  reaktivi ilə səthi aktiv maddələrin iştirakında və iştirakı olmadan əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsiri**

Kənar ion və pərdələyici maddələr	$R_I$	$R_I$ -SPCl	$R_I$ -SPBr	$R_I$ -STMABr	Lümoqallion STMABr
$Na^+$	-	-	-	-	300
$K^+$	-	-	-	-	
$Ca^{2+}$	1000	2400	2450	2570	500
$Ba^{2+}$	3500	4000	4200	4800	
$Zn^{2+}$	1300	1850	1800	2100	900
$Co^{2+}$	300	1300	1300	1470	270
$Cd^{2+}$	1500	3000	3450	3640	900
$Mn^{2+}$	300	1000	1100	1310	70
$Cu^{2+}$	1100	1600	1800	1820	
$Ni^{2+}$	1200	1720	1680	1810	760

$Al^{3+}$	200	400	400	560	35
$Cr^{3+}$	600	1220	1200	1310	440
$Fe^{3+}$	6	10	9	12	
$W(VI)$	5	84	80	105	70
$Ti(IV)$	45	430	410	490	
EDTA	100	340	350	370	
Çaxır turşusu	1200	410	420	425	150
$C_2O_4^{2-}$	100	380	360	370	

**Cədvəl 8. Molibdenin(VI)  $R_I$  reaktivi ilə hidrofob aminlərin iştirakında və iştirakı olmadan əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrə kənar ionlar və pərdələyici maddələrin təsiri**

Kənar ion və pərdələyici maddələr	$R_I$	$R_I-DFQ$	$R_I-TFQ$	$R_I-Dip$	$R_I-Fen$	Piroqallo+ DMOAM
$Na^+$	*	*	*	*	*	1000
$K^+$	*	*	*	*	*	1000
$Ca^{+2}$	1000	1600	1710	1805	1620	1000
$Ba^{+2}$	3500	3650	3700	3710	3740	1000
$Zn^{+2}$	1300	1525	1520	1580	610	100
$Co^{+2}$	300	840	950	1000	1000	100
$Cd^{+2}$	1500	2300	2280	2410	2400	
$Sn^{+2}$	10	14	13	15	16	10
$Mn^{+2}$	300	610	600	640	620	100
$Cu^{+2}$	1100	1315	1330	1330	1345	10
$Ni^{+2}$	1200	1450	1450	1480	1473	100
$Cr^{+3}$	600	840	900	875	945	10
$Fe^{+3}$	6	6	6,5	70	8	**
$Al^{+3}$	200	305	270	290	310	100
$W^{6+}$	5	40	5,3	50	58	**
$Ti^{+4}$	45	180	220	210	200	
EDTA	100	150	180	185	200	
Çaxır turşusu	200	270	310	300	320	
$C_2O_4^{2-}$	100	140	165	153	180	
Sitrat	120	210	200	230	220	

\* mane olmur; \*\* mane olur.

Cədvəllərdən göründüyü kimi sistemlərdə yüksək seçicilik müşahidə olunur. İkili sistemlə müqayisədə üçlü sistemlərdə seçicilik daha yüksəkdir.

### Molibdenin (VI) mürəkkəb tərkibli obyektlərdə fotometrik təyini

Molibdenin (VI)  $R_1$ - $R_3$  reagentləri ilə səthi aktiv maddə və hidrofob aminlərin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslər əmələ gətirməsinə əsaslanan fotometrik təyinat metodikalarının yüksək həssaslıq, seçicilik, dəqiqlik və təkrarlığa malik olması onların mürəkkəb tərkibli obyektlərin analizində istifadə olunmasına imkan verir. Buna görə də işlənmiş metodikalar mürəkkəb tərkibli təbii və sənaye obyektlərində molibdenin(VI) təyini üçün tətbiq edilmişdir.

**Cədvəl 9. Mo(VI) ionlarının müxtəlif obyektlərdə fotometrik təyininin nəticələri**

№	Obyektlər	R	Fotometrik metod, $\cdot 10^3$ %	Pasporta görə, %	
1	vulkan mənşəli süxurlar	$R_1$ - $STMABr$	3,10±0,02	0,003	
2			4,03±0,01	0,004	
3			2,02±0,03	0,002	
№	Obyektlər	R	Fotometrik metod, $mq/l$	Atom-absorbsion metod, $mq/l$	
1	Tullantı suyu	$R_1$ -Fen	0,223±0,013	0,229±0,019	
№	Obyektlər	R	Fotometrik metod, $mkq/ml$	Əlavə edilib, $mkq/ml$	Əlavə etmə, $mkq/ml$
1	Dağ süxuru	$R_3$ - $SPCl$	0,045±0,001	0,15	0,195±0,002
2			0,042±0,001	0,20	0,242±0,003
3			0,046±0,001	0,10	0,146±0,001

**Cədvəl 10. Mo(VI) ionlarının müxtəlif obyektlərdə qatılaşdırılaraq təyininin nəticələri**

Sorbent	Nümunə	Tapılıb, %	Əlavə edilib	Əlavə edildəndən sonra tapılıb, %
$M_1$	Xəzəryanı şabalıdı torpaqda	$(0,101 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	0.001 %	$(1,101 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$
		$(0,102 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$	0.001 %	$(1,102 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$
sorbent	Dəniz suyu	Daxil edilmişdir, $mkq/l$		Tapılmışdır $\bar{x} \pm \frac{t_{pS}}{\sqrt{n}}$ , $mkq/l$

$M_3$	-	$8,3 \pm 0,03$
	10	$18,2 \pm 0,04$
	15	$23,2 \pm 0,04$
	20	$28,3 \pm 0,04$
$M_4$	-	$9,84 \pm 0,02$
	5	$14,94 \pm 0,03$
	10	$19,01 \pm 0,04$
$M_8$	-	$10,42 \pm 0,02$
	5	$14,41 \pm 0,03$
	10	$21,01 \pm 0,04$

## NƏTİCƏLƏR

1. Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında molibden(VI) ionlarının qatılşdırılması üçün tərkiblərində tiosemikarbazid; p-aminofenol; m-aminofenol; p-amino salisil turşusu; tiokarbamid, 4-amino tiourasil; 2,4-diamin-6-fenil-triazin1,3,5; p-fenilendiamin; p-amino benzoy; o-aminoarsenat turşusu fraqmentləri saxlayan on xelatəmələgətirici polimer sorbent sintez edilmiş, onların tərkibi; İQ-spektroskopik metodla quruluşu və fiziki-kimyəvi xarakteristikaları təyin edilmişdir.
2. Molibdenin(VI) piroqallol azotörəmələri ilə tədqiq edilən binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələri spektrofotometrik analiz metodu vasitəsilə tədqiq edilmiş və onların komplekslərinin spektrofotometrik xarakteristikaları müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, üçüncü komponentin təsirindən kompleks birləşmələrin analitik xarakteristikaları yaxşılaşır.
3. Sintez edilmiş xelatəmələgətirici sopolimerlər üzərində molibden(VI) ionlarının müvafiq optimal sorbsiya şəraitləri müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ədəbiyyatdan məlum olan bir çox sorbentlərlə müqayisədə alınmış sorbentlərin molibden(VI) ionlarına qarşı sorbsiya tutumlarının qiyməti daha yüksəkdir. Bu baxımdan tərkibində p-amino salisil (sorbsiya tutumu 549 mq/q), 4-amino tiourasil salisil (sorbsiya tutumu 496mq/q), və p-amino benzoy turşusu salisil (sorbsiya tutumu 511 mq/q) fraqmentləri saxlayan sorbentlər daha effektivdirlər.
4. Adsorbsiya olunmuş metal ionlarının desorbsiyası müxtəlif turşularla aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, turşunun qatılığı artdıqca desorbsiya dərəcəsi artır. Tədqiqatlar göstərir ki, perxlorat turşusu desorbsiya prosesində daha yüksək effektivliyə malikdir. Alınmış sorbentlər 6-8 tsikl «sorbsiya-desorbsiya» tsiklindən sonra sorbsiya qabiliyyətini praktiki

- olaraq itirmir.
5. Molibden(VI) ionlarının sintez edilmiş reagentlərlə kompleks əmələgətirmə reaksiyalarına SAM-ın və hidrofob aminlərin iştirakında və iştirakı olmadan mane olan 20 ionun (pərdələyicisiz və pərdələyici ilə) təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, praktiki olaraq bütün hallarda həmin reagentlər molibden(VI) ionuna qarşı yüksək seçicilik göstərir.
  6. Müəyyən edilmişdir ki, Mo(VI) ionlarına görə qarışıqlıqandlı komplekslərin seçiciliyi binar komplekslərə nisbətən daha yüksəkdir. Molyar udma əmsalının qiyməti ən çox olan *Mo-R<sub>3</sub>-TFQ (122000)*, *Mo-R-PBP (110000)* kompleksləridir.
  7. Molibden(VI) ionlarının mikromiqdarlarının dağ və vulkan mənşəli suxurlarda, şabalıdı və qara torpaqda, dəniz və tullantı sularında sorbsion metodla qatılaşdırılaraq yeni, effektiv fotometrik və sorbsion-fotometrik təyini metodikaları işlənmişdir. Bu metodlar sadəliyi, effektivliyi, həssaslığı təkrarlanması ilə xarakterizə olunur, real obyektlərin analizi zamanı nəticələrin düzgünlüyünü təmin edir (bu pasport göstəriciləri və əlavə etmə metodu ilə təsdiq edilmişdir).

**Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə ifadə edilmişdir.**

1. Həmidov S.Z., Abdullayeva K.S., Çıraqov F.M., Mirzai C.İ. Molibdenin polimer sorbentlə qatılaşdırılması / Akademik T.N.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı, Bakı, 2011, Səh.288
2. Həmidov S.Z., Abdullayeva K.S., Mirzai C.İ. Xelatəmələgətirici sorbentlərlə molibdenin sorbsiyasının tədqiqi. / Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2011. Səh.114-115
3. Abdullayeva K.S. Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında sorbentlərin sintezi və tədqiqi / Doktorant və gənc tədqiqatçıların XV Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2011. Səh.47-49
4. Чырагов Ф.М., Абдуллаева К.С., Мирзай Дж.И., Фотометрическое определение молибдена(VI) с 2,3,4- триокси-4'-фторазонафтолом в присутствии поверхностно-активных веществ // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, Bakı, 2012, № 4 Səh.103-106
5. Мирзай Дж.И., Абдуллаева К.С., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрический метод определения молибдена(VI) в сточных водах / Актуальные проблемы биологической и химической экологии, Москва, 2012, Стр.110-111

6. Цинцадзе Г.В., Алиева Р.А., Мирзаи Дж.И., Абдуллаева К.С., Чырагов Ф.М., Тусиашвили Т.Н., Болквадзе Н.Т., Топуриа Э.С. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия в системе молибден(VI)- 2,3,4- триокси-4'-сульфоазонафтол-гидрофобные амины. // Georgia Chemical Journal, Грузия, 2013, Vol. 13, № 1, Стр.24-27
7. Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Марданова С.Р., Назарова Г.Г., Алиева З.М., Абдуллаева К.С., Мирзаи Дж.И., Чырагов Ф.М. Сорбционное извлечение и концентрирование ионов тяжелых металлов / Azərbaycan xalqının Ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya Və Kimya Mühəndisliyi Konfransı, 17-21 aprel 2013-cü il, Bakı, Azərbaycan, səh. 292-295
8. Əliyeva R.Ə., Vəhmənova F.N., Abdullayeva K.S., Rüstənova M.M., İmaməliyeva A.A. Molibdenin (VI) xelatmələgətirici sorbentlə ayrılıb qatılaşdırılması / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" VII Respublika elmi konfransının materialları. 02-03 may, 2013. səh. 37
9. Əliyeva R.Ə., Mirzai C.İ., Abdullayeva K.S., Vəhmənova F.N., Həmidov S.Z. p-Aminofenolla kimyəvi modifikasiya olunmuş malein anhidridi stiroл sopolimer əsaslı sintetik sorbentlə Mo(VI) ionunun sorbsiyasının tədqiqi // Qafqaz University journal, 2013, № 1, səh 125-129
10. Алиева Р.А., Мирзаи Дж.И., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М.. Определение молибдена(VI) в природных водах после концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты м-аминофенола // Журнал Заводская лаборатория, 2014 № 1, с. 15-19
11. Алиева Р.А., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Мирзаи Дж.И. Определение молибдена(VI) сорбентом, содержащим фрагменты тикарбамида / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 91-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların "Kimyanın aktual problemləri" mövzusunda VIII Respublika elmi konfransı, Bakı 7-8 may 2014, s. 4-5
12. Алиева Р.А., Мирзаи Дж.И., Бахманова Ф.Н., Назарова Г.Г., Алиева З.М., Марданова С.Р., Абдуллаева К.С., Гамидов С.З.. Изучение комплексообразования ряда металлов с хелатообразующими сорбентами / Третья Всероссийская научная конференция (с международным участием): "Успехи синтеза и комплексообразования" конференция посвящена 55-летию РУДН 21-25 апреля 2014 г. часть 2-я, с.67



13. Мирзай Дж.И., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З. Сорбционно-фотометрическое исследование молибдена(VI) в морской воде / IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014», Калининград, 22-28 июня 2014, стр.150
14. Алиева Р.А., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Мирзай Дж.И., Чырагов Ф.М. Определение молибдена(VI) в природных водах после концентрирования сорбентом, содержащим фрагменты пара-аминосалициловой кислоты // ВU xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2015, №2, səh. 37-48
15. Алиева Р.А., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Мирзай Дж.И., Чырагов Ф.М. Концентрирование и определение молибдена(VI) в морской воде // Экология и промышленность, 2015, том 19, №11, стр. 61-63.
16. Абдуллаева К.С. Концентрирование и определение микроколичеств молибдена (VI) комплексообразующим полимерным и сорбентом // Журнал Химические проблемы Баки 2016, №2, səh 158-163.
17. Abdullayeva K.S. Bəzi modifikasiya olunmuş polimer sorbentlərin sintezi və onların Mo(VI) ionunun qatılaşdırılması və təyininə tətbiqi / Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XX respublika elmi konfransı, Bakı 2016, səh.53-55

Абдуллаева К.С.

**СИНТЕЗ РЯДА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО  
АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ПРИ  
КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ  $Mo(VI)$**

**РЕЗЮМЕ**

На основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом синтезированы десять хелатообразующих сорбентов, модифицированных тиосемикарбазидом, п-аминофенолом, м-аминофенолом, п-аминосалициловой кислотой, тиокарбамидом, 4-амино тиоурацилом, 2,4-диамин-6-фениль-триазином 1,3,5; п-фенилендиамином, п-аминобензойной кислотой; о-амино-арсоновой кислотой. Определены состав, строение методом ИК-спектроскопии и физико-химические характеристики полученных сорбентов. Установлено, что сорбенты на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом проявляют высокую сорбционную способность по отношению к  $Mo(VI)$ . Сорбция  $Mo(VI)$  на этих сорбентах не имеет замедленную кинетику, что важно с практической точки зрения. Определены оптимальные условия десорбции адсорбированных ионов молибдена(VI) из полимерных сорбентов. Разработаны методики эффективного сорбционно-фотометрического определения микроколичеств ионов  $Mo(VI)$  в горных и вулканогенных парадах, сточной и морской воде, почве. Правильность методов проверялась по паспортным данным, методом добавок и атомно-абсорбционного анализа. Методика определения проста, характеризуется хорошей воспроизводимостью и обеспечивает правильность результатов при анализе  $Mo(VI)$  в реальных объектах.

**K.S.Abdullaeva**

**SYNTHESIS OF SERBENTS SERIES ON THE BASIS OF MALEIN ANHYDRIDE WITH STYRENE AND THEIR USE AT CONCENTRATION AND DETERMINATION OF MO (VI)**

**SUMMARY**

Based on the copolymer of maleic anhydride with styrene, ten chelating-forming sorbents modified with thiosemicarbazide, p-aminophenol, m-aminophenol, p-aminosalicylic acid, thiourea, 4-aminothiouracil, 2,4-diamine-6-phenyl-triazine were synthesized; p-phenylenediamine, p-aminobenzoic acid; o-amino-arsonic acid. The composition, structure by the method of IR spectroscopy and the physico-chemical characteristics of the sorbents obtained are determined. It has been found that sorbents based on the copolymer of maleic anhydride with styrene show a high sorption ability with respect to Mo (VI). The sorption of Mo (VI) on these sorbents does not have a delayed kinetics, which is important from a practical point of view. Optimum desorption conditions for adsorbed molybdenum (VI) ions from polymeric sorbents are determined. Methods for efficient sorption and photometric determination of microquantities of Mo (VI) ions in mountain and volcanogenic peoples, sewage and sea water, and soil have been developed. The correctness of the methods was verified on the basis of passport data, the method of additives and atomic absorption analysis. The method of determination is simple, characterized by good reproducibility and ensures the correctness of the results when analyzing Mo (VI) in real objects.

Sifariş № 33. Tirajı 100 nüsxə

---

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası  
Geologiya və Geofizika İnstitutunun mətbəəsi.  
Bakı, H.Cavid pr. 119, Tel.: 539-39-72



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

---

*На правах рукописи*

**КЯМАЛЯ САДРАДДИН КЫЗЫ АБДУЛЛАЕВА**

**СИНТЕЗ РЯДА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО  
АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ И ПРИМЕНЕНИЯ ИХ ПРИ  
КОНЦЕНТРИРОВАНИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ Mo(VI)**

2301.01 – Аналитическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химии

**БАКУ – 2017**