

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

*Əlyazması hüququnda*

**ÜLVİYYƏ MÜRŞÜD qızı ƏBİLOVA**

**PALLADIUM(II) İONUNUN  
SPEKTROFOTOMETRİK VƏ SORBSİON TƏDQIQI  
VƏ TƏYİNAT METODİKALARININ İŞLƏNMƏSİ**

**2301.01 – analitik kimya**

kimya elmi üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

**Bakı – 2013**

İş Bakı Dövlət Universitetinin «Analitik kimya» kafedrasında yerinə yetirilmişdir

**Elmi rəhbərlər:**

- AMEA-nın müxbir üzvü, professor **R. Ə. Əliyeva**
- kimya elmləri doktoru, professor **F. M. Çıraqov**

**Rəsmi opponətlər:**

- kimya elmləri doktoru, professor **Ə. N. Qurbanov**
- kimya elmləri namizədi **F. E. Hüseynov**

**Aparıcı təşkilat:** Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası  
«Fiziki və analitik kimya» kafedrası

Dissertasiyanın müdafiəsi « 05 » dekabr 2013-cü il saat «11:00» da Bakı Dövlət Universitetinin nəzdindəki D 02.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

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

Dissertasiya ilə Bakı Dövlət Universitetinin kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « 30 » oktyabr » 2013-cü ildə göndərilmişdir.

**D 02.011 Dissertasiya Şurasının  
elmi katibi, k.e.d., professor**

 **M.Ə. Allahverdiyev**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Ayırma və qatılaşıdırmanın sorbsion metodları mineral xammalların və texnogen tullantıların emalında, həmçinin analitik praktikada bir sıra təyinat metodikalarının lazımı həssaslıq və seçiciliyini təmin etmək üçün geniş istifadə olunur. Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin tətbiqi ilə sorbsion analitik sistemlər son dərəcə perspektivli hesab olunur. Sintetik polimer sorbentlərdən istifadə etməklə yaradılan sorbsion analitik sistemlər haqqında ədəbiyyat məlumatlarında bir sıra ümumi qanunauyğunluqların olmasına baxmayaraq hər bir konkret halda optimal nəticəyə nail olmaq üçün sistemli tədqiqat aparmaq lazımdır. Belə ki, heterogen sistemdə (sorbent-maye faza) tarazlığın yaranması bir sıra amillərdən asılıdır və kifayət qədər mürəkkəb xarakterə malikdir.

Bu baxımdan yüksək metroloji xarakteristikaları ilə seçilən metodların işlənilib hazırlanması həmişə aktual məsələ kimi qalır. Palladiumun təyinatı zamanı bu və ya digər analitik xarakteristikaları yüksək olan nəticələr hidrosiazobirləşmələrin (-OH, -N=N-) tətbiqi nəticəsində mümkün olmuşdur. Ona görə də göstərilən funksional analitik qruplar saxlayan reagentlərin – piroqallolun azotörəmələrinin palladium(II) ionu ilə səthi-aktiv maddələr və hidrofob aminlər iştirakında kompleksmələgətirməsinin spektrofotometrik xassələrinin öyrənilməsi və analitik tətbiqi aktual məsələdir.

Analiz olunan obyektlərin mürəkkəb tərkibi və mane olan 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 qatılaşıdırma mərhələsinin daxil olduğu kombinə olunmuş analiz metodlarının işlənilib hazırlanmasıdır. Belə metodların tətbiqi zamanı nümunənin həcmi azaltmaq (bu canlı orqanizmlərin orqan və toxumalarının analizində çox vacibdir), təyin olunma sərhəddini aşağı salmaq, fon makrokomponentlərinin təsirini tamamilə kənarlaşdırmaq və ya əhəmiyyətli dərəcədə azaltmaq və nəticədə analizin təkrarlığını, həssaslığını artırmaq və nümunənin analizə hazırlanma müddətini azaltmaq mümkündür.

Elementlərin mikro miqdarlarının təyini zamanı həssaslığı artırmaq üçün seçici qatılaşıdırma və ayırmada tərkibində xelatəmələgətirici funksional analitik qruplar saxlayan sintetik polimer sorbentlərin sorbsiya xassələrinin tədqiqi və analitik tətbiqi aktual məsələdir.

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin kimya fakültəsinin «Analitik

kimya» kafedrasının apardığı elmi işlərinə müvafiq olaraq (Dövlət qeydiyyatı № 01870009955) yerinə yetirilmişdir.

**İşin məqsədi.** Palladium(II) ionunun yeni təyinat metodikalarının işlənməsi, ətraf mühit obyektlərindən təmizlənməsi üçün yeni sorbsion metodların hazırlanması.

Qarşıya qoyulan məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı təcrübi və nəzəri məsələlər həll edilmişdir:

- piroqallol və xromotrop turşusu əsasında azobirləşmələrin sintezi, onların quruluşu, xassələri və əsas fiziki-kimyəvi xarakteristikalarının öyrənilməsi;
- Pd(II) ionunun sintez edilmiş reaktivlərlə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin tədqiqi və onlara bəzi səthi-aktiv maddələrin, hidrofob aminlərin təsirinin öyrənilməsi;
- binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrin fiziki-kimyəvi və analitik xassələrinin öyrənilməsi;
- yüksək analitik göstəricilərə malik komplekslərin seçilməsi;
- Pd(II) ionunun fotometrik təyini metodikalarının işlənməsi, metroloji qiymətləndirilməsi, bu ionun analitik praktikasına yeni, həssas, seçici metodikaların gətirilməsi, mürəkkəb obyektlərdə palladium(II) ionun təyini üçün tətbiq edilməsi;
- xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin sintezi, fiziki-kimyəvi və analitik xarakteristikalarının öyrənilməsi;
- palladium(II) ionunun statik və dinamik şəraitdə sorbsiya və desorbsiya proseslərinin tədqiqi;
- funksional analitik qrupların təbiətinin palladium(II) ionunun sorbsiyasının analitik parametrlərinə təsirinin qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi;
- təbii və sənaye obyektlərində palladium(II) ionunun sorbsiyalı-fotometrik təyinat metodikalarının işlənilməsi.

**Elmi yenilik.** İlk dəfə olaraq palladium(II) ionunun analitik praktikasına piroqallolun və xromotrop turşusunun azotörəmələri və onların səthi-aktiv maddələr, hidrofob aminlərlə modifikasiya olunmuş formaları daxil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, səthi-aktiv maddələr (setilpiridin xlorid (SPCl), setilpiridin bromid (SPBr), anion – Na-dodesilsulfat (DDS), və qeyri-ionogen – Triton X114) reagentlərlə davamlı assosiatlar əmələ gətirirlər və nəticədə palladiumun alınmış müxtəlifliqandlı komplekslərinin analitik parametrləri uyğun eyniliqandlı komplekslərə nisbətən yüksəkdir.

Müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olaraq kompleks əmələgəlmənin optimal şəraiti turş mühitə sürüşür və reaksiyalar

yüksək seçiciliklə xarakterizə olunurlar.

Tərkibində xelatəmələgətirici qruplar saxlayan yeni polimer sorbentlər sintez və identifikasiya edilmişdir. Alınmış sorbentlərlə Pd(II) ionun mikro miqdarlarının sorbsiyası sistemətik tədqiq edilmiş və hər bir «element-sorbent» sistemi üçün sorbsiyanın optimal şəraiti və prosesin analitik xarakteristikaları müəyyən edilmişdir: sorbsiya dərəcəsinin maksimum olduğu pH intervalı; optimal kontakt müddəti; sorbentlərin tədqiq olunan metal ionlarına qarşı maksimum sorbsiya tutumu; sorbent fazada əmələ gələn komplekslərin davamlılıq sabitləri; optimal elyuentin seçilməsi və onun verilmə sürəti; konkret obyektlərin analizi zamanı qatılaşdırma dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərin sorbsiya xassələri müqayisə edilərək müəyyən edilmişdir ki, tioasetamid fraqmentlərini saxlayan sorbent ən yüksək sorbsiya tutumuna malikdir və palladiumun qatılaşdırılaraq təyində daha effektivdir.

**Praktik əhəmiyyəti.** Pd(II) ionunun elektrodlarda, dağ suxurlarında, filizlərdə, standart ərintilərdə qatılaşdırılaraq sorbsion-fotometrik analiz metodu ilə təyinat metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. İşlənilmiş metodikaları digər təbii və sənaye obyektlərinə də tətbiq etmək olar və neft emalı zavodlarının axıntı sularından, lay sularından və s. təbii və texnogen sulardan nəcib metal ionlarının ayrılmasında və qatılaşdırılmasında tətbiq oluna bilər.

**İşin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin materialları aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir. Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi konfransın materialları (Bakı 2009), Professor A.Ə. Verdizadənin 95-illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika konfransının materialları (Bakı-2009), Bakı Dövlət Universitetinin 90 və kimya fakültəsinin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş IV Respublika elmi konfransı (Bakı 2009), Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, Bakı Dövlət Universiteti kimya fakültəsi Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika elmi konfransının materialları (Bakı-2010), XIX Международная Чернявская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск 2010), III Международный симпозиум по сорбции и экстракции. Школа молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы» (Владивосток, Россия 2010). Международная научно-техническая конференция устойчивое развитие и охрана окружающей среды (Тбилиси 2010), V Региональная конференция

молодых ученых теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения) (Иваново 2010), Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XV Respublika elmi konfransının materialları (Bakı 2011), «Молодежь и наука: Реальность и будущее» Материалы IV Международной Научно-практической конференции, 2011 (Россия 2011), III Всероссийский симпозиум Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии с международным участием (Краснадар 2011), XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль Россия 2011), Ломоносов-2011–Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (Москва 2011), 25. Ulusal Kimya Kongresi. Uluslararası Katılımlı. Analitik kimya poster sunumları kitabı (Erzurum, 2011), «Наука и просвещение» Материалы III Международной научно-практической конференции (Киев 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), Успехи синтеза и комплексообразования Материалы всероссийской научной конференции (Москва 2011), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V respublika elmi konfransının materialları (Bakı 2011), SHS 2011 “XI International Symposium of Self-Propagating High Temperature Synthesis” (GREECE-2011), VI конференция молодых ученых «теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново 2011), Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012» (Москва 2012), К 95-летию со дня рождения Н.С. Простакова всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва 2012), Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi, Bakı Dövlət Universiteti Kordinasion birləşmələr kimyası V respublika elmi konfransının materialları (Bakı-2012), Материалы XX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013» (Москва 2013) Конференцию "Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства". Nəşr edilmə.

**Nəşrlər:** Dissertasiya işinin materialları 9 məqalə, 22 tezis, 1 patent şəklində nəşr edilmişdir.

**Dissertasiyanın həcmi və quruluşu.** Dissertasiya giriş, I-V fəsil, nəticə və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından (169) ibarət olmaqla 172 kompüter səhifəsindən ibarətdir. Aparılmış tədqiqatların nəticələri 59 şəkil və 47

cədvəldə verilmişdir.

## İŞİN QISA MƏZMUNU REAGENTLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

İşdə piroqallol əsasında sintez edilmiş reaktivlərdən: 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-xlorazobenzol (R<sub>1</sub>), 2,3,4-trihidroksi-3'-nitro-4'-sulfoazobenzol (R<sub>2</sub>), bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo) benzidin (R<sub>3</sub>) və 2-(1-fenil-2,3-dimetilpiroazolon-5-azo-4)naftalin1,8-dihidroksi-3,6-disulfonatium (R<sub>4</sub>), istifadə edilmişdir. Reaktivlərin şərti işarəsi, quruluş formulu, adları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Reagentlərin quruluş formulları və adları

Şərti işarəsi	Formulu	Adı
R <sub>1</sub>		2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-xlorazobenzol
R <sub>2</sub>		2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzol
R <sub>3</sub>		Bis-(2,3,4-trihidroksifenilazo)benzidin
R <sub>4</sub>		2-(1-fenil-2,3-dimetilpiroazolon-5-azo-4)naftalin1,8-dihidroksi 3,6-disulfonatium

**Palladium(II) ionunun reagentlərlə əmələ gətirdiyi binar və üçlü**

**sistemlərin spektrofotometrik tədqiqi.** Təklif olunan 4 reaktivin hər birinin palladium(II) ionu ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələr spektrofotometrik tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Pd(II) ionu təklif olunan reaktivlərlə intensiv rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir.

İşdə tədqiq edilən komplekslərə səthi-aktiv maddələrin (setilpiridin xlorid (SPCl), setilpiridin bromid (SPBr), anion – Na-dodesilsulfat (DDS), və qeyri-ionogen – Triton X114) və hidrofob aminlərin (4-aminoantipirin (4-amin), diantipirilfenilmetan (DAPM), diantipirilortooksifenilmetan (DAOFM) və ditioksamid (Rub), kordiamin (KD)) təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, qeyd edilən birləşmələrin təsirindən palladium(II) ionun R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> reaktivləri ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin udma spektrində və optimal pH-da müəyyən dəyişikliklər baş verir. Belə ki, kompleksəmələgəlmənin optimal pH-ı tuş mühitə doğru sürüşür, optimal pH-da optiki sıxlığın qiyməti artır, maksimum işıqudmasında gipsoxrom və ya batoxrom yerdəyişmə baş verir. Cədvəl 2-də palladium(II) ionun tədqiq olunan binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələrinin spektrofotometrik xarakteristikaları verilmişdir.

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

Kompleks	pH	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\text{MeR}} \times 10^{-4}$	M:R:X	IgK <sub>1</sub>	Ber qan. tab. mkq/ml
PdR <sub>1</sub>	3	425	1,38±0,02	1:2	5,46±0,05	0,21-4,24
PdR <sub>1</sub> -SPCl	3	447	1,63±0,01	1:2:2	9,62±0,08	0,952-9,52
PdR <sub>1</sub> -DDS	1	448	3,5±0,01	1:2:2	6,97±0,03	0,21-5,09
PdR <sub>2</sub>	3	390	1,28±0,02	1:2	4,50±0,04	0,43-5,11
PdR <sub>2</sub> -tritonX114	1	490	2,44±0,01	1:2:2	6,61±0,04	0,21-4,24
PdR <sub>3</sub>	3	328	1,75±0,02	1:1	5,58±0,05	0,21-5,09
PdR <sub>3</sub> - tritonX114	2	373	2,23±0,01	1:1:3	10,42±0,03	0,43-5,09
PdR <sub>3</sub> -DDS	5	364	2,58±0,01	1:2:1	7,13±0,05	0,21-4,24
PdR <sub>3</sub> -DAFM	4	327	2,32±0,01	1:1:1	10,34±0,05	0,21-5,09
PdR <sub>3</sub> -4amin	4	365	2,10±0,01	1:2:1	15,75±0,05	0,21-5,09
PdR <sub>3</sub> -DAOFM	4	364	2,01±0,01	1:1:2	11,75±0,02	0,21-3,39
PdR <sub>3</sub> -SPBr	3	359	1,75±0,02	1:2:1	12,06±0,03	0,21-4,24
PdR <sub>4</sub>	2	497	1,25±0,02	1:1	14,96±0,02	0,42-4,24
PdR <sub>4</sub> -Rub	2	232	2,87±0,01	1:1:2	10,95±0,02	0,42-3,39
PdR <sub>4</sub> -SPCl	0	523	1,13±0,02	1:1:2	5,03±0,02	0,42-4,24
PdR <sub>4</sub> -SPBr	0	519	1,19±0,01	1:1:2	14,66±0,02	0,21-4,24

**Palladium(II) ionunun fotometrik metodla təyini.** Palladium(II) ionunun



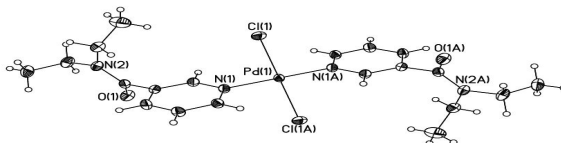
R<sub>1</sub>-R<sub>4</sub> reaktivləri ilə əmələ gətirdikləri binar və müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələr fotometrik metod vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Bütün metodikalarda təcrübi iş plan üzrə aparılmışdır: kompleksmələgəlmənin optimal şəraitində dərəcəli qrafik qurmaqla palladium(II) ionun təyin olunma intervalı tapılmışdır.

İşlənmiş hər bir metodika üçün seçicilik öyrənilmiş və ədəbiyyatda palladium(II) ionun təyini üçün məlum metodikalar ilə müqayisə edilmişdir. Yüksək seçiciliyə malik olan metodikalar palladium(II) ionunun mürəkkəb tərkibli obyektlərdə təyini üçün istifadə edilmişdir. Tədqiq olunan reaktivlərin Pd(II) ionu ilə kompleksmələgəlməsinə kənar ionların təsiri, yəni seçicilik öyrənilmişdir. Alınmış nəticələrin analitik parametrlərinin ədəbiyyatdan məlum olan reagentlərin tətbiqi nəticəsində alınmış nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, bu reaksiyaların həssaslıqları ədəbiyyatdan məlum olan reagentlərin həssaslıqlarına nisbətən aşağı olmasına baxmayaraq, seçicilikləri yüksəkdir.

Müasir dövrdə üzvi və qeyri üzvi birləşmələrin analizi üçün ən dəqiq metodlardan biri rentgen struktur analiz metodudur. Bu məqsədlə tədqiqat zamanı istifadə olunamı reagentlərdən R<sub>1</sub> palladium(II) ionu ilə kordiamin iştirakında monokristal qoyulmuşdur. Monokristallar reagentləri dəfələrlə perekristallaşdırılmasından və sonda spirt məhlulunda bir neçə sutka saxlandıqdan sonra alınmışdır. Kristallar parlaq sarımtıl rəngli iynəvari formadadır Kristalın quruluşu rentgen quruluş analiz metodu ilə öyrənilmiş və kompleks birləşmənin C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pd tərkibi müəyyən edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, kompleksmələgəlmədə reagent iştirak etməmiş, palladium(II) ionu kordiaminlə kompleks birləşmə əmələ gətirmişdir.

Öyrənilən monokristalların bütün kristalloqrafik parametrləri CCDC (Cambridge Crystallographic Data Centre) depolaşdırılmış, deposit nömrələri cədvəl 3.6-da verilmişdir və bu parametrlər deposit nömrələrinə əsasən [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) internet saytının köməyi ilə əldə edilə bilər

Kompleksin molekulyar quruluşu şəkil 1-də verilmişdir.



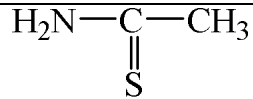
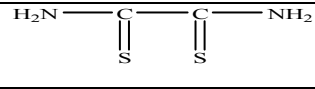
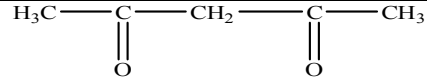
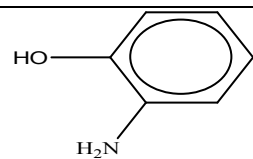
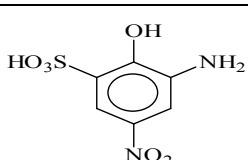
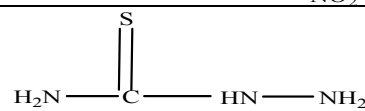
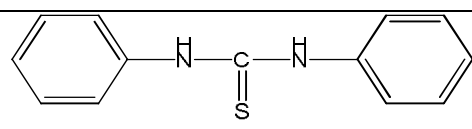
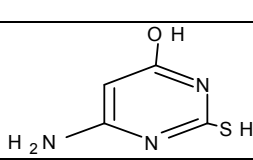
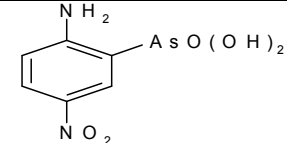
Şəkildən görüldüyü kimi kristallik quruluş diskret birnövəli molekuldan təşkil olunmuşdur. Palladiumun koordinasiya ədədi 4-ə bərabərdir.  $C_{20}H_{28}Cl_2N_4O_2Pd$  kompleksinin quruluşundan görüldüyü kimi palladium(II) atomu və 2Cl atomu ilə əhatə olunmuşdur. Kordiaminin 2 azot atomu və  $PdCl_2$  duzunda olan 2Cl<sup>-</sup> ionları palladium ətrafında bir qədər gərilməmiş romb əmələ gətirir və ekvatorial vəziyyətdə birləşir. N(1)-Pd(1)-N(1) bucağı  $180^{\circ}$ , N(1)-Pd(1)-Cl(1) bucağı  $89.97(5)^{\circ}$ -dir.

### SORBENTLƏRİN SİNTEZİ, İDENTİFİKASIYASI VƏ ONLARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ SABİTLƏRİNİN TƏYİNİ

**Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsaslı sorbentlərin sintezi.** Malein anhidridinin (k. t.) stirolla (k. t.) radikal sopolimerləşməsi benzol məhlulunda, su hamamında ( $75-80^{\circ}C$ ) 140 dəq. ərzində aparılmışdır. İnişiator kimi etanolda yenidən kristallaşdırılmış azobisisobutironitrildən (AİBN) istifadə edilmişdir. Alınmış sopolimer benzolla yuyularaq  $50^{\circ}C$ -də quruducu şəkfdə sabit çəkiyə qədər qurudulmuşdur. Sopolimerin çıxımı 95-97% təşkil edir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, malein anhidridi stirolla 1:1 (mol nisbəti) tərkibli, xətti quruluşlu növbəli sopolimer əmələ gətirir. Alınmış sopolimerin üzərinə formaldehid və müvafiq aminin (cədvəl 3) hesablanmış miqdarı əlavə edilir. Reaksiya qum hamamında, fasiləsiz qarışdırılmaqla aparılır. Reaksiya sulu mühitdə aparıldığından sopolimerin tərkibində olan anhidrid qrupları hidrolizə uğrayır.

Cədvəl 3. Sorbent zvenolarına daxil edilmiş fraqmentlər

Şərti işarə	Fraqment	Reaksiyanın aparılma müddəti, saat
M <sub>1</sub>	$H_2N - C - NH_2$ $  $ $S$	5-6

M <sub>2</sub>		6-8
M <sub>3</sub>		8-9
M <sub>4</sub>		7-8
M <sub>5</sub>		8-9
M <sub>6</sub>		5-6
M <sub>7</sub>		1.5-2
M <sub>8</sub>		4-5
M <sub>9</sub>		4-5
M <sub>10</sub>		5-6

Sistemdə formaldehid və aminin qarşılıqlı təsirindən davamsız karbonilamin alınır. Alınmış karbonilamin makromolekullarda olan karboksil qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə olur və götürülmüş amin fraqmenti makromolekula daxil olur.

Sorbentlərin identifikasiyası İQ-spektroskopiya metodu ilə aparılmışdır.

**Sorbentlərin kalium ionuna görə tam statik sorbsiya tutumunun təyini.** Xelatəmələgətirici sorbentlər adətən tərkibində metallarla xelat tsiklləri əmələ gətirən qruplarla yanaşı digər ionogen qruplar saxlayır. Buna görə də sorbentin tam statik sorbsiya tutumu və sorbsiya qabiliyyətli funksional qrupların miqdarından asılıdır. Polimer sorbentin sorbsiya xassəsi polimerin vahid kütləsinə (və ya həcminə) düşən funksional qrupların miqdarı ilə təyin olunur. Həmçinin, sorbsiya prosesinin selektivliyinə funksional qrupların turşu-əsas xassələri müəyyən dərəcədə təsir edir. Cədvəl 4-də sorbentlərin  $K^+$  ionuna görə tam statik sorbsiya tutumları verilmişdir.

Cədvəl 4. Sorbentlərin  $K^+$  ionuna görə tam statik sorbsiya tutumları

Sorbent	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$	$M_5$	$M_6$	$M_7$	$M_8$	$M_9$	$M_{10}$
$TSST_{K^+}$ , mmol/q	4,4	5,87	4,8	6,8	5,46	4,0	6,7	7,1	7,8	3,8

**Sorbentlərin potensiomətrik titrlənməsi və ionlaşma sabitlərinin təyini.**

Sorbentlərin potensiomətrik titrlənməsi ayrı-ayrı çəkilmə metodu ilə aparılmışdır. Məlumdur ki, ion qüvvəsinin aşağı qiymətlərində polimer matrisada olan funksional aktiv qrupların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində titrləmə əyrisində sıçrayış sahəsi qeyri-dəqiq olur və ya ümumiyyətlə olmur. Buna görə də sorbentlərin potensiomətrik titrlənməsi indefferent elektrolit – KCl məhlulu fonunda ion qüvvəsinin sabit  $\mu = 1$  mol/l qiymətində aparılmışdır.

Təcrübi nəticələr əsasında pH - titrantın həcmi ( $V_{KOH}$ , ml) koordinatlarında inteqral titrləmə əyrisi, ekvivalent nöqtəsini daha dəqiq təyin etmək üçün  $\Delta pH / \Delta V_{KOH} - V_{KOH}$  koordinatlarında diferensial titrləmə əyrisi qurulmuşdur. Diferensial titrləmə əyrisindən istifadə etməklə sorbent fazada olan müxtəlif növ ionogen qrupların tam ionlaşması üçün lazım olan qələvinin miqdarı hesablanmışdır. Hər bir ionogen qrupun tam titrlənməsinə sərf olunan qələvinin miqdarını bildikdən sonra ayrı-ayrı qruplar üçün ionlaşma dərəcəsinin ( $\alpha$ ) qiyməti titrləməyə sərf olunan qələvinin miqdarının sorbentin götürülmüş kütləsində olan funksional qrupun ümumi miqdarına olan nisbəti kimi hesablanmışdır.  $\alpha$ -nın hesablanmış qiymətindən və onlara uyğun gələn pH-ın qiymətindən istifadə etməklə  $pH = f(\lg \alpha / (1 - \alpha))$  koordinatlarında qrafiki asılılıq qurmaqla ionogen qrupların ionlaşma sabitlərinin qiyməti qrafiki təyin edilmişdir. Təcrübə göstərir ki, sorbentlərin ionlaşma sabitlərinin qiymətləri (cədvəl 5) bir-birindən ciddi fərqlənmir. Bu polimer sorbentlərin tərkibində olan və pK ilə xarakterizə

olunan ionogen qrupların eyni təbiətli olduğunu göstərir.

Cədvəl 5. Sorbentlərin ionlaşma sabitlərinin qiymətləri

Sorbent	$pK_{1(\text{graf.})}$	Titrlənən qrup	$pK_{2(\text{graf.})}$	Titrlənən qrup
M <sub>1</sub>	3,10	– COOH	7,70	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>2</sub>	3,44	– COOH	8,06	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>3</sub>	3,87	– COOH	8,31	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>4</sub>	3,60	– COOH	8,07	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>5</sub>	3,73	– COOH	8,14	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>6</sub>	3,24	– COOH	7,91	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>7</sub>	3,88	– COOH	8,25	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>8</sub>	4,10	– COOH	7,41	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>9</sub>	3,76	– COOH	6,30	– $\overset{+}{N} H_2$
M <sub>10</sub>	4,35	– COOH	7,10	– $\overset{+}{N} H_2$

Biz hesab edirik ki, sorbentlərin eyni bir qrupu xarakterizə edən ionlaşma sabitlərinin müəyyən qədər fərqlənməsi makromolekula daxil edilmiş fraqmentlərin yaratdığı induktiv effektlərin müxtəlif olması ilə əlaqədardır.

## **POLİMER SORBENTLƏRİN PALLADIUM(II) İONU İLƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN MÜXTƏLİF FİZİKİ-KİMYƏVİ ANALİZ METODLARI İLƏ TƏDQIQI**

Malein anhidridi-stirol sopolimerinin kimyəvi modifikasiyasından alınmış sorbentlərin palladium(II) ionu ilə kompleksəmələgətirməsi potensiomətrik titrləmə, termoqravimətrik analiz və İQ-spektroskopiya metodları ilə tədqiq edilmişdir.

Məlumdur ki, sorbent fazada əmələ gələn komplekslərin davamlılıq sabitlərinin qiymətinə əsasən sorbentlərin metal ionlarına qarşı seçiciliyi haqqında əvvəlcədən müəyyən mülahizə yürütmək mümkündür.

Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin selektivliyi sorbent fazada əmələ gələn komplekslərin davamlılıqlarındakı fərqdə əks olunur. Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin analitik tətbiqi əksər hallarda bu fərqi əsaslanır. Xelatəmələgətirici polimer sorbentlərin müxtəlif metal ionlarına (Me<sub>1</sub>, Me<sub>2</sub>) qarşı selektivliyi sorbent fazada əmələ gələn

komplekslərin davamlılıq sabitlərinin nisbəti ilə ifadə olunur:

$$S = \frac{K_{\text{dav., Me}_1}}{K_{\text{dav., Me}_2}} \quad \text{və ya} \quad \lg S = \lg K_{\text{dav., Me}_1} - \lg K_{\text{dav., Me}_2}$$

Potensiometrik titrləmə metodu ilə alınmış sorbentlərin palladium(II) ionu ilə sorbent fazada əmələ gətirdikləri kompleks birləşmələrin davamlılıq sabitlərini təyin etmək üçün Byerrum metodu tətbiq edilmişdir. Əmələgəlmə funksiyası ilə liqandın tarazlıq qatılığının antiloqarifmi asılılığından pilləli kompleksəmələgəlmənin tarazlıq sabitləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, palladium(II) ionun xelat komplekslərin davamlılıqları aşağıdakı sıra üzrə dəyişir.

$$M_2 > M_1 > M_8 > M_7 > M_9 > M_5 > M_4 > M_3 > M_{10} > M_6$$

Beləliklə, davamlılıq sabitlərinin təcrübi qiymətlərinə əsasən sorbentlərdən  $M_1$ ,  $M_2$ -in Pd(II) ionuna qarşı daha seçici olacağını əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq olar.

Sorbentlərin ionlaşma sabitlərinin qiyməti ilə sorbent fazada əmələ gələn komplekslərin davamlılıq sabitləri arasında qrafiki asılılıq qurulmuşdur. Təcrübə göstərir ki,  $\lg \beta_2 = f(pK_1)$  və  $\lg \beta_2 = f(pK_2)$  asılılıqları monotondur və ümumiyyətlə sorbentlərin turşuluq xassəsi artdıqca polixelatların davamlılığı azalır.

Sorbentlərin və onların metallarla əmələ gətirdiyi polixelatların temperatura qarşı davamlılığı termogravimetrik analiz metodu ilə öyrənilmişdir. Sorbentlərin termogrammasından məlum olur ki, əvvəlcə endotermik effektlə müşahidə olunan suyun ayrılması, nisbətən yuxarı temperaturalarda zəif ekzotermik effektlə müşahidə olunan makromolekulların destruksiyası və destruksiya olunmuş hissələrin oksidləşməsi (və ya yanması) baş verir.

Praktiki məqsədlər üçün sorbentlərin temperatura qarşı davamlılığı 10, 20 və 50% parçalanma temperaturlarına ( $T_{10}$ ,  $T_{20}$ ,  $T_{50}$ ) görə xarakterizə edilir (cədvəl 6).

Cədvəl 6. Sorbentlərin temperatura qarşı davamlılığı

Sorbent	Parçalanma temperaturu, °C		
	$T_{10}$	$T_{20}$	$T_{50}$
$M_1$	70	90	380
$M_2$	75	110	360
$M_3$	70	100	350
$M_4$	80	105	355

M <sub>5</sub>	60	90	340
M <sub>6</sub>	90	120	340
M <sub>7</sub>	85	100	280
M <sub>8</sub>	60	95	335
M <sub>9</sub>	80	120	290
M <sub>10</sub>	60	95	350

Polixelatların termolizi göstərir ki, onlar uyğun sorbentlə müqayisədə daha davamlıdır. Bu sorbent fazada davamlı xelat komplekslərin alınması ilə izah oluna bilər.

Cədvəl 6-dan göründüyü kimi malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərin 100-120 °C-dən yuxarı temperaturalarda tətbiqi məqsədə uyğun deyil.

Alınmış sorbentlərin və polixelatların İQ-spektrləri çəkilmişdir. Sorbentin və sorbent fazada əmələ gələn komplekslərin İQ-spektrlərinin müqayisəsi göstərir ki, kompleksəmələgəlmə zamanı sorbent zvenolarında olan qrupların rəqsi tezliklərində sürüşmələr müşahidə olunur. Bu həmin qrupların metallarla kompleksəmələgəlmə reaksiyalarında iştirakını təsdiq edir.

## **SORBENTLƏRLƏ Pd(II) İONUNUN SORBSİYA VƏ DESORBSİYA TARAZLIĞININ TƏDQIQI**

Sorbentlərin Pd(II) ionunun müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində qatılaştırılması və təyində tətbiqi məqsədlə göstərilən metal ionlarının alınmış yeni sorbentlərlə sorbsiya və desorbsiya tarazlığı tədqiq edilərək optimal şərait müəyyən edilmişdir.

**Palladium(II) ionunun sorbsiya prosesinə mühitin turşuluğunun təsiri.** Metal ionlarının sorbentlərlə kompleksəmələgətirmə reaksiyasının tarazlığına təsir edən mühüm amillərdən biri maye fazada hidrogen ionlarının qatılığıdır. Bu onunla şərtlənir 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 miqdar nisbəti dəyişir. Həmçinin, pH-ın qiymətindən asılı olaraq metal ionlarının məhlulda vəziyyəti müxtəlif olur. Beləliklə, hər bir konkret halda metal ionunun sorbent tərəfindən sorbsiyası maye fazanın pH-nın qiymətinin müəyyən intervalında maksimumdan keçir.

Pd(II) ionunun optimal sorbsiya pH-nın qiyməti (pH<sub>opt.</sub>) təcrübi üsulla sorbsiya dərəcəsi (R, %) ilə hidrogen ionunun qatılığı (pH 0-10) arasında

qurulmuş qrafiki asılılıqdan təyin edilmişdir (cədvəl 7).

Cədvəl 7. Statik sorbsiya təcrübələrinin əsas göstəriciləri (d=14 mm)

Sorbent	ST, mq/q	Sorb. Dərəcə. %	pH <sub>opt.</sub>	μ*, mol/l	Zaman, saat	lgβ <sub>2</sub>
M <sub>1</sub>	522	97	6	0,8	2,5	27,63± 0,04
M <sub>2</sub>	622	98	4	1,0	3,0	22,87± 0,04
M <sub>3</sub>	321	92,3	5	0,8	3,0	14,68± 0,05
M <sub>4</sub>	392	90,6	4	1,0	2,0	18,37±0,04
M <sub>5</sub>	413	95	5	0,8	3,0	18,43±0,06
M <sub>6</sub>	288	95	5	1,0	3,0	11,71±0,06
M <sub>7</sub>	455	96	4	1,0	3,0	21,88±0,03
M <sub>8</sub>	502	96	5	0,8	3,0	22,57±0,03
M <sub>9</sub>	428	95	4	0,8	2,5	20,01±0, 03
M <sub>10</sub>	317	90	4	0,6	2,0	12,01±0,06

\*-ион гцввясинин сорбсией дярятясинин ыиди азалмасына сябяб олан гиймяти

Sorbentlərlə Pd(II) ionunun sorbsiyasına mühitin pH-nın təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, tədqiq olunan heterogen sistemdə turş mühitdən zəif turş və neytral mühitə doğru Pd(II) ionlarının paylanma əmsalının qiyməti artır. Ehtimal ki, maye fazanın pH-nın aşağı qiymətlərində (pH 0-3) paylanma əmsalının qiymətinin kiçik olması makromolekullarda olan funksional qrupların protonlaşmış formada olması və polimer sorbentin şişmə dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədardır. Maye fazanın pH-nın qiyməti artdıqca tərkibində turş xassəli qruplar saxlayan polimer sorbentlərin şişmə dərəcəsi artır və nəticədə sorbentin 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 mövcud olur. Məhlulun pH-nın daha yuxarı qiymətlərində bu formanın əmələ gəlməsi ilə nəticələnən hidroliz prosesləri sürətlənir və Pd(II) ionlarının sorbsiya dərəcəsi tədricən azalır.

Pd(II) ionlarının sorbentin hansı forması ilə daha yaxşı sorbsiya olunduğunu müəyyən etmək üçün məlum tənliklərdən istifadə etməklə sorbentlərin ionlaşma sabitlərinin qiymətinə əsasən onların molekulyar və ion formalarının mol hissələri hesablanmış və pH-dan asılı olaraq paylanma



diqramı qurulmuşdur. Tədqiq edilən metal ionlarının optimal sorbsiya pH-ın 4-6 intervalında olması sorbsiyanın əsasən ionlaşmış forma ( $HR^-$ ,  $R^{2-}$ ) ilə getdiyini göstərir.

**Sorbentlərin ayrı-ayrı elementlərə görə sorbsiya tutumlarının təyini.** Sorbentin sorbsiya tutumu (ST) sorbentin verilmiş kütləsi ilə optimal şəraitdə müəyyən həcmli model məhluldan metal ionunun maksimum sorbsiya oluna bilən miqdarını xarakterizə edir.

Hər bir “element-sorbent” sistemi üçün sorbsiya tutumu təcrübi yolla təyin edilmişdir. Bunun üçün optimal şəraitdə sorbsiya təcrübəsi qoyulmuş və aşağıdakı ifadə ilə sorbentin sorbsiya tutumu hesablanmışdır:

$$ST = \frac{c_o - c_{tar.}}{V_{m.f.} \cdot m_{sorb.}}; \quad (\text{mmol/q}) \quad \text{və ya} \quad ST = \frac{m_{ud.}}{m_{sorb.}} \cdot 1000; \quad (\text{mq/q})$$

burada,  $c_o$  və  $c_{tar.}$ -uyğun olaraq metalın maye fazada başlanğıc və tarazlıq qatılığı (M);  $V_{m.f.}$ -maye fazanın həcmi (l);  $m_{sorb.}$ -götürülmüş sorbentin kütləsi (q);  $m_{ud.}$ -sorbentin tərkibinə keçmiş metal ionunun kütləsidir (mq).

**Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı.** Statik şəraitdə optimal pH mühitində, ion qüvvəsinin sabit qiymətində sorbsiya təcrübəsi qoyulmuş və müxtəlif zaman fasilələrində maye fazadan alikvot hissə götürülərək məhlulda metal ionunun qatılığı təyin edilmişdir. Təcrübə göstərir ki, malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərlə sorbsiya tarazlığı 2-3 saat ərzində yaranır (cədvəl 7).

**Sorbsiya prosesinə məhlulun ion qüvvəsinin təsiri.** Məhlulun ion qüvvəsinin qiyməti artdıqca tədqiq olunan metal ionunun sorbsiya dərəcəsi azalır. Yəqin ki, bu makromolekullarda olan ionogen qrupların və tədqiq olunan metal ionunun ion əhatəsinin artması nəticəsində (ekranlaşma effekti) kompleksəmələgəlmənin (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 qoyulmuşdur. Tarazlıq halında palladium(II) ionunun qatılığı fotometrik sorbsion analiz metodu ilə müəyyən edilmişdir (dərəcəli qrafikə əsasən). Müəyyən edilmişdir ki, ayrı-ayrı sistemlər üçün maye fazada ion qüvvəsinin qiymətinin 0,6-1,2 mol/l qiymətinə qədər artması sorbsiya dərəcəsinin ciddi azalmasına səbəb olmur (cədvəl 7).

**«Sorbent-maye faza» sistemində elementlərin paylanma əmsalının təyini.** Sorbentləri müqayisə etmək üçün sorbsiya prosesinin paylanma əmsalı ən əlverişli xarakteristikadır. Belə ki, paylanma əmsalının yüksək

qiymətlərində elementlərin praktiki olaraq tam ayrılması mümkündür. Məhlulun həcmi və sorbentin kütləsini dəyişməklə elementlərin ayrılma dərəcəsinə hesablayarkən paylanma əmsalının qiymətini nəzərə almaq lazımdır. Hər bir konkret sorbsion sistemdə paylanma əmsalının qiyməti sorbsiya izotermindən tapılır. Sorbsiya izotermi optimal sorbsiya şəraitində sorbsiya olunan ionun sorbent fazadakı miqdarının (mq/q) tarazlıq halında 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 yaradılır, heterogen sistemdə optimal sorbsiya mühiti yaradılır və tam sorbsiya tarazlığı yaranana qədər gözlənilir. Sonra hər bir təcrübədə maye fazada (elyuatda) metal ionunun qatılığı (mq/l) uyğun metodla təyin edilir. Desorbsiyadan sonra isə filtratda metal ionunun qatılığı (mq/q) təyin edilərək, *c-a* koordinatlarında qrafiki asılılıq qurulur. Burada, *c*-metal ionunun məhlulda tarazlıq qatılığı, mq/l; *a*-sorbent fazada elementin miqdarıdır, mq/q.

Cədvəl 7-dən göründüyü kimi malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərin tədqiq edilən metal ionlarına qarşı maksimal sorbsiya qabiliyyəti maye fazanın pH-nın 4-6 intervalında müşahidə olunur. Göstərilən pH intervalında alınmış sorbentlər əsasən ionlaşmış formada olduğundan sorbentlərin ionlaşmış formada daha yaxşı sorbsiya qabiliyyətli olduğunu göstərir.

Eyni bir polimer matrisaya müxtəlif funksional analitik qrupların daxil edilməsi ilə alınmış sorbentlərin maksimum sorbsiya tutumlarının qiyməti ilə polixelatların davamlılıq sabitləri arasında  $\lg\beta_2=f(ST)$  korrelyasiyası mövcuddur (cədvəl 8). Belə ki, polixelatın davamlılıq sabitinin qiyməti artdıqca uyğun olaraq sorbentin maksimum sorbsiya tutumu da artır.

Cədvəl 8. Polixelatların davamlılıq sabitləri və sorbentlərin maksimum sorbsiya tutumlarının müqayisəsi

Sorbent	M <sub>2</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>8</sub>	M <sub>7</sub>	M <sub>9</sub>	M <sub>5</sub>	M <sub>4</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>10</sub>	M <sub>6</sub>
$\lg\beta_2$	27,87	22,63	22,57	21,88	20,01	18,43	18,37	14,68	12,01	11,71
ST, mq/q	622	522	502	455	428	413	392	321	317	288

Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərlə sorbsiya tarazlığı tez yaranır. Bu malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında alınmış sorbentlərin yaxşı kinetik xassələrə malik olduğunu göstərir.

Tədqiq olunan bütün sistemlərdə məhlulun ion qüvvəsinin qiymətinin 0,6-1,0 mol/l-ə qədər artması sorbsiya prosesinə ciddi təsir etmir. İon qüvvəsinin qiymətinin sonrakı artımı sorbsiya dərəcəsinin tədricən azalmasına səbəb olur.

Metal ionunun qatılığı artdıqca sorbentlərin sorbsiya tutumu artır və metal ionunun qatılığının müəyyən qiymətindən sonra sorbentin sorbsiya tutumu dəyişmir. Bu makromolekullarda olan reaksiya qabiliyyətli funksional qrupların metal ionları ilə tam tutulması ilə əlaqədardır.

**Udulmuş metal ionlarının polimer sorbentlərdən desorbsiyasının öyrənilməsi.** Əvvəlcə eyni qatılıqlı müxtəlif turşuların ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) desorbsiya prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, bütün hallarda  $\text{HClO}_4$ -ün desorbsiya etmək qabiliyyəti daha yüksəkdir ( $\text{M}_4$  istisnadır, onu ən yaxşı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  desorbsiya edir).

Tutum və forması eyni olan müxtəlif qablara tərkibində eyni miqdarda metal ionu olan bərabər kütləli sorbent nümunələri əlavə edilir. Maye fazanın həcmi və turşuların qatılıqlarını dəyişməklə desorbsiya təcrübələri qoyulmuşdur. Metal ionunun götürülmüş turşunun hansı həcm və qatılığında maksimum desorbsiya olunduğu müəyyən edilmişdir (5-10 ml, 1-2 M  $\text{HClO}_4$ ).

Palladium(II) ionunun sorbentlərlə statik şəraitdə sorbsiya və desorbsiya tarazlıqlarının optimal şəraiti müəyyən edildikdən sonra tədqiq edilən metal ionlarının sorbsiya və desorbsiya tarazlıqları dinamik şəraitdə tədqiq edilmişdir. Dinamik şəraitdə Pd(II) ionunun alınmış sorbentlərlə sorbsiya və desorbsiya tarazlığına elyuentin qatılığının, nümunənin və elyuentin verilmə sürətinin, nümunənin həcmi, matrisa komponentlərinin təsiri öyrənilərək qatılaşdırmanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir. Pd(II) ionunun standart maqmatik dağ suxurunda (MO-3), bismut-polimetal filizində, nikelli anodda, nikel tozunda fotometrik (cədvəl 9) və qatılaşdırılaraq sorbsion-fotometrik (cədvəl 10) analiz metodu ilə yeni effektiv təyini metodikaları işlənilib hazırlanmışdır. Təyinatın nəticələri pasport göstəriciləri ilə və əlavə etmə metodu ilə yoxlanılmışdır.

Cədvəl 9. Pd(II) ionlarının müxtəlif obyektlərdə fotometrik təyininin nəticələri

Standart nümunələr	Obyektlər	Pasporta görə, Pd %		Fotometrik metodla tapılıb, Pd%	
		mkq/l	%	mkq/l	%
MO-3	Standart maqmatik dağ suxuru	5	$5 \cdot 10^{-6}$	1,24	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Nikelli anod № 616-75	elektrod Filiz	1,26	0,08	1,24	0,079
		Daxil edilmişdir, 5 mkq/l Pd(II)		Fotometrik metodla tapılıb,	

			5,2±0,2 mkq/l Pd(II)
--	--	--	----------------------

Cədvəl 10. Pd(II) ionlarının müxtəlif obyektlərdə qatılma dərəcələri

Sorbent	Nümunə	Daxil edilmişdir, mkq/l	Tapılmışdır $\bar{x} \pm \frac{t_{pS}}{\sqrt{n}}$ , mkq/l
M <sub>3</sub>	Bismut-polimetal filizi	-	5,2±0,2
		10,00	15,1±0,3
		15,00	20,1±0,4
		20,00	25,2±0,4
Standart nümunə	Obyektlər	Pd(II) pasport göstəricisi mq/l	Pd(II) tapılmışdır, mq/l
MO-3	maqmatik dağ suxurunda	0,05	0,047±0,001
2	Nikelli anodda	0,032	0,030±0,001
3	Nikel tozunda	0,071	0,0705±0,001

## NƏTİCƏLƏR

- Palladiumun (II) sorbsion-fotometrik təyini üçün piroqallolun və xromotrop turşusu əsasında sintez olunmuş azotөрәмələr və malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında yeni xelatəmәlәgәtirici polimer sorbentlərdən istifadə edilmişdir. İstifadə edilən reagentlərin və sorbentlərin tərkibi, quruluşu və təmizliyi müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə müəyyən edilmişdir.
- Palladiumun (II) tədqiq edilən binar və qarışıqlıqandlı kompleks birləşmələri fiziki-kimyəvi analiz metodları vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Spektrofotometrik metod vasitəsilə komplekslərin spektrofotometrik xarakteristikaları ( $pH_{opt}$ ,  $\lambda_{opt}$ , molyar işıqudma əmsalı, komplekslərin tərkibi, Ber qanununa tabeçilik intervalı, davamlılıq sabiti) müəyyən edilmişdir. Xelatəmәlәgәtirici sorbentlərlә palladiumun (II) ionunun optimal sorbsiya və desorbsiya şəraitləri müəyyən edilmişdir.
- Palladiumun(II) tədqiq edilən reagentlər ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrә hidrofob aminlərin və səthi-aktiv maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, üçüncü komponentin təsirindən kompleks birləşmələrin analitik parametrləri artır.
- Palladiumun (II) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-xlorazobenzol ilə kardiamin iştirakında monokristalı sintez edilmişdir. Sintez edilmiş kompleks birləşmənin  $C_{20}H_{28}Cl_2N_4O_2Pd$  quruluşu rentgen quruluş

analiz metodu ilə öyrənilmişdir.

5. Kompleksəmələgəlmə reaksiyalarına kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmişdir. Tədqiq olunan kompleks birləşmələr həssaslıq və seçiciliyinə görə müqayisə edilərək müəyyən edilmişdir ki, qarışıqlıqandlı komplekslərin seçiciliyi binar komplekslərə nisbətən daha yüksəkdir.
6. Sorbentlərin və palladium (II) ionunun əmələ gətirdiyi polixelatların temperatura qarşı davamlılığı termoqravimetrik analiz metodu ilə tədqiq edilmişdir. Potensiometrik titrləmə metodu ilə sorbentlərin bir sıra ağır metal ionları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmiş və sorbentlərin palladium ionlarının sorbsiyasında effektivliyi proqnozlaşdırılmışdır.
7. Palladium (II) ionunun mikromiqdarlarının standart maqmatik dağ suxurunda (MO-3), bismut əsaslı ərintidə, nikelli anodda, nikel tozunda fotometrik və sorbsion-fotometrik təyini metodikaları işlənmişdir. Təyinat metodikası sadədir, yaxşı təkrarlılıqla xarakterizə olunur, real obyektlərin analizi zamanı nəticələrin düzgünlüyünü təmin edir (bu əlavə etmə metodu ilə təsdiq edilmişdir).

### **Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı işlərdə nəşr edilmişdir.**

1. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Həmidov S.Z., Çıraqov F.M. Ditiokarbamid fraqmentli polimer sorbentlə Pd(II) ionunun sorbsiyasının tədqiqi // Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi konfransın materialları, 2009, Bakı. s. 296-297
2. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Çıraqov F.M. Palladium(II) ionunun yeni sintez olunmuş reaktiv və sorbentlə sorbsion-fotometrik tədqiqi // Professor A.Ə. Verdizadənin 95-illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika konfransının materialları, 2009, Bakı. s. 111-112
3. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Çıraqov F.M. Palladiumun(II) 2, 2', 3, 4 tetrahidroksi-3'-sulfo-5'xlorazobenzolla üçüncü komponentin iştirakında spektrofotometrik tədqiqi // Bakı Dövlət Universitetinin 90 və kimya fakültəsinin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş IV Respublika elmi konfransı, 2009, Bakı. s. 31
4. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Həmidov S.Z., Çıraqov F.M. Kimyəvi modifikasiya olunmuş sintetik sorbentlə Pd(II) ionunun sorbsiyasının

öyrənilməsi // Bakı Dövlət Universiteti kimya fakültəsi Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 87-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV respublika elmi konfransının materialları, 2010, Bakı. s. 6-7

5. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с использованием химических модифицированных синтетических сорбентов с функциональными группами // XIX Международная Чернявская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Сборник тезисов докладов. Часть 1, 2010 года, Новосибирск, 2010, с.231
6. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Сорбционно концентрирование ионов палладия(II) на химически модифицированном синтетическом сорбенте // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции. Школа молодых ученых «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы» Материалы, 2010 г. Владивосток, Россия с. 26-30
7. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Определение палладия в полиметаллической руде с полимерными сорбентами // Международная научно-техническая конференция устойчивое развитие и охрана окружающей среды. Труды Тбилиси-2010, с.305-307
8. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Фотометрическое определение палладия в почве // V Региональная конференция молодых ученых теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения) Тезисы докладов, 2010 г. Иваново. с. 46
9. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Həmidov S.Z., Çıraqov F.M. Kimyəvi modifikasiya olunmuş sintetik sorbentlə Pd(II) ionun sorbsiyasının öyrənilməsi // Azərbaycan kimya jurnalı, 2010, № 3. s. 30-33
10. Aliyeva R.A., Chiragov F.M., Hamidov S.Z., Abilova U.M. Pre-concentration of palladium(II) by chelateforming sorbent and its photometric determination with 2,2',3,4-tetrahydro-3'-sulpho-5'-chlorazobenzol // Kafkas Üniv. Fen Bil. Enst. Derg (Kafkas Univ.J.Sci.) Cilt: 3 Sayı: 2, Aralık 2010 (Volume: 3 Number: 2 December 2010) s. 45-52
11. Əbilova Ü.M. Tiokarbamid fraqmentli sorbentlə palladium(II) ionunun sorbsion-fotometrik tədqiqi // Doktorantların və gənc tədqiqatçıların XV Respublika elmi konfransının materialları I, Bakı 2011, s. 37-38

12. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Предварительное концентрирование палладия на хелатообразующем сорбенте с последующим фотометрическим определением // Bakı Universitetinin xəbərləri, təbiət elmləri seriyası, №1., 2011, s. 48-52
13. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия в висмутополиметаллической руде // Аналитика и контроль 2011. Т. 15. № 4, с. 457-462
14. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Концентрирование палладия(II) полимерными сорбентами и фотометрическое определение с 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом // «Молодежь и наука: Реальность и будущее» Материалы IV Международной Научно-практической конференции, 2011 г. Том IV. Естественные и прикладные науки с. 180-182
15. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо)-бензидин как реагент для фотометрического определения палладия(II) // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и II Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», тезисы докладов, 2011 г. Суздаль Россия, с. 268
16. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с использованием химических модифицированных синтетических сорбентов с функциональными группами // III Всероссийский симпозиум Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии с международным участием–материалы III Всероссийский симпозиума Краснодар 2011
17. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Исследование сорбционного равновесия иона палладия(II) с хелатообразующим сорбентом, содержащим тиоацетамидный фрагмент // Ломоносов-2011–Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, с. 4
18. Aliyeva R.A., Chiragov F.M., Hamidov S.Z., Abilova U.M. Sorbtion-photometric determination of palladium(II) // 25.Ulusal Kimya Kongresi. Uluslararası Katılımlı. Analitik kimya poster sunumları kitabı, 2011 on p. 165
19. Абилова У.М. Исследование сорбционного равновесия иона пал-

- палладия(II) с хелатообразующим сорбентом, содержащим дифениль-тиомочевинный фрагмент // «Наука и просвещение» Материалы III Международной научно-практической конференции (15 июля 2011 г.). Сборник научных трудов. Киев 2011, с. 17-20
20. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Хелатообразующий сорбент для концентрирование палладия(II) // XIX МЕНДЕЛЕЕВСКИЙ СЪЕЗД ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. Тезисы докладов В четырех томах ТОМ 4, с. 449
  21. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия(II) 2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5' – нитроазобензолом в присутствии тритон X-114 // Успехи синтеза и комплексообразования Материалы всероссийской научной конференции (с международным участием), 2011 г. Москва Российский университет дружбы народов 2011, с. 270
  22. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Həmidov S.Z., Çıraqov F.M. Pd(II) ionunun müxtəlif sorbentlərlə sorbsiyasının tədqiqi // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların V respublika elmi konfransının materialları. Bakı 2011, səh. 61
  23. Aliyeva R.A., Abilova U.M., Chiragov F.M. Preparation of xelat adsorbent contains arsenate group and study of adsorbtion of this adsorbent with Pd(II) ion // SHS 2011 “XI International Symposium of Self-Propagating High Temperature Synthesis” Book of abstracts, EDEN Beach Resort Hotel, Anavyssos, Attica, 2011, GREECE, on p. 235-237
  24. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Исследование разнолигандных комплексов палладия(II) с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином // VI конференция молодых ученых «теоретическая и Экспериментальная химия Жидкофазных систем» тезисы докладов, 2011 г. Иваново, с. 165
  25. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Изучение новых цветных реакций палладия(II) // Материалы XIX Молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» СЕКЦИЯ ХИМИЯ, Москва 2012
  26. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия(II) в магматическом горном породе // к 95-летию со дня рождения Н.С. Простакова Всероссийская научная конференция (с международным участием) «успехи синтеза и



- комплексообразования», Часть 2 тезисы докладов. Москва, Российский университет дружбы народов 2012, с. 68
27. Əliyeva R.Ə., Əbilova Ü.M., Həmidov S.Z., Çıraqov Difeniltiokarbamid fraqmentli xelatəmələgətirici sorbentlə palladium(II) ionunun qatılaşdırılaraq təyini // Kimya problemləri jurnalı №1, 2012, səh. 76-83
  28. Магеррамов А.М., Алиева Р.А., Чырагов Ф.М., Абилова У.М., Аскеров Р.К. Кристаллическая структура комплекса Pd(II) с кордиамином. // Bakı Dövlət Universiteti Kordinasion birləşmələr kimyası V respublika elmi konfransının materialları. Bakı-2012, səh. 88-89
  29. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия(II) в анодном никеле, и никелевом порошке // Ломоносов 2013 -Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2013 с.4
  30. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Предварительное концентрирование палладия с хелатообразующим сорбентом, и определение в магматическом горном породе // Конференцию "Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства". 2013, Краснодар, с.436-442
  31. Алиева Р.А., У.М. Абилова, С.З. Гамидов, Чырагов Ф.М. Сорбционно-фотометрическое определения палладия в полиметаллической руде // Qafqaz Universiteti "kimya və biologiya" jurnalı 2013, №2, səh. 132-138

**УЛЬВИЯ МУРШУД КЫЗЫ АБИЛОВА**

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И СОРБЦИОННОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II)**

**РЕЗЮМЕ**

На основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом синтезированы десять хелатообразующих сорбентов содержащих фрагменты 2-амино-4-нитро-6-сульфофенола-1; тиосемикарбазид; 4-нитроанилин-2-арсоновой кислоты; о-аминофенола; ацетилацетон; дитиокарбамид, тиоацетамид; 4-амино-2-тиоурацила; дифенил тиокарбамида; тиокарбамида. Методом ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования определены состав, строение и физико-химические характеристики сорбентов. Получено монокристалл палладия(II) с кордиамином и изучено кристаллическая и молекулярная структура рентгеноструктурном методом. Термогравиметрическим методом анализа исследована термоустойчивость сорбентов и их полихелатов с ионами Pd(II) образующихся в фазе сорбента. Установлено, что сорбенты на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом обладают лучшими кинетическими свойствами. Определены оптимальные условия десорбции поглощенных ионов палладия из полимерных сорбентов. Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов ионов палладия с полученными сорбентами и прогнозирована эффективность сорбентов для сорбции ионов благородных металлов. Разработаны методики эффективного сорбционно-фотометрического определения микроколичеств ионов Pd(II) в электроде, горные породе, стандартные образце, руде. Правильность полученных результатов уточнены паспортными данными, методами добавок и атомно-абсорбционной спектроскопии. Методика определения проста, характеризуется хорошей воспроизводимостью и обеспечивает правильность результатов при анализе реальных объектов.

**ABILOVA ULVIYA MURSHUD**

**SPECTROPHOTOMETRIC AND SORPTION STUDY AND  
DEVELOP-PROCESSING METHODS FOR DETERMINATION  
ION OF PALLADIUM (II)**

**SUMMARY**

On the basis of copolymer maleic anhydride-styrene are synthesized 9 chelating polymeric sorbents containing fragments of 2-amino-4-nitro-6-sulfo-1-phenol; 4-nitroaniline-2-arsenic acid; thiosemicarbazide; 4-nitroaniline-2-arsonic acid; o-aminophenol; acetylacetone; dithiocarbamide, thioacetamide, 4-amino-2-thiouracil, diphenyl thiocarbamide, thiocarbamide. The composition structure and physical-chemical characteristics of sorbents are determined by the method of IR-spectroscopy and by the potentiometric titrations. Monocrystals of palladium(II) with cordiamine complex has been received and investigated their crystal and molecular structure by X-Ray. Heat resistance of sorbents and their polychelats with ions Pd(II) formed in a phase of a sorbent is investigated by the thermo gravimetric method of the analysis. It is established, that sorbents on the basis of a copolymer maleic anhydride-styrene possess the best kinetic properties. Optimum conditions of desorption of the absorbed ions of Pd(II) from polymeric sorbents are determined. By a method of potentiometric titrations are determined the constants of stability of complexes of ions of some heavy metals with the received sorbents and there is predicted the efficiency of sorbents for sorption ions of heavy metals. There are developed techniques of effective sorption-photometric definition of microquantities (microamounts) of ions Pd(II) in electrodes, rocks, ores, standard alloys. The correesnets of the received received results has been approved by the passports data, additive method and atom-absorbsion spectroscopy. The technique of definition simple is characterized by good reproducibility and provides the correction results during the analysis of real objects.

Çapa imzalanmışdır: 30.10. 2013  
Kağızın formatı: 60x90 1/16  
Tiraj: 100 nüsxə

---

Bakı Universiteti nəşriyyatı  
Az 1148, Bakı. Z.Xəlilov 23

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ  
РЕСПУБЛИКИ  
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*

**УЛЬВИЯ МУРШУД КЫЗЫ АБИЛОВА**

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И СОРБЦИОННОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА МЕТОДИК  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II)**

**2301.01 – аналитическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии химических наук

**Б а к у – 2013**