

UOT 543. 546. 881

MALEİN ANHİDRİDİSTİROL SOPOLİMERİ ƏSASINDA SİNTEZ OLUNMUŞ 6-FENİL 1,3,5-TRIAZİN 2,4-DİAMİN FRAQMENTLİ XELATƏMƏLƏGƏTİRİCİ SORBENT VASİTƏSİLƏ VANADIUM (V) İONUNUN SORBSİON FOTOMETRİK TƏYİNİ.

HƏSƏNOVA MÜŞKÜNAZ BƏXTİYAR*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, dissertant*m.hesenova.74@mail.ru

Açar sözlər: sorbsiya, 6-fenil 1,3,5-triazin 2,4-diamin, qatılma, malein anhidridi, sopolimer, sintetik polimer

Təbiətdə bu metala dəmir filizlərində, çöküntü və maqmatik süxurlarda, eləcə də şistlərdə rast gəlinir. Eyni zamanda vanadium Yer qabığına, dəniz sularında və canlı orqanizmlərdə geniş yayılmış bir elementdir. Vanadiumun Yer qabığına kütlə payı $1,5 \cdot 10^{-2}$ - $1,9 \cdot 10^{-2}$ % təşkil edir [1]. Tibbi nöqtəyi-nəzərdən müəyyən olunmuşdur ki, bu mikroelement canlı orqanizmdə gedən bir çox proseslərin fəal iştirakçısıdır. İnsan orqanizminin vanadiuma olan tələbatı sutkada 2 mq təşkil edir [2]. Belə ki, praktiki məqsədlə bu mikroelementin qəbulu zamanı orqanizmdə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının qarşısı alınır və bu zaman sərbəst radikallar yaranma bilmir və nəticədə bir çox onkoloji xəstəliklərin qarşısı alınmış olur [3]. Vanadium ətraf mühətdə yayılmasının antropogen faktorları müxtəlifdir. Bura həm sənaye obyektləri, həm də təbii obyektlər daxildir (vulkan püskürməsi, təbii yanğınlar, külək eroziyası). Vanadiumun toksiki xassəsi onun oksidləşmə dərəcəsi ilə asılıdır, belə ki, oksidləşmə dərəcəsi artdıqca toksiki xassəsi artır və artıq miqdarı olduqca təhlükəlidir. Ona görə də bu elementin mikroqramlarının təyini üçün qatılma prosesinin zərurəti yaranır. Qatılma prosesinin müxtəlif metodları var. Qatılma prosesinin ən əhəmiyyətli metodlarından biri metal ionlarının polimer sorbentlərlə xelatlar şəklində sorbsiyasıdır. Həmin bu polimer xelatəmələgətirici sorbentlər polimer matrisaya kimyəvi modifikasiya vasitəsilə funksional aktiv qrupların daxil edilməsi üsulu ilə alınmışdır. Bu zaman əsasən polistirol və onun sopolimerlərindən daha geniş istifadə olunur. Sorbentlərin sorbsiya xassəsi daxil edilmiş kompleksəmələgətirici qrupun təbiətindən asılıdır. Modifikasiya olunmuş kimyəvi aktiv qruplar məhlulda metal ionları ilə davamlı xelatlar və ion assosiatları yaratmaq xassəsinə malikdir. Polimer xelat sorbentlərlə aparılan sorbsiya prosesi təyinatın sadəliyi, sürətli və yüksək effektivinə görə digər metodlardan seçilir. Bu məqsədlə də malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında 6-fenil, 1,3,5-triazin, 2,4- fraqmenti saxlayan amin vasitəsilə formaldehid iştirakında yeni sintetik sorbent sintez edilmişdir. Alınmış sorbentin quruluşu İQ metodu ilə identifikasiya edilmişdir. Həmin bu sistemdə sorbentin sorbsiya xassələrini müəyyənləşdirmək üçün V(V) ionunun sorbsiyasına təsir edən bir sıra parametrlər müəyyənləşdirilmişdir: mühitin pH-nın, metal ionunun qatılığının, zamandan asılılığının və ion qüvvəsinin təsiri öyrənilmişdir. Eyni zamanda udulmuş metal ionlarının sorbentdən desorbsiyası da öyrənilmişdir.

Təcrübi hissə.

Cihazlar və məhlullar.

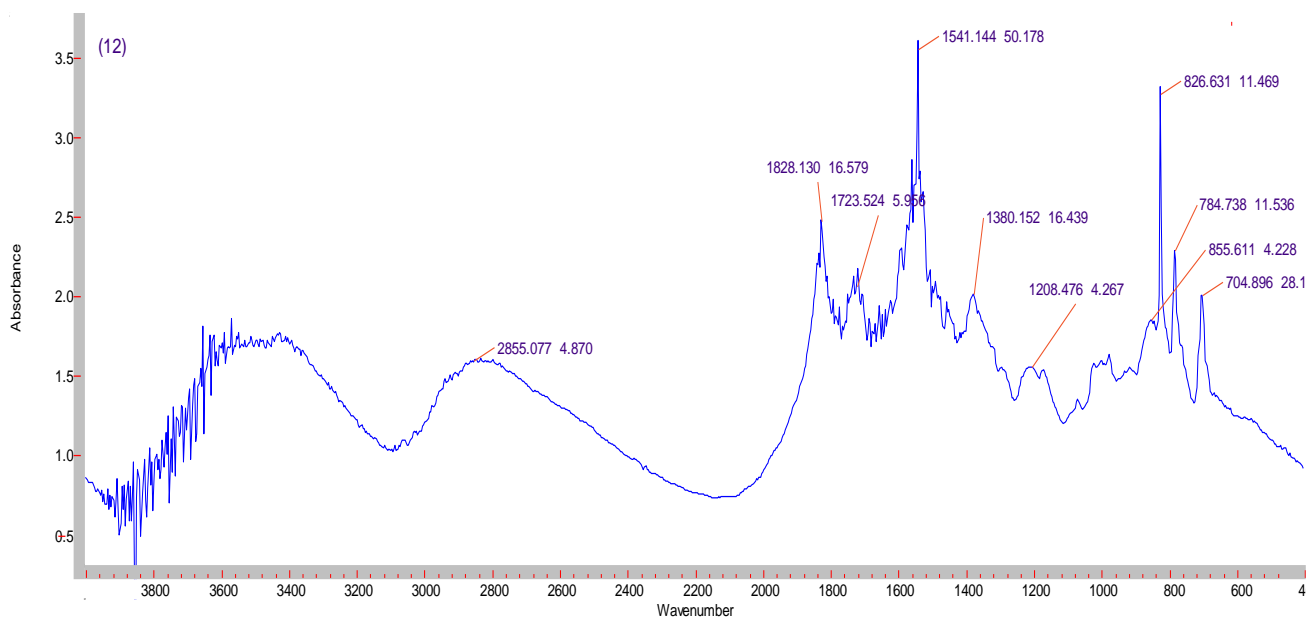
V(V) ionunun məhlulda tarazlıq qatılığı piroqalol əsaslı 2,3,4-trihidroksi, 3-nitro, 4-sulfoazobenzol reagenti ilə spektrofotometrik metodla təyin edilmişdir. Ədəbiyyat məlumatlarının araşdırmaları göstərir ki, vanadium tərkibində O, N,S saxlayan reagentlərlə davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir [4]. Həmin bu reagent satışı olmadığı üçün onu məlum metodika ilə sintez etmişik [5]. 10^{-2} M qatılıqlı məhlulu NH_4VO_3 (k.t.) duzunun qatı H_2SO_4 turşusu ilə birlikdə 1:1 nisbətində qarışdırılaraq 160°C -də asta-asta buxarlandırılaraq (5 ml həcm qalana qədər), 100 ml-ik

kolbada ölçü xəttinə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılmasından hazırlanmış və qatılığı standartlarla müqayisə edilərək dəqiqləşdirilmişdir [6]. Mühitin pH-nı sabit saxlamaq üçün HCl fiksantından (pH 0-2) və ammonium-asetat bufer məhlulundan (pH 3-11) və və *NaOH* (pH=12-14) məhlulundan istifadə edilmişdir. 0,1 M *CH₃COOH* və 0,1 *MNH₄OH* məhlulu 98 %-li sirkə turşusu və 25 %-li ammonium-hidroksid maddələrinin qatı məhlullarından hazırlanmışdır. Natrium-hidroksid məhlulu əvvəlcədən *BaCl₂* vasitəsilə karbonatlardan təmizlənmiş *NaOH*-dan hazırlanmışdır. *KOH* məhlulu qələvinin hesablanmış kütləsinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmış və standart HCl məhlulu ilə titrlənərək qatılığı dəqiqləşdirilmişdir. İon qüvvəsini sabit saxlamaq üçün (k.t) KCl duzundan istifadə edilmişdir. Məhlulların optiki sıxlıqları “Lambda-40” spektrofotometrində KFK-2 fotokalorimetrində ($\lambda=490$ nm-də) qalınlığı $\ell=1$ sm olan küvetlərdə ölçülmüşdür. Bufer məhlullarına pH-na PHS-25 markalı şüşə elektrodlu ionomer vasitəsilə nəzarət edilmişdir. Sorbentin Varion 640-İR spektrometrində 4000-400 sm^{-1} tezlik diapazonunda spektrivə “STAPT 1600” cihazında termoqramması çəkilmişdir.

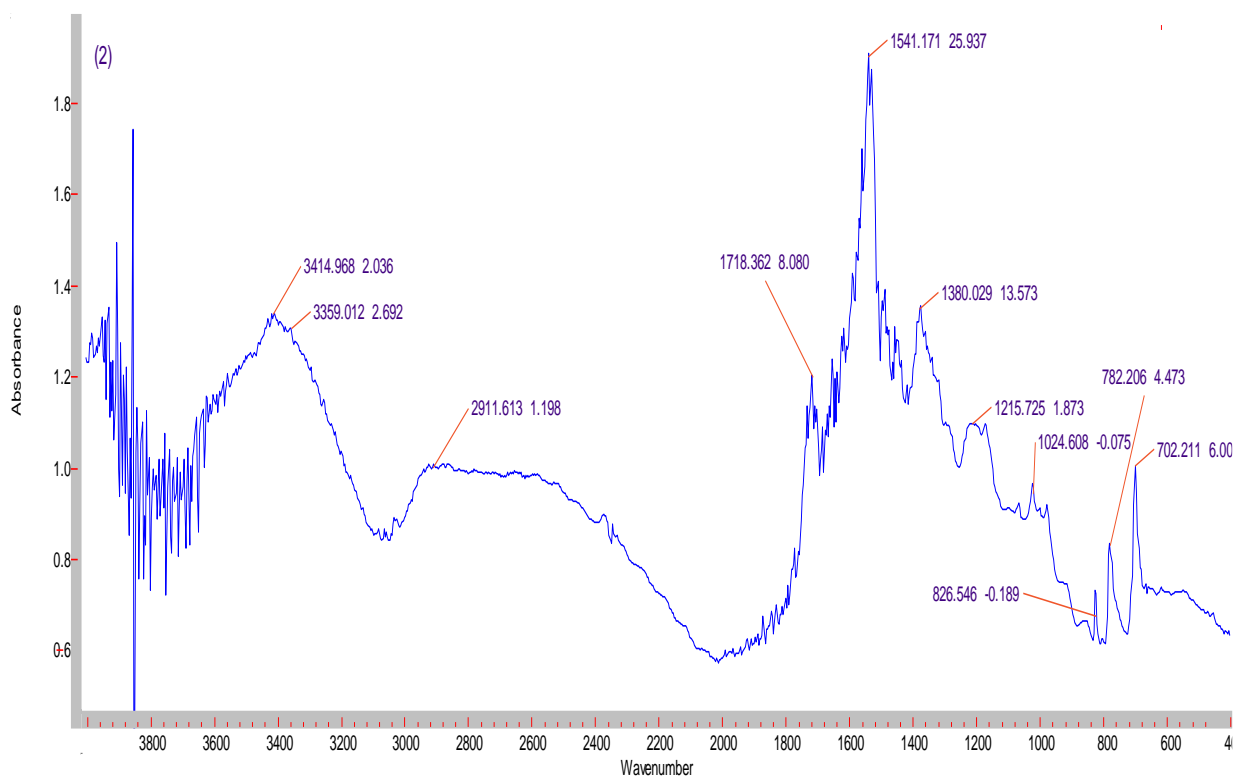
Metodika. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, xətti qurluqlu sopolimerlərin sorbsiya tutumu yüksək olur. Araşdırmalarımız göstərir ki, malein anhidridi stirolla 1:1 nisbətində xətti qurluqlu növbəli sopolimer əmələ gətirir [7]. Malein anhidridi - stirol sopolimeri məlum metodika ilə malein anhidridinin (k.t.) stirolla (k.t.) benzol məhlulunda, su hamamında (80-85°C, 140 dəq.) radikal sopolimerləşməsindən alınmışdır [8]. İnsiator kimi azobisizobutilonitrildən (ABİN) istifadə edilmişdir. Alınmış sopolimer benzolla yuyularaq 50⁰ C-də vakuumda sabit çəkiyə qədər qurudulur. Sorbentin sorbsiya qabiliyyəti onun vahid kütləsinə düşən funksional analitik qrupların qatılığından, metal ionunun polimer matrisə daxilolma dərəcəsiindən, iondəyişmə nəticəsində əmələ gəlmiş rabitənin və alınmış kompleksin davamlılığından asılıdır. Makromolekulun müxtəlif konformasiyalarda olması nəticəsində metal kationları bütün funksional analitik qruplarla qarşılıqlı təsirdə ola bilmir. Bu səbəbdən sorbentin sorbsiya tutumunun məhlulda olan metal ionlarının qatılığından asılılığı həmişə düzxətli olmur. Təqdim olunan bu işdə məlum metodika ilə malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında 6-fenil, 1,3,5-triazin, 2,4-diaminilə xelatəmələgətirici polimer sorbent sintez olunmuşdur [9]. Sopolimerin üzərinə formaldehid və aminin hesablanmış miqdarı (suda həll edilərək) əlavə edilərək qum hamamında 1,5 saat müddətində fasiləsiz qarışdırılaraq aparılır. Alınmış sorbent su ilə yuyularaq 50°C-də vakuumda sabit çəkiyə qədər qurudulur. V(V) ionunun udulmuş miqdarını müəyyən etmək üçün fotometrik metoddan istifadə edilmişdir [10]. Müxtəlif üzvi reagentlərin vanadiuma təsiri göstərir ki, həmin üzvi reagentlərdə vanadium üçün xarakterik olan xüsusi atom qrupları olur. Reagent molekulunda metallə birləşən belə atom qruplarının sayı iki və daha artıq olanda bunların təsiri daha böyük olur. Vanadium tərkibində iki və daha çox belə funksional qrupları olan reagentlərlə xelat kompleks əmələ gətirir. Çox funksional qrup olan liqandların əmələ gətirdiyi komplekslərdə xelat effekti yaranır və kompleks davamlı olur. Beləliklə, məlum olmuşdur ki, V(V) ionu turş mühitdə pH 5-də (maksimum işıq udması $\lambda_{max}=490$ nm dalğa uzunluğunda) 2,3,4 -trihidroksi 3'-nitro 4'-sulfoazobenzol reaktivini ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir.

Nəticələr və onların müzakirəsi.

Sorbentin və kompleksin identifikasiyası. Alınmış sorbent (şəkil1) və kompleks (şəkil.2) İQ-spektroskopiya metodu ilə identifikasiya olunmuşdur[11-12]. Aparılan araşdırmalardan məlum olur ki, kompleksin spektrində 3414-3359 sm^{-1} (karboksil qrupundakı *-OH* qrupunun valent rəqsləri, həmçinin *-NH* qrupunun valent rəqsləri (3359-2911 sm^{-1}) 1723-1718 sm^{-1} (karboksil qrupundakı *-C=O* qrupunun valent rəqsləri), 1718-1541 sm^{-1} (*C-N* valent rəqsləri və *N-H* deformasiya rəqsləri), 1380-1215 sm^{-1} (benzol halqasında *C-C* valent rəqsləri), 1024-702 sm^{-1} (benzol halqasında *C-C* deformasiya rəqsləri) tezliklərdə udma zolaqlarında sürüşmələr müşahidə olunur. Bu kompleksin ehtimal olunun qurluşunun alındığını deməyə imkan verir.



Şəkil 1. 6 fenil 1,3,5 triazin fraqmentli sorbentin İQspektri



Şəkil 2. 6 fenil 1,3,5 triazin fraqmentli sorbentin vanadium (V) ionu ilə əmələ gətirdiyi kompleksin İQ spektri

Sintez olunmuş sorbentin və V(V) ionunun sintez olunmuş sorbent ilə əmələ gətirdiyi polixelatın termoqrammaların analizinin nəticələri göstərir ki, sorbentlərimiz 120⁰C- temperatura qədər davamlıdır, sorbentə nisbətən isə kompleksdə kütlə azalması zəif sürətlə baş verir və sorbentin özü ilə müqayisədə kütlə azalması azdır. Bu sorbent fazada davamlı xelat tsikllərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

pH-in sorbsiya prosesinə təsiri. Sorbsiya prosesi zamanı optimal mühitin seçilməsi ən mühüm parametrlərdən biridir. Sorbentlərin turşu əsaslı xassələri onların əsas xarakteristikası olub, metal ionunun sorbsiyasını, metal ionunun maksimum ayrılma dərəcəsinə uyğun pH-ın intervalını

(pH_{opt}) və sorbsiya zamanı sorbentini seçiciliyini müəyyən edir. Polimer matrisaya daxil edilən analitik qruplar turşu xassəli funksional qruplardır. Mühitin pH sorbsiya tutumuna da əhəmiyyətli təsir göstərir. Məlumdur ki, məhlulda hidrogen ionlarının qatılığı bərk və maye fazaları arasındakı tarazlığa təsir edən faktorlardan biridir. Sorbsiya prosesində optimal pH-ı müəyyənləşdirmək üçün eyni miqdarda (30mq) sorbent və eyni həcmdə metal məhlulu (2ml) və 18 ml uyğun pH əlavə edilərək (pH-3-7) sorbsiya təcrübələri qoyulur. Sutka tamam olduqda hər bir kolbadan müxtəlif alikvot hissə götürülərək, reaktiv və optimal pH fonunda ($\lambda_{max}=490nm$) ölçmələr aparılır. Müəyyən etmişik ki, pH-ın daha kiçik qiymətlərində polimer sorbentini şişmə dərəcəsi aşağı olur. Bunun əsas səbəbi funksional qrupların protonlaşmış formada olması ilə bağlıdır. pH böyük qiymətlərində isə metal ionları hidrolizə uğrayaraq müxtəlif formalı hidroksi komplekslər əmələ gətirir.

Sorbsiya prosesinin zamandan asılılığı. Sorbsiya zamanı sistemdə tarazlığın hansı zaman müddətində yarandığını müəyyən etmək üçün statik şəraitdə optimal pH mühitində (pH=4) 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. Müəyyən olunmuşdur ki, vanadium (V) ionunun sintez olunmuş sorbentlə sorbsiya tarazlığı 2 saat müddətində yaranır.

Sorbsiya prosesinin metalın qatılığından asılılığı. Sorbsiya prosesinin metalın qatılıqdan asılılığını müəyyənləşdirmək üçün sorbentini kütləsini sabit saxlamaq $m_{sorbent} = const$ şərti ilə sorbent üçün optimal pH-ın həcmi və metalın qatılığını variasiya etməklə, 2,4,6,8,10, 20, 40, 60,80 $\times 10^{-4}$ M qatılıqlı məhlullar seriyası hazırlanır və sutka tamam olanda alikvot hissə götürülüb reaktiv və pH fonunda ölçmələr aparılır. Cədvəldən göründüyü kimi, V(V) ionunun sorbent ilə udulmasının maksimum qatılığı 80 mq/ml-dir. ($ST_{max}=mq/q$).

Cədvəl 1.

V(V) ionunun sintez olunmuş sorbent ilə sorbsiyasının metalın qatılığından asılılığı

$C_{Me}, 10^{-3}, mq/ml$	2	4	8	10	20	40	60	80
$ST_{max}, mq/q$	1,81	2,15	10,39	12,89	38,08	10,95	183,94	259,08

Sorbsiya prosesinə məhlulun ion qüvvəsinin təsiri. İon qüvvəsi metalın sorbsiya dərəcəsinə əhəmiyyətli təsir edir. Məhlulun ion qüvvəsinin artması ilə sorbsiya dərəcəsinin azalması müşahidə olunur. Bu, onunla izah olunur ki, məhlulun ion qüvvəsi artdıqca polimer liqandın çevikliyi azalır, funksional–analitik qrupların əhatəsi dəyişir, sorbentini şişmə dərəcəsi azalır və buna uyğun olaraq sorbsiya tutumunun azalması baş verir. Bu azalmanın konkret olaraq məhlulun ion qüvvəsinin hansı qiymətindən başladığını müəyyən etmək üçün tutum və forması eyni olan müxtəlif qablarda, optimal pH mühitində sorbsiya təcrübələri qoyulur. Bir sutkadan sonra metal ionunun tarazlıq qatılığı fotometrik analiz metodu ilə müəyyən edilir. Dəyişən kəmiyyət yalnız məhlulun ion qüvvəsinin qiyməti olur. Aldığımız nəticələrdən aydın olur ki, maye fazanın ion qüvvəsinin 0,8 mol/l qiymətinə qədər artması sorbsiya dərəcəsinə ciddi təsir etmir. İon qüvvəsinin sonrakı artımı V(V) ionunun sorbsiya dərəcəsinin azalmasına səbəb olur.

Desorbsiya prosesinin öyrənilməsi. Sorbent tərəfindən udulmuş metal ionlarının desorbsiyası turş mühitdə öyrənilmişdir. Bunun üçün tutumu və forması eyni olan qablara tərkibində eyni miqdarda metal ionu olan bərabər kütləli sorbent nümunələri əlavə edilir. Maye fazanın həcmi və turşuların qatılıqlarını dəyişməklə desorbsiya təcrübələri qoyulmuşdur. Udulmuş V(V) ionunun polimer sorbentdən desorbsiyasına müxtəlif mineral turşuların (HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, HCl) və onların qatılığının təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə göstərir ki, HClO₄ turşusu daha yaxşı desorbsiya etmək qabiliyyətinə malikdir. Turşunun optimal qatılığını müəyyən etmək üçün onun müxtəlif qatılığında desorbsiya təcrübələri qoyulmuşdur. Nəticədə, müəyyən olunmuşdur ki, desorbsiyadan sonra sorbent öz sorbsiya xassəsinə itirmir və alınmış sorbentdən təkrar qatılaşdırmada istifadə etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Larsson M.A. Vanadium in Soils. Diss. PhD. Uppsala: Swedish University of Agricultural Sciences, 2014. 60 p.
2. Crans D.C., Gottlieb M.S., Tawar Jbunch R.L. Thiesen L.A. (1990) Anal Biochem 188, 53 p.
3. Angelos M. Evangelou. Vanadium in cancer treatment Critical Refviews in On-cology /Hemotology 42 (2002) pp.249-265
4. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. Серия «Аналитическая химия элементов». М.: Наука, 1981, 216 с.
5. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола. // Дисс. на соиск. учен. степ. док. хим. наук. М., 1984, 295 с.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия, 1964, 386 с.
7. Əkbərov O.H., Əkbərov E.O. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasından praktikum. Bakı: Elm, 2002, 231 s.
8. Louis A. Cutter, Robert E. Nunn. Making styrene/maleic anhydride copolymers by suspension polymerization. US4145375 A.
9. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 173 с.
10. Назаренко В.А., Фелянтикова Г.В. Фотометрические методы анализа веществ высокой чистоты // Журнал аналитической химии, 1977, т.32, № 6, с.1217-1236
11. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. Отв.ред. Н.Н.Басаргин, Э.И.Исаев. М.: Наука, 1986, 199 с.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, 214с.

РЕЗЮМЕ

СОРБЦИОННОЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНА ВАНАДИЯ (V) ПОЛИМЕРНЫМ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ 6-ФЕНИЛ 1,3,5-ТРИАЗИН 2,4-ДИАМИНА СИНТЕЗИРОВАННЫЙ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОГО АНГИДРИДАСТИРОЛА

Гасанова М.В.

Ключевые слова: *концентрирование, сорбция, 6-фенил 1,3,5-триазин 2,4-диамин, концентрирование, малеинового ангидрида, сополимер, синтетический сорбент*

На основе сополимера стирола малеинового ангидрида в присутствии формальдегида был синтезирован новый полимерный сорбент. Полученный сорбент был идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Наличие довольно сложного состава природных и промышленных отходов создает необходимость усиления контроля за минимальным количеством ионов различных металлов на объектах окружающей среды. Для определения микрограмм ионов металлов используются различные методы. Наиболее эффективным методом в этих методах является складывание и расщепление. В настоящее время широко применяются синтетические хелатирующие сорбенты для конденсации ионов различных металлов. Это связано с тем, что синтетические сорбенты обладают высокой сорбционной способностью. На основе ангидрида Малеина - стирольного сополимера синтезирован хелатирующий полимерный сорбент, содержащий в своем составе 6-фенил, 1,3,5-триазин, 2,4-диаминосодержащий аминокислотный фрагмент. Для проведения идентификации синтезированного сорбентивного комплекса их спектр Fure-IQ спектрометр Varion 640-IR нанесен в диапазоне частот 4000-400см⁻¹. Устойчивость к температуре как сорбента, так и его комплексного соединения, с металлическим ионом определяется методом термогравметрического анализа. С помощью этого сорбента изучены сорбция и десорбция ионов ванадия (V) в оптимальных *Malein anhidridistirolo sopolimeri əsasında sintez olunmuş 6-fenil 1,3,5-triazin 2,4-diamin fraqmentli xelatəmələgətirici sorbent vasitəsilə vanadium (V) ionunun sorbsion fotometrik təyini*

SUMMARY

**SORPTION PHOTOMETRIC DETERMINATION OF VANADIM (V) ION WITH CHELATY
FORMING SORBENT 6-PHENYL 1,3,5-TRIAZINE 2,4-DIAMINE FRAGMENTED
SYNTHESIZED ON THE BASIS OF MALEIN ANHYDRIDE**

Hasanova M.B.

Key words: *sorption, 6-phenyl 1,3,5-triazine 2,4-diamine, thickening, maleic anhydride, copolymer, synthetic polymer*

The presence of a fairly complex composition of natural and industrial waste makes it necessary to strengthen control over the minimum amount of ions of various metals in the environment. Various methods are used to determine micrograms of metal ions. The most effective method in these methods is folding and splitting. Currently, synthetic chelating sorbents are widely used for the condensation of various metal ions. This is due to the fact that synthetic sorbents have a high sorption capacity. A chelating polymer sorbent containing 6 - phenyl, 1,3,5-triazine, and 2,4-diamine-containing amino acid fragment was synthesized on the basis of Malein-styrene copolymer anhydride. To identify the synthesized sorbent complex, their spectrum of Fure-IQ spectrometer Varion 640-IR is plotted in the frequency range 4000-400cm⁻¹. Resistance to the temperature of the sorbent and its complexes with metal Ion is determined by thermogravimetical analysis. The sorption and desorption of vanadium (V) ions under optimal conditions were studied using this sorbent.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	18.06.2019
	Son variant	10.10.2019