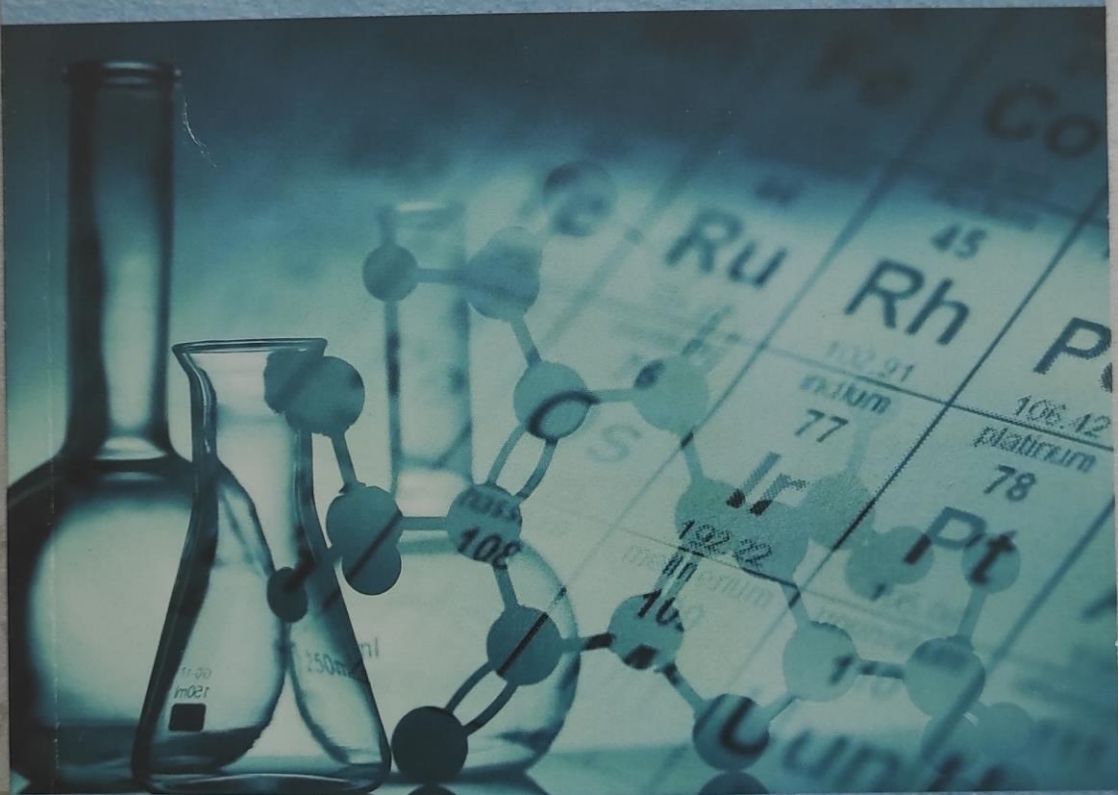


Mahnur Cəfərli



DIAION CR-11, DOWEX M-4195, KU-2x8 VƏ KB-4P-2
İONİTLƏRİ İLƏ MƏHLULLARDAN
 Zn^{2+} VƏ Pb^{2+} İONLARININ SORBSİYASI

MAHNUR CƏFƏRLİ

**DİAİON CR-11, DOWEX M-4195, KU-2x8 VƏ
KB-4P-2 İONİTLƏRİ İLƏ
MƏHLULLARDAN Zn^{2+} VƏ Pb^{2+} -
İONLARININ SORBSİYASI**

*AMEA Naxçıvan Bölməsi Rəyasət
Heyətinin 10 yanvar 2017-ci il tarixli 1/9
№-li qərarı ilə (protokol № 01) nəşr
olunmasına icazə verilmişdir.*

DOI:<https://doi.org/10.36719/2017/218>

Naxçıvan – 2017

Elmi məsləhətçi:

Əliəddin Abbasov
AMEA-nın müxbir üzvü

Elmi redaktor:

Qorxmaz Hüseynov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru

Rəyçilər:

Əli Yaqubov
kimya üzrə elmlər doktoru, dosent

Fizzə Məmmədova
kimya üzrə fəlsəfə doktoru

Cəfərli M.M. Diaion CR-11, Dowex M-4195 və KB-4P-2 ionitləri ilə məhlullardan Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiyası. Naxçıvan: “Əcəmi” Nəşriyyat-Poliqrafiya Birliyi, 2017, 174 s.

Monoqrafiyada Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin turşu-əsas, iondəyişmə, kompleksmələgətirmə və xelatmələgətirmə xassələri, bu ionitlərlə sink və qurğuşun (II) ionlarının sorbsiyasının tarazlıq şəraiti, proseslərin kinetikası, termodinamikası və ionlarla işlənmiş sorbentlərin regenerasiya rejimi, Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının öyrənilən ionitlərlə mühitin turşuluğundan və məhlulun tərkibindən asılı sorbsiyası, müxtəlif funksional qruplu ionitlərlə sorbsiyası və bu prosesin kalorimetrik öyrənilməsi və dinamikası araşdırılmışdır. Həmçinin ionitlərin strukturu, onlarla Zn^{2+} , Pb^{2+} -ionlarının sorbsiya mexanizmi İQ-spektroskopiya metodu ilə öyrənilmişdir. Sink və qurğuşun (II) ionlarının Gümüşlü polimetal filizi yatağı konsentratından öyrənilən ionitlər vasitəsilə ayırmağın nəzəri və praktik əsasları yoxlanılmış və müsbət praktiki nəticələr əldə edilmişdir.

Monoqrafiya elmi ictimaiyyət və mövzu ilə bağlı maraqlanan tədqiqatçıların istifadəsi üçün nəzərdə tutulmuşdur.

MÜNDƏRİCAT

Giriş.....	4
I Fəsil. Ədəbiyyat icmalı	10
1.1. Müxtəlif funksional qruplu xelatəmələgətirici sorbentlər. Onların turşu-əsas xassələri	10
1.2. Xelatəmələgətirici sorbentlərin kompleksəmələgətirmə xassələri	28
1.3. Xelatəmələgətirici sorbentlərlə metal ionlarının sorbsiya izotermələri və sorbsiya proseslərinin kinetikasını.....	39
1.4. Sink və qurğuşun ionlarının məhlullardan sorbsiya vasitəsilə çıxarılması	50
II Fəsil. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin iondəyişmə və kompleksəmələgətirmə xassələri	60
2.1. Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının öyrənilən ionitlərlə mühitin turşuluğundan və məhlulun tərkibindən asılı sorbsiyası.....	60
2.2. İminodisirkə və bis-pikolilamin funksional qruplu Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin turşu-əsas xassələri.....	69
2.3. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin xelatəmələgətirmə xassələri.....	81
2.4. Araşdırılan ionitlərin strukturunun və onlarla Zn^{2+} , Pb^{2+} -ionlarının sorbsiya mexanizminin İQ-spektroskopiyaya metodu ilə öyrənilməsi.....	87
III Fəsil. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə sink və qurğuşun (II) ionlarının sorbsiyasının tarazlıq şəraiti, proseslərin kinetikasını, termodinamikasını və öyrənilən ionlarla işlənmiş sorbentlərin regenerasiya rejimi	95
3.1. Zn^{2+} və Pb^{2+} - ionlarının müxtəlif funksional qruplu ionitlərlə sorbsiyası	95
3.2. Müxtəlif funksional qruplu ionitlərlə bəzi ikivalentli əlvan metal ionlarının sorbsiyası.....	108

3.3. Zn ²⁺ və Pb ²⁺ -ionlarının Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə sorbsiyasının mikrokaliometrik öyrənilməsi.....	123
3.4. KU-2x8 kationiti ilə Zn ²⁺ -ionlarının sorbsiyasının dinamikası.....	131
3.5. Öyrənilən proseslərin sorbsiya izotermləri.....	138
3.6. Metal ionları ilə işlənmiş kompleksmələğətirici ionitlərin desorbsiya rejimi və onların regenerasiyası	142
3.7. Sink və qurğuşun (II) ionlarının Gümüşlü polimetal filizi yatağı konsentratından öyrənilən ionitlər vasitəsilə ayırmağın nəzəri və praktik əsaslarının yoxlanması	148
Nəticə	151
Ədəbiyyat	154

GİRİŞ

Bir sıra metal ionlarını qrup şəklində ayırmaq üçün tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan (iminodisirkə, fosfat, amino-fosfat, vinilpiridin, karboksil) ionitlərdən istifadə olunması, üzvi sintezin son dövrlərdəki imkanları ilə bağlıdır. Çağdaş üzvi sintezin sərhədsiz imkanları hazırda praktik olaraq istənilən matrisalı yeni sorbentləri sintez etməyi mümkün edibdir. Bu səbəbdən də əldə etmək imkanları baxımından və mövcud sorbentlərin pasport məlumatları və nəzəri ümumiləşdirmələrdən yola çıxaraq müxtəlif sinfə aid sorbentlərin iondəyişmə xassələri və konkret ionlara münasibətini öyrənmək sorbsiyanın aktual problemləri sırasına aiddir. Belə sorbentlər kifayət qədər geniş turşuluq oblastında işləmək qabiliyyətləri, nisbətən yüksək sorbsiya tutumları və yaxşı kinetik göstəriciləri ilə fərqləndiklərindən tədqiqatçıların diqqətini cəlb etməkdədir. Bütün bunlara baxmayaraq bu ionitlərin köməyi ilə hər hansı bir ionu fərdi şəkildə ayırmaq xeyli çətinidir. Bu baxımdan bu və ya digər iona qarşı yüksək seçiciliyi ilə fərqlənən son nəsil ionitlərlə işləmək istəyi nəinki azalmır, bu həvəs get-gedə artmaqdadır. Bunu son illərin ədəbiyyat məlumatları da təsdiq edir. Buraya araşdırılan proseslərin mexanizmini aydınlaşdırmaq üçün instrumental metodları cəlb etməklə çox qiymətli məlumatların əldə edilməsini də əlavə etsək, ümumi mənərə daha aydın təsəvvür olunur.

Sorbsiya proseslərinin nəzəriyyəsi məhlulların və polimerlərin kimyası, diffuziya nəzəriyyəsi, iondəyişmə və kompleksmələgəlmə ilə ciddi şəkildə bağlı olduğundan, bu istiqamətdə aparılan araşdırmaların tərkibcə müxtəlif obyektlərdən qiymətli komponentlərin çıxarılmasında böyük praktik əhəmiyyəti vardır. Elektrolitlərin sulu məhlullarının termodinamikasının nəzəri əsaslandırılmasının və bu sahədə eksperimental araşdırmaların mürəkkəbliyi və çətinliyi ilə bağlı üzvi polimer materiallarla ionların seçiciliyinin təbiəti bu günə qədər az

öyrənilən sahə kimi qalmaqdadır. İonların məhluldan polimer materialın strukturuna keçməsinin kinetik mexanizminin əsaslandırılması zamanı, eləcə də bu proseslərlə yanaşı (konvektiv) və sorbsiya tormozlanması qiyətləndirilməsində də müəyyən çətinliklər mövcuddur. Eyni zamanda seçilmiş uyğun sorbentlərlə nəzərdə tutulan ionların qarşılıqlı təsir mexanizminin dərk edilməsində yeni məlumatların əldə edilməsi ilə bağlı yaranan zərurət və bir sıra vacib praktik məsələlərin həlli üçün sorbentlərin effektivliyini təsdiq edən nəticələr də birbaşa təqdim edilən araşdırmaların aktuallığını təyin edir.

Deyilənlərə əsaslanaraq sink və qurğuşun-ionlarının iminodisirkə və bispikolilamin funksional qruplu Diaion CR-11 və Dowex M-4195 markalı ionitlərlə (xelatəmələgətirici) sorbsiya proseslərinin vahid nəzəri konsepsiya çərçivəsində tarazlıq, kinetik və termodinamik qanunauyğunluqların sistemətik öyrənilməsi, bu prosesləri xarakterizə edən tarazlıq, kinetik və termodinamik parametrlərin hesablanması bu sahədə olan boşluğu doldurmaqla, aparılan araşdırmanın aktuallığını və əhəmiyyətini aydın göstərir.

Monoqrafiyanın yazılmasında məqsəd Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının iminodisirkə və bis-pikolilamin funksional qruplu xelatəmələgətirici sorbentlərlə sorbsiya proseslərinin fiziki-kimyəvi qanunauyğunluqlarını öyrənmək, bu qanunauyğunluqların tabe olduğu model müəyyənləşdirmək, proseslərin sürəti ilə bağlı zəruri kinetik və termodinamik parametrləri hesablamaq, monofunksional KU-2x8 kationiti ilə öyrənilən ionlardan birinin dinamik şəraitdə sorbsiyasının məlum dinamik modellərdən biri ilə yazılmasının mümkünlüyünü yoxlamaq, alınan nəticələrin gerçək obyektə tətbiqi olmuşdur.

Bu baxımdan əsərdə araşdırılan sorbentlərin identifikasiyasının gerçəkləşdirilməsi və onların struktur-sorbsiya göstəricilərinin, ionitlərin turşu-əsas xassələrinin öyrənilməsi və onların funksional qruplarının şərti ionlaşma sabitlərinin hesablanması, Zn^{2+} və Pb^{2+} - ionların və onlarla rəqəbətə ola biləcək

ionların optimal sorbsiya şəraitinin müəyyənləşdirilməsi, uyğun sorbsiya izotermələrinin qurulması, zəruri parametrləri hesablamaqla həmin izotermələrin məlum nəzəri modellərlə tabe olub-olmamalarının yoxlanması, diffuzion və kimyəvi amilin sorbat-sorbent qarşılıqlı təsiri zamanı proseslərin mexanizminə təsirini aydınlaşdırmaq məqsədilə kinetik mexanizmin müəyyənləşdirilməsi və uyğun kinetik və termodinamik parametrlərin hesablanması, tərkibcə mürəkkəb məhlullardan Cu^{2+} və Cd^{2+} (Co^{2+} və Ni^{2+}) ionlarının öyrənilən ionların sorbsiyasına rəqabətli təsirinin aydınlaşdırılması diqqət mərkəzində olmuşdur. Həmçinin sorbsiya prosesində ionitlərin funksional qrupları ilə metal ionları arasında yaranan komplekslərin davamlılıq sabitlərinin hesablanması, durulaşdırılmış məhlullardan öyrənilən ionların seçici ayrılması imkanlarının araşdırılması və prinsipcə mümkünlüyü müəyyənləşdirilməsi, KU-2x8 – Zn^{2+} -sisteminin dinamik parametrlərinin müəyyənləşdirilməsi, Q.Yelkin modelinin məlum sistemə tətbiqinin mümkünlüyünün yoxlanılması da tərəfimizdən qarşıya qoyulan həlli vacib elmi məsələlər olmuşdur.

Monoqrafiyada ilk dəfə öyrənilən ionitlərin turşu-əsas xassələri öyrənilmiş, onların funksional qruplarının dissosiasiya sabitləri hesablanmış, ionitlərin monomer analoqları ilə müqayisədə polimer matrisanın ionitlərin turşu-əsas xassələrinə təsiri aydınlaşdırılmışdır. Öyrəndiyimiz proseslərin sorbsiya izotermələrini çəkmiş, məlum nəzəri modellər əsasında onların riyazi işlənməsini gerçəkləşdirmiş, bütün hallarda sorbsiya proseslərinin ionit səthində monomolekulyar təbəqənin yaranması ilə bağlı öz elmi mühakimələrimizi irəli sürmüşük. Bunlarla yanaşı, kinetik məlumatlar əsasında prosesləri xarakterizə edən kinetik və termodinamik parametrlər tərəfimizdən hesablanmış, bütün hallarda entalpiya amilinin prosesləri idarə etdiyi göstərilmiş, proseslərin entalpiyası həm nəzəri, həm də mikrokalorimetrik öyrənilmiş, adekvat nəticələr alınmışdır. Əsərdə ilk dəfə ionitlərin funksional qrupları ilə metal-ionla-

rının əmələ gətirdiyi komplekslərin varlığı İQ-spektroskopiya vasitəsilə təsdiqlənmiş və alınan komplekslərin davamlılıq sabitləri hesablanmışdır. Həmçinin qüvvətli turşu xassəli KU-2x8 kationiti ilə Zn^{2+} -ionlarının dinamik çıxış əyrilərinin Q.Yelkinin təklif etdiyi nəzəri modelə uyğunluğu yoxlanılmış, orta doyma səviyyəsinə qədər nəticələrin adekvat ödənilməsi müəyyənləşdirilmişdir.

İQ-spektroskopiya məlumatları əsasında ionitlərin strukturu, funksional qruplar-metal rabitəsi əsasında komplekslərin yaranması, alınan komplekslərin davamlılıq sabitlərinin, habelə prosesləri xarakterizə edən tarazlıq kəmiyyətlərinin hesablanması, alınan izotermələri Lenqmyür və Freyndlix tənliklərinə tabe olan hesablama formalarının təklif edilməsi, kinetik mexanizmlərin müəyyənləşdirilməsi, kinetik parametrlərin və ionit fazasının ideallığı şərti qəbul edilməklə termodinamik kəmiyyətlərin hesablanması monoqrafiyanın elmi məzmununu daha da zənginləşdirmişdir. İonitlərin funksional qruplarının şərti dissosiasiya sabitlərini hesablamaqla polimer matrisalarının onların turşu-əsas xassələrinə təsirinin aydınlaşdırılması, öyrənilən ionit və ionlarla yanaşı, Amberlite İRC-748, Duolite C-467-nin də sorbsiya xüsusiyyətlərini araşdırmaqla Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionları üçün öyrənilən ionitlərin bu ionlara görə seçicilik sırasının müəyyənləşdirilməsi də əsərin üstün cəhətlərindəndir. Sorbsiya prosesləri komplekslərin yaranması ilə də müşayiət olunduğundan xemosorbsiyanın (kimyəvi sorbsiyanın) rolu psevdobirinci, psevdodoküncü tərtib modellərin, modifikasiya olunmuş ikinci tərtib tənliyin və S.Y.Yeloviçin tənliyi ilə yoxlanması, tənliklərin həlli üçün minimallaşdırma proqramından (Origin. pro. 8.5) istifadə olunmuşdur.

Tədqiqatımızın obyektini kimi öyrəndiyimiz sorbent-sorbat sistemləri üçün bu sistemləri xarakterizə edən real sistemlərə tətbiq ediləcək zəruri parametrlər hesablanaraq, ayrılma əmsallarının qiymətlərinə əsasən müxtəlif sistemlərdən bu elementlərin ayrılmasında istifadənin mümkünlüyü əsaslandırılmışdır.

Bu baxımdan əminliklə deyə bilərik ki, aldığımız kəmiyyətlərin – komplekslərin şərti davamlılıq sabitlərinin, seçilən qatılıq intervalında hesablanan kinetik və termodinamik kəmiyyətlərin, izotermiləri xarakterizə edən uyğun tənliklərin və sabitlərin sorğu-məlumat materialı kimi müvafiq hesablamalarda istifadə olunması məqsədəuyğundur. Belə ki, 1q/l ilkin qatılığa qədər texnoloji məhlullardan və axıntı sularından Pb^{2+} ionunun təmizlənməsində hər iki sorbent uğurla istifadə oluna bilər.

Qeyd edək ki, monoqrafiya müəllifi eyni adlı mövzuda kimya üzrə fəlsəfə doktoru alimlik dərəcəsi almaq üçün dissertasiya hazırlayaraq 2016-cı ilin noyabr ayında uğurla müdafiə etmişdir. Bu baxımdan qarşıya qoyulan eksperimental və nəzəri araşdırmalar, alınmış nəticələrin işlənməsi, analizi və interpretasiyası müəllifin bilavasitə özü tərəfindən yerinə yetirilmiş, nəticələrin qrafik təsvirləri, bir sıra nəticələrin kompüter proqramları üzrə emalı da həyata keçirilmişdir. Əsərdə qarşıya qoyulan elmi problemin həlli zamanı birgə müəlliflərlə dərc edilmiş işlərdə problemin qoyulması, eksperimentlərin aparılması, araşdırma metodikalarının seçilməsində həlledici rol bizə məxsus olmuşdur.

I FƏSİL

ƏDƏBİYYAT İCMALI

1.1. Müxtəlif funksional qruplu xelatəmələgətirici sorbentlər. Onların turşu-əsas xassələri

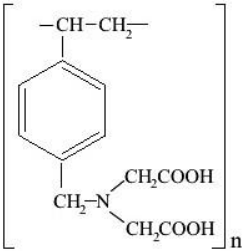
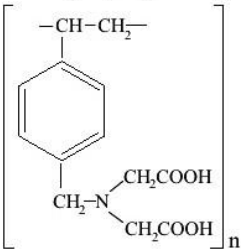
Məhluldakı element ionları ilə xelat tsikllər əmələ gətirməklə ion dəyişmə hadisəsi yaradan sintetik və ya təbii üzvi polimer birləşmələri xelatəmələgətirici sorbentlər adlandırmaq qəbul edilmişdir [72, 85]. Sorbent fazasında xelat tsiklləri əmələ gətirmək imkanları, deməli, sorbentlərin seçiciliyi funksional qrupların kimyəvi təbiətindən və sorbsiya şəraitindən asılı olmalıdır. Belə sorbentlərin kinetik xüsusiyyətləri, regenerasiyaya meyillilikləri, şişmə dərəcələri, mexaniki və termiki davamlılıqları əsasən polimer matrisanın xassələrindən asılı olur. Xelatəmələgətirici sorbentlərin sintezi üçün polimer matrisa qismində polistirol kimi xətti quruluşlu və stirolla divinilbenzolun sopolimerini fəza strukturlu material kimi istifadə edirlər. Göstərilənlərdən başqa sellüloza və torf kimi təbii üzvi polimerlərdən, kremnezem və seolit kimi qeyri-üzvi maddələrdən, sintetik liflərdən və digər birləşmələrdən də istifadə olunur [56, 164]. Təbii üzvi və qeyri-üzvi sorbentlərin əsas çatışmazlıqları turş və qələvi mühitlərdə çox aşağı kimyəvi davamlılıqları, pıxtılaşmağa meyilli olmaları və adətən, çox kiçik dəyişmə tutumu ilə xarakterizə olunmalarıdır [36, 38]. Sintetik ion dəyişdirici qətranlar isə bu çatışmazlıqlardan uzaqdırlar. Qeyri-üzvi sorbentlər termiki davamlılıqlarına və sıx, eyni zamanda nisbətən sərt matrisa qəfəslərinə görə yüksək seçiciliyə malik olmalarına baxmayaraq, praktik əhəmiyyətlərinə görə sintetik ionitlər aparıcı mövqelərini qoruyub saxlayırlar. Bu ionitlərin əsas üstünlüklərinə onların kimyəvi və mexaniki davamlılıqları, yüksək dəyişmə tutumları, onlarla yüksək sürətlə tarazlığın yaranması, müxtəlif xarakterli ionlar daxil etməklə onların xassələrini geniş intervalda dəyişdirmək imkanları, eləcə də

matrisanın tikilmə dərəcəsini möhkəmləndirmək xüsusiyyətləri daxildir [59, 128]. Çağdaş üzvi sintezin imkanları praktik olaraq istənilən matrisa əsasında yeni sorbentlər sintez etməyə imkan verir. Lakin buna baxmayaraq praktikada belə ionitlərin sintezi bir sıra hallarda sənaye miqyasında onların sintezinin mürəkkəbliyi ucbatından mümkün olmur. Aminopolikarbon turşuları funksional qruplu sorbentlər daha aydın xelatəmələgətirici ionitlər kimi məlumdur [4, 61-64, 94, 116, 112, 116, 118, 124, 129, 130, 137, 142, 145, 147, 148, 150, 156, 157, 172, 173, 184, 185, 192, 194-196, 202-204]. Bu ionitlərdə funksional qruplar kimi iminodisirkə və ya iminodipropion turşusu radikallarından istifadə olunur. Stirol və divinilbenzol sopolimerinə tikilmiş iminodisirkə turşusu əsasında sintez edilmiş xeyli sayda – Dowex A-1, Chelex 100, Amberlite 718, Amberlite İRC 748, Diaion CR-11, ANKB-50, ANKB-35 kimi ionitlər xeyli müddətdir ki, istər nəzəri, istərsə də praktik məqsədlərlə geniş istifadə olunurlar [94, 126]. Bu ionitlər hərtərəfli öyrənilsə də, iminodipropion turşusu funksional qruplu sorbentlər haqda bunu söyləmək mümkün deyil. Bunun səbəbi, əsasən onların bir sıra fiziki-kimyəvi parametrlərinin arzu olunan səviyyədə olmaması ilə bağlıdır (cədvəl 1.1.1.).

Qeyd edilənlərlə yanaşı, ədəbiyyatda N_1N,N^1 -etilendi-amintetrasirkə, propilendiamintetrasirkə turşusu funksional qruplu sorbentlər haqqında da məlumatlara rast gəlmək mümkündür [31, 43, 128, 165]. Bu sorbentlər kiçik partiyalarla sintez edilir, praktikada geniş istifadə imkanları olmadığından az öyrənilmişlər. Əksinə, iminodisirkə turşusu funksional qruplu sorbentlərin öyrənilməsinə aid xeyli məqalə mövcuddur. Bu məqalələrdə nəzərdə tutulan ionitlərin əsas fiziki-kimyəvi xassələri, turşu-əsas, kompleksəmləgətirici və seçicilik xüsusiyyətləri, kinetik göstəriciləri, strukturları, səthlərinin xassələri, termiki davamlılıqları kifayət qədər geniş işıqlandırılmışdır. Göstərilənlərə baxmayaraq, alınan nəticələrin interpretasiyasına aid çoxlu məsələlər hələ də açıq qalmaqdadır.

Cədvəl 1.1.1.

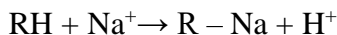
Aminopolikarboksil qruplu sorbentlərin bəzi nümunələri

Funksional-analitik qruplar	Matrisaları	Sorbentlərin markaları	Sorbsiya etdiyi ionlar
$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 	Polistrol- divinilbenzol	Dowex A – 1 Chelex 100 Wofatit MC 50 Lewatit TP 207 ANKB 10 ANKB 35 ANKB 50 KT2(PK-1)	Cu^{2+} , Pb^{2+} Fe^{3+} , Al^{3+} Cr^{3+} , Ni^{2+} Zn^{2+} , Ag^+ Co^{2+} , Cd^{2+} Fe^{2+} , Mn^{2+} Ba^{2+} , Ca^{2+} Na^+
$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 	Polistrol- divinilbenzol	KT4(PK-2)	Cu^{2+} , Fe^{3+} Al^{3+} , Ni^{2+} Zn^{2+} , Co^{2+} Fe^{2+} , Mn^{2+} Ca^{2+} , Na^+

Məlumdur ki, [25, 72, 85] tərkibində aminopolikarbon turşuları saxlayan əksər polikompleksonlar monofunksional olmadıqlarından, onların öyrənilməsi müəyyən çətinliklərlə bağlı olur və fərqli nəticələrin alınması ilə başa çatır. Bununla bağlı iminodisirkə turşusu funksional qruplu xelatəmələgətirici sorbentlərin sintezi üsulları, statik dəyişmə tutumları, turşu-əsas ionlaşma sabitləri, mühitin turşuluğundan asılı olaraq sorbsiya tutumunun dəyişməsi, seçicilikləri, kinetik göstəriciləri, mexaniki və kimyəvi davamlılıqları, konkret hansı iona qarşı daha seçici olmaları, termodinamik göstəriciləri haqda

sistemləşdirilmiş çağdaş araşdırmalar mövcud deyil. Bu səbəbdən də eyni quruluşlu, lakin müxtəlif üsullarla sintez edilmiş belə sorbentləri müqayisə etmək olduqca çətindir. Bu məsələdə digər amillərlə yanaşı, sintez prosesində matrisaya daxil edilən funksional qrupların miqdarının ciddi rolu nəzərə alınmalıdır.

İonitlər polielektrolit geli kimi təsəvvür edildiyindən, kationitlər H^+ , anionitlər isə OH^- -formada yaxşı dissosiasiya edə bilən həll olmayan polimer materiallar olub, həll olan turşu və əsasların xassələrini özlərində saxlayırlar. Aminopolikarbon turşulu funksional qruplu poliamfolitlərdə turşu-karboksil və əsas-amin qrupları olduğundan onlar adi əsas və turşularla titrlənə bilirlər. Sorbentlərin turşu-əsas xassələri əhəmiyyətli göstərici olmasına baxmayaraq, onların bu xassələrinin öyrənilməsinə o qədər də əhəmiyyət verilmir. Bu sinif poliamfolitlərin turşu-əsas xassələrinin öyrənilməsinə bir sıra mənbələrdə rast gəlmək mümkündür [64,92,189,192]. Bu məqsədlə adətən potensiometrlik titrləmənin ayrı-ayrı nümunələr variantından və ya bir nümunənin birbaşa potensiometrlik titrlənməsi metodundan istifadə olunur. Həll olan turşu və əsaslardan fərqli olaraq, ionitin titrləmə əyrisi sistemə neytral duz əlavə edildikdə dəyişikliyə məruz qalır. Çünki ionit 0,1 mol/l NaCl məhlulu ilə təmasda olduqda, ion dəyişmə prosesi hələ NaOH əlavə edilməmiş başlayır. İon dəyişmə nəticəsində məhlula keçən hidrogen ionları mühitin turşuluğunu aşağı salır. Poliamfolitlərin ayrı-ayrı funksional qruplarının qatılığını (miqdarını) ancaq o halda təyin etmək mümkündür ki, turşu-əsas dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri bir-birlərindən ən azı 3 vahid və ya daha çox fərqlənsin. Sorbent fazasında ion dəyişmə reaksiyası



tənliyi üzrə getdiyindən, ionit fazasında məhlulun turşuluğu funksional qrupların dissosiasiya dərəcəsi

$$pH = pK - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (1.1.1.)$$

tənliyi ilə ifadə edilir.

Bu tənlikdə \overline{pH} –ionit fazasında məhlulun turşuluğu; pK –turşu-əsas disso-siasiya sabiti; α – sorbentin funksional qruplarının dissosiasiya dərəcəsini göstərir.

H^+ formada zəif turş xassəli ionitdə dissosiasiya dərəcəsi α ionitin Na^+ ionları ilə nisbi neytrallaşmasına bərabərdir. Belə olan halda $\alpha = 0,5$ olduqda, başqa sözlə, ionit fazasının Na^+ ionları ilə 50% dolması zamanı hesab olunur ki, fəal qrupların

pH -lərinin şərti qiymətləri \overline{pH} -in qiymətinə bərabərdir:

$\overline{pH} = pK(\alpha=0,5)$ [37, 72, 188]. Bu halda pK -nın tapılması üçün ionit fazasında pH -in qiymətinin məlum olması vacib şərtədir. Məhlulda $NaOH$ əlavə edərkən ionitlə udulan Na^+ ionlarının miqdarı analitik kimyanın metodları ilə təyin edilə bilər. Baxmayaraq ki, sorbent fazasında pH -in qiyməti onun məhluldakı qiyməti ilə üst-üstə düşmür, birinci yaxınlaşmada $[Na^+]/[H^+]$ nisbətinin ionit fazasında və məhlulda eyniliyi qəbul edilir. Bu halda turşu-əsas dissosiasiya sabiti pK aşağıdakı tənliklə hesablanı bilər:

$$pK = \overline{pH} = pH + \lg(Na^+) - \lg \frac{[X]}{2} (\alpha = 0,5) \quad (1.1.2.)$$

Bu tənlikdə pK - sorbentin funksional qruplarının turşu-əsas dissosiasiya sabitini; \overline{pH} -sorbent fazasında məhlulun turşuluğunu; $[X]$ -sorbent fazasında funksional qrupların ümumi qatılığını (miqdarını) ; pH – məhlulun turşuluğunu; $[Na^+]$ – məhlulda Na^+ ionlarının miqdarını göstərir.

Bir-birlərindən asılı olmayaraq bəzi tədqiqatçılar əsasən ayrı-ayrı nümunələri potensiometrlik titrləyərək tərkiblərində iminodisirkə funksional qrupları saxlayan iondəyişdiricilərin şərti dissosiasiya sabitlərini təyin etmişlər. 1.1.2 tənliyinə görə hesablamalar nəticəsində müxtəlif neytrallaşma dərəcələri üçün Dowex A-1 sorbentinin funksional qruplarının pK_{a1} və pK_{a2} kəmiyyətlərinin təyini zamanı müəyyən edilmişdir ki, dissosia-

siya dərəcəsinin yüksəlməsilə pK_a -nın da qiymətləri yüksəlir: pK_{a1} üçün $\alpha=0,125$ olduqda 2,37-dən, $\alpha=0,875$ olduqda 3,50-yə qədər, pK_{a2} üçün isə $\alpha=0,125$ olduqda 7,47-dən, $\alpha=0,875$ olduqda 8,45-ə qədər artım müşahidə olunur (cədvəl 1.1.2.). pK_{a1} və pK_{a2} -nin qiymətlərinin hesablanmasında müəlliflər ionlaşma dərəcəsi üçün $\alpha=0,5$ -dən istifadə etmişlər [131].

Cədvəl 1.1.2.

Dowex A-1 və benziliminodisirkə turşusu üçün pK_a -nın qiymətləri

Öyrənilən obyekt	pK_{a1}	pK_{a2}
Dowex A-1 (0,1M NaCl)	$2,97 \pm 0,06$	$8,55 \pm 0,18$
Dowex A-1(1,0 M NaCl)	$2,96 \pm 0,16$	$8,58 \pm 0,06$
Benziliminodisirkə turşusu (0,1 M NaCl)	$2,43 \pm 0,02$	$8,90 \pm 0,06$
Benziliminodisirkə turşusu (1,0 M NaCl)	$2,27 \pm 0,09$	$8,69 \pm 0,06$

Müəlliflər su fazasının analizinə əsasən sorbent məsamələlərində ionogen qruplarda hansı proseslərin getməsi haqda mühakimə yürütməyin mümkün olmadığını göstərirlər. Buna baxmayaraq Dowex A-1 üçün alınan qiymətlər onun monomer analoqu benziliminodisirkə turşusunun uyğun pK_a kəmiyyətlərindən çox da fərqlənmir. Bu metodu ancaq əlavə edilən duzun xeyli artıq miqdarında tətbiq etmək mümkündür. Çünki bu halda titrləmə prosesində Na^+ ionlarının qatılığı cüzi dəyişdiyindən onların ayrıca təyin edilməsinə ehtiyac qalmır. Sadələşdirmələrin hesabına hesablamalarda ancaq kobud nəticələr alınır. Çünki reaksiyada iştirak edən komponentlərin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən spesifik qüvvələr və fiksə olunmuş ionların elektrik potensial sahələrinin təsiri nəzərə alınmır.

Yapon alimi T.Miyajima [161-162] həmkarları ilə birlikdə monomer turşu və əsaslarda olduğu kimi bilavasitə titrləmə ayrılardan poliakril turşusunun funksional qruplarının pK_a -

sını təyin etmişdir. Monomer analoqların pK_a -sının hesablanmasında tətbiq edilən Henderson-Hasselbax tənliyindən istifadə olunmuşdur:

$$pH = pK_a \pm \lg(\alpha / 1 - \alpha) \quad (1.1.3.)$$

bu formulda + turşu üçün, – isə əsas olduqda istifadə olunur. $pH = f(\alpha / 1 - \alpha)$ düz xətt asılılığının əyilmə bucağının tangensi ± 1 -ə bərabər olduqda, $\alpha = 0,5$ qiyməti üçün $pK_a = pH$ alınır. Polimetakril turşusunun funksional qruplarının pK_a -sını hesablamaq üçün 1.1.3. tənliyini tətbiq etdikdə göstərilmişdir ki, pK_a kəmiyyəti sabit olmayıb, dissosiasiya dərəcəsi α -nın yüksəlməsi ilə artır. Eləcə də fon elektrolitinin qatılığı da alınan qiymətlərə təsir edir. Polimetakril turşusunun monomer analoqu sirkə turşusunda isə oxşar mənzərə müşahidə olunmur. Məsələ burasındadır ki, α -nın yüksəlməsi ilə polimetakril turşusunun səthində mənfi yükün toplanması baş verir. Nəticədə isə H^+ ionlarının elektrostatik cazibəsi güclənir. Qeyd edilən müəlliflər polimetakril turşusunun həqiqi dissosiasiya sabitini $\alpha = 0$ -da $pK_a = f(\alpha)$ asılılığından ekstrapolyasiya yolu ilə təyin etmişlər. Həmin müəlliflərə görə, $\alpha = 0$ halında pK_a -nın fon elektrolitinin qatılığından asılılığı hissediləcək səviyyədə olmur, pK_a üçün alınan 4,3 qiyməti isə ($\mu = 0,1 \text{ NaClO}_4$) sirkə turşusunun ionlaşma sabitinə yaxındır. Sirkə turşusu üçün bu kəmiyyət 4,56-ya bərabərdir ($\mu = 0,10 \text{ NaClO}_4$). Alınan qiymət polimetakril turşusu üçün həqiqi dissosiasiya sabiti hesab olunur.

Polimer xelat sorbentlərin potensiometrlik titrləmə ayrılmasının monomer analoqların potensiometrlik titrləmə ayrılmasına oxşar olmalarına baxmayaraq dissosiasiya sabitini hesablamaq üçün Henderson-Hasellbax tənliyindən istifadə etmək olmaz. Çünki onların funksional qruplarının dissosiasiya sabitləri sabit kəmiyyət olmayıb, neytrallaşma dərəcəsinin artması ilə 2 tərtib azalırlar [130, 188], $pH = f[\lg(\alpha / 1 - \alpha)]$ asılılığı isə xəttiləşir, lakin onun əyilmə bucağı vahidə bərabər olmur. Bu onunla əlaqədardır ki, sorbent fazasının pH-nı ölçmək mümkün deyil. Təbii ki, bu halda funksional qrupların dissosiasiya dərəcəsinə

də təyin etmək mümkün olmur. Henderson-Hasellbax tənliyindən hesablanan dissosiasiya sabiti polimer iondəyişdirici materiallar üçün termodinamik kəmiyyət kimi qəbul edilmir. Çünki dissosiasiya sabiti neytrallaşma dərəcəsiindən, fon elektrolitin növündən və qatılığından asılı olur. Bunula əlaqədar olaraq polimer xelat sorbentlərin funksional qruplarının termodinamik turşu-əsas dissosiasiya sabitini hesablamaq üçün bir neçə üsul təklif edilmişdir [16, 37, 101, 143, 180, 188, 189, 192]. Bunlardan Kaçalski və Marinskinin, Szabadkanın metodlarını, statistik və üç parametr metodlarını xüsusilə qeyd etmək lazımdır. Kaçalski həmkarları ilə birlikdə zəif dissosiasiya edən, həll olan polielektrolitlərin neytrallaşması prosesini ifadə edən model işləyib hazırlamışlar ki, sonradan həmin model həll olmayan polielektrolitlərə tətbiq olunmuşdur [37]. Təklif olunan modeldə ionitin matrisasına polimer zəncirin toru kimi baxılır. Bu torların hər birinin funksional qrup daşıyan silindr formalı n_m sayılı sərt monomer seqmentlərdən təşkil olunduğu təsəvvür edilir. “Zəncir” qismində şəbəkənin iki qovşağı arasında matrisa elementi götürülür. Gel n_p zəncirlərindən təşkil olduğundan, hər bir zəncir Z elementar halqalarından formalaşır. Zəif turşu xassəli ionitdə H^+ ionlarının sayı n_m α -ya bərabər olduğundan hər bir özak elektroneytral olur. Kaçalski modelinin əsas ideyası onunla ifadə olunur ki, polielektrolitin hər bir sonrakı funksional qrupunun dissosiasiyası üçün tələb olunan enerji dissosiasiya dərəcəsinin artması ilə dəyişilir. Bu isə polimer zəncirində mənfi elektrik yükünün toplanması və polimer matrisanın strukturunun dəyişməsi ilə izah olunur. Modelin riyazi ifadəsi üçün F. Helferixdə təklif edilən tənlikdən istifadə edilir:

$$pH = pK_{HR} - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} + \frac{0,434 (\partial Gel)}{\int_{nH,h}^+} + \lg \frac{m+\gamma}{m} \quad (1.1.4.)$$

Tənlıkdəki G_{el} – elektrostatık sərbəst enerjını, n_H və n_m – sorbent matrisasındakı hidrogen ionlarının və funksional qrupların mol miqdarlarını, h -iki qonşu halqa arasındakı məsafəni,

m-polielektrolit fazasında mənfi yüklənmiş qrupların molyallığını, γ_+ – ionun məhluldakı fəallıq əmsalını, γ_- – ionun sorbent fazasında fəallıq əmsalını, k – Bolsman sabitini, T - t_+ mütləq temperaturu göstərir. Tənlikdən istifadə etmək müəyyən riyazi qabiliyyət və yaxşı eksperimentatorluq tələb edir. Yəqin buna görə, məlum tənliyin istifadəsi ilə bağlı ədəbiyyatda yetərinə məlumatlara rast gəlmək mümkün deyil. Bu tənlikdə üç toplanandan pK_{HR} – əlavə proseslərlə mürəkkəbləşməmiş, “ideal” dissosiasiyayı sərbəst enerji vasitəsilə ifadə edən sabitdir; $(\partial G/\partial \alpha)_{nH,h}$ toplananı politurşuların titrlənməsi zamanı fərqi nəzərə almaqla pK_{HR} -ə bərabər dissosiasiya sabitli hipotetik turşunun mövcudluğunu nəzərdə tutur. Bu toplanan elementar halqada funksional qrupların sayından, şişməmiş polielektrolitdə halqalar arasında məsafədən, şişmiş polielektrolitin həcmindən və Debayın tərs radiusundan asılıdır. Axırını toplanan tarazlıq məhlulunda və polielektrolit geli arasından pH fərqi nəzərdə tutur. Tənliyin axırını üzvünə daxil olan ayrı-ayrı fəallıq əmsallarının nisbətini bilavasitə ölçmək mümkün olmasa da, onu qiymətləndirmək hökmən lazımdır. Kaçalski spesifik qarşılıqlı təsirləri nəzərə almamış və qüvvətli şişmə qabiliyyətli gellərin və az miqdarda eninə rəbitəli ionitlər üçün istifadəsi mümkün olan yaxınlaşma metodundan istifadə etmişdir. Kaçalski modeli ancaq birəsaslı polielektrolitlərin protolitik tarazlığını ifadə etmək üçün istifadə edilə bilər. Bu nəzəriyyə zəif tikilmiş polimetakril turşusu gelinin nümunəsində öz təsdiqini tapmışdır [37].

Kaçalski modelinin sonrakı inkişafı [40]-da nisbətən yüksək tikilmə dərəcəli sorbentlərə tətbiq edilməklə davam etdirilmişdir. Marinski modeli polielektrolitləri Kaçalskiyə görə fikir yürütməklə, Hibbs-Donnan nəzəriyyəsinə əsaslanmaqla inkişaf etdirilmişdir. Marinski metoduna görə müəyyən yüklü üçözlü şəbəkəli tikilmiş polielektrolitlər xarici məhlulun komponentləri üçün nüfuzədiçi membran rolunda çıxış edir. Fazalar arasında ionların paylanması membranlarda tarazlığı ifadə edən Donnan

potensialına oxşar ionların fəallıqlarının nisbəti şəklində yazılmışdır. Hidrostatik təzyiqi və Kaçalskinin polielektrolitlər nəzəriyyəsini nəzərə alaraq ionitlərin funksional qruplarının dissosiasiya sabitlərini hesablamaq üçün Marinski

$$pH = pK_{HR} - \lg \frac{1-\alpha}{K_T^{\alpha}} + \lg \frac{\bar{a}_{m^+}}{RT_{HX}} + \frac{0,4343}{\left(\frac{\partial G_{el}}{m} \right)_+} + \frac{\pi(0,4343)}{\left(V^- - V \right)}$$

(1.1.5.)

($\partial \omega$)

tənliyindən istifadə etmişdir: tənlikdəki: pK_{HR} – axtarılan “həqiqi” dissosiasiya sabitini; pH – tarazlıq halında məhlulun turşuluğunu; α – politurşunun dissosiasiya dərəcəsini; $G_{el} = 0$ mənfi yük daşıyan ionlaşmış polianionun elektrostatik sərbəst enerjisini; ω – ionit fazasında Me^+ (Na^+) kimi kiçik ionların qatılığı ilə təyin edilən Debayın tərs radiusunu; \bar{V}^- – MeX və ya HX elektrolitinin parsial molyal həcmi; π – ionitin tikilməsi zamanı sıxılma təzyiqini (osmotik əmsal); a_{m^+} və \bar{a}_{m^+} – uyğun olaraq əks ionların məhlulda və bərk fazada fəallıqlarını xarakterizə edir.

Şişmiş ionitdə osmotik əmsalı qiymətləndirmək üçün Kaçalski modelindən, sorbent fazasında elektrostatik sərbəst enerjini qiymətləndirmək üçün isə təsadüfi yolunu azmış molekul modelindən istifadə olunmuşdur. Ümumi rəyə görə tikili strukturlu şişmiş sorbentlərin belə sistemlərlə oxşarlıqları vardır. Bu zaman göstərilən gümanlar nəzərə alınmışdır: şişmiş sorbentin osmotik əmsalı makromolekuldakı əks ionun fəallıq əmsalına bərabərdir; qonşu funksional qruplar arasındakı qarşılıqlı əlaqələr çox cüzdür, onları nəzərə almamaq olar; tikilmiş polielektrolitin heterogenliyi çox kiçik olduğundan simmetriya prinsipi təsir etmir.

Yuxarıdakı tənliklə iminodisirkə funksional qruplu Dowex A-1 ionitinin dissosiasiya sabiti pK_a üçün 2,77 qiyməti müəyyən edilmişdir [101]. Bu qiymət dissosiasiya dərəcəsinin 0,2-dən 0,9-a qədər aralığında orta qiymət olmaqla dissosiasiya dərəcəsi α -nın eyni intervalında iminodisirkə turşusu üçün

hesablanmış 2,54 qiyməti ilə yaxşı uzlaşır. Lakin α -nın 0,2-dən aşağı və 0,9-dan yuxarı qiymətlərində ionlaşma sabiti üçün alınan qiymətlər xeyli yüksək olur. Z.Harju və T.Kruka [142] görə bunun səbəbi analizlərin sisteməlik xətası ola bilər. Bizcə, α -nın 0,2-dən aşağı qiymətlərində osmotik əmsalın hesablanması silindrik modelə əsaslandığından yükün aşağı sıxlığında bu modelin tətbiq edilməsi qəbul edilə bilməz və ümumən uyğun olmayan nəticələrlə sonuclandır. Metakril turşusu və difenilbenzol (1 və 5% miqdarında) sopolimerinin pK_a -sını hesablamaq üçün 1.1.4. və 1.1.5. tənliklərindən istifadə edilmiş, 1.1.4. ilə pK_a üçün $5,6 \pm 0,35$, 1.1.5. ilə isə $4,81 \pm 0,05$ qiymətləri alınmışdır. Alınan qiymətlər ionlaşma dərəcəsinin 0,2-0,75 qiymətləri aralığında dəyişməmiş, demək olar ki, sabit qalmışlar. Qiymətlərdəki fərq onunla izah edilmişdir ki, hər iki tənliyə fəallıq əmsalları kimi məchul kəmiyyətlər daxil olduğundan, onların təcrübədə təyini mümkün deyildir. Müəlliflər iddia edirlər ki, onların aldığı qiymətlər polimetakril turşusunun monomer analoqu izoq turşusunun dissosiasiya sabiti ilə -4,86 yaxşı uzlaşır.

Oxşar sistemlərin termodinamik modelləri üçün əsas mürəkkəb məqam tarazlığın məhlulda duzların qatılığında qüvvətli şəkildə asılılığı ilə əlaqədardır. Bütün belə məsələlərdə vəziyyəti mürəkkəbləşdirən əsas məqam bərk fazada (ionit fazasında) fəallıq əmsalının ölçülməsi üçün metodun olmamasıdır. Bundan başqa osmotik əmsal, sərbəst elektrostatik enerji kimi parametrlər nəzəri qiymətləndirildiyindən, onları geniş intervalda dəyişdirmək mümkündür. Polimer zəncirində halqanın uzunluğu funksional qrupun halqanın ortasında yerləşməsi fərziyyəindən çıxış edilərək hesablanır. Parsial molyar həcm H^+ -formada quru sorbentin sıxlığının qiymətinə əsasən, monomer halqaların miqdarı isə statistik elementdə ixtiyari seçilir. Polimer xelat sorbentlərin funksional qruplarının termodinamik dissosiasiya sabitlərinin təklif olunan hesablama metodlarının ciddi çatışmazlığı kimi xeyli əmək tələb edən eksperimentləri

xüsusilə qeyd etmək lazımdır. Buraya hər titrləmə mərhələsində məhlulun pH–nın təyini, sorbentin udduğu suyun miqdarı, məhlulda və sorbent fazasında natriumun miqdarı aid edilir.

Kaçalski və Marinski modelləri ancaq birəsaslı polielektrolitlərin ionlaşma sabitinin hesablanmasında istifadə oluna bilər. İkiəsaslı polielektrolitlərin ionlaşma sabitini hesablamaq üçün isə üç parametr və Szabadka metodlarından istifadə olunur. İkinci metodda potensiometrlik titrləməyə iondəyişmənin xüsusi halı kimi baxılır.

Çoxəsaslı turşular üçün Şvartsenbax tənliyinə əsaslanmaqla polielektrolitlərin funksional qruplarının ionlaşma sabitini hesablamaq üçün metod təklif edilmişdir. Modelin başlanğıc şərtləri qismində sərbəst diffuziya edən əks ionların, məsələn H^+ və A^+ ionlarının Donnan paylanması nəzərə alınmışdır. Ö.Szabadka göstərmişdir ki, sorbentin potensiometrlik titrləmə əyrisində ayrı-ayrı ionlaşma mərhələləri (pillələri) müşahidə edilirsə, bu halda Şvartsenbax tənliyi

$$pK_{ai} = pH \pm \lg \frac{a_A}{(A)} + \lg \frac{4 - a^- + n - i}{a^- - n + i} \quad (1.1.6.)$$

şəklində yazıla bilər [191]. Bu tənlikdə: pH–məhlulun turşuluğu; a_A – su fazasında əks ionların fəallığı; (A) – sorbentdə suyun miqdarı nəzərə alınmaqla kimyəvi əlaqəli və udulan ionların miqdarına əsasən hesablanan fərdi əks ionların qatılığı

(mmol/q sorbentdəki suyun miqdarı); a^- – gerçək dissosiasiya dərəcəsidir. Bu kəmiyyət sorbent fazasında suyun miqdarı, sorbentin tutumu və kimyəvi əlaqəli və udulmuş əks ionların miqdarı məlum olarsa hesablanı bilər. İminodisirkə funksional qruplu Ligandex-1 sorbenti üçün elektroneytrallıq prinsipi və maddi balans tənliyi, hidrogen ionlarının əks ionlarının fəallığı, suyun avtoprotolizi nəzərə alınmaqla funksional qrupların gerçək ionlaşma dərəcəsi, eləcə də termodinamik dissosiasiya sabitləri 1.1.6. tənliyi ilə Ö.Szabadka tərəfindən hesablanmışdır [191]. İonlaşma sabitləri üçün $pK_{a1}=3,10\pm 0,07$, $pK_{a2}=9,12\pm 0,05$,

$pK_{N1}=1,44\pm 0,03$ qiymətləri alınmış və bunların sorbentin neytrallaşma dərəcəsi az asılılığı göstərilmişdir.

R.Baysuz və E.Höqfeldt [123, 143] həmkarları ilə poli-elektrolitlərin ionlaşma sabitini hesablamaq üçün üç parametrlə modelini təklif etmişlər. Monofunksional kationitlə birvalentli ionun dəyişmə reaksiyasının tarazlığını xarakterizə edən sabit

$$pK_a = -\lg K_{Na^+} \quad ($$

$$= pH - \lg \frac{\alpha}{a} + \lg a \quad 1$$

$$1 \quad 1$$

$$1 \quad 7$$

$$- \quad)$$

$$\alpha$$

tənliyi ilə ifadə edilə bilər. Üç parametrlə model ionitin funksional qruplarının bir-birləri ilə qarşılıqlı təsirdə olduqlarını qəbul edir; həmin təsirləri nəzərə alaraq qeyd etdiyimiz reaksiyanın termodinamik tarazlıq sabiti - K_a (1.1.8) tənliyi ilə yazıla bilər:

$$pK_a = \int \int pK_{H^+} + d\alpha = \frac{1}{3} (lpK_0 + pK_1 + pK_m) \quad (1.1.8.)$$

Üç parametrlə metodunda pK_H üçün empirik tənlik α^2 əvəzinə α -nın funksiyası şəklində ifadə edilir. Sonda 1.1.8 tənliyi $pK = a + b\alpha + c\alpha^2$ (1.1.9.) şəklinə düşür. Bu halda

$a = pK_0$; $b = 2(pK_m - pK_0)$; $c = pK_0 + pK_1 - 2pK_m$. 1.9 tənliyinə daxil olan a, b və c-nin qiymətləri minimallaşdırma prosedurundan tapıla bilər [117]. Qeyd edilən kəmiyyətlər bu yolla tapıldıqdan sonra, pK_0 , pK_1 , pK_m parametrlərinin qiymətləri hesablanıla bilər. pK_0 və pK_1 uyğun olaraq $\alpha=0$ və

$\alpha=1$ sərhəd qiymətlərinə – sorbentin tamamilə protonlaşmış və deprotonlaşmış formalarına aiddirlər. pK_m parametri isə α -nın istənilən qiyməti ilə onun son qiyməti arasındakı sorbentin ixtiyari formasına aiddir.

Üç parametr metodundan istifadə etməklə Ligandex 1 və Amberlite IRC-718 ionitlərinin ionlaşma sabitləri hesablan-

mışdır [135]. Ligandex 1 sorbentinin titrləmə əyrisində Dowex A-1, Amberlite İRC-718 və Chelex 100 kimi geniş məlum olan sorbentlərdən fərqli olaraq üç sahə müşahidə edilmişdir: $0 < \text{pH} < 2,5$ (I sahə), $2,5 < \text{pH} < 6$ (ikinci sahə) və $8 < \text{pH} < 11$ (üçüncü sahə). Bu isə müəlliflərə [143] hər üç ionlaşma sabitini hesablamağa imkan vermişdir (Cədvəl 1.1.3.).

Szabadka və üç parametr metodları ilə hesablanmış dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri bir-birlərindən fərqlənir. Szabadka metodu ilə hesablanmış sabitlərin qiymətləri öyrənilən sorbentlərin monomer analoqu benziliminodisirkə turşusunun ionlaşma sabitinə yaxınlığı ilə fərqlənir. Szabadka metodunun üstünlüyü onunla bağlıdır ki, dissosiasiya sabitinin qiyməti ancaq sorbent fazasına aiddir. Üç parametr metodu ilə hesablanan dissosiasiya sabitinin qiyməti isə hər iki tarazlıq fazasına (sorbent-sorbat) aid olmaqla qarışıq hesab olunur. Szabadka metodunun çatışmazlığı kimi təkcə məhlulun pH -ı deyil, kimyəvi əlaqəli və udulmuş əks ionların, udulmuş suyun miqdarının təyin edilməsi göstərilir. Szabadka metodu ilə Ligandex 1 üçün pK_{a1} -in 2,77-yə bərabər nəticə [37]-də alınan qiymətə yaxınlığı ilə diqqəti çəkir.

[123]-ün müəllifləri Amberlite İRC-718 (iminodisirkə qruplu divinilbenzol ilə stiolun sopolimeri) və P-127 (xinolin qruplu tikilmiş polistirol) ionitlərinin funksional qruplarının dissosiasiya sabitləri Marinski və üç parametr metodları ilə hesablanmışdır. Amberlite İRC-718-in titrləmə əyrisində iki, P-127-nin titrləmə əyrisində isə bir ionlaşma pilləsi müşahidə olunmuşdur. Üç parametr metodu ilə hər iki sorbent üçün eksperiment nəticələri yüksək dəqiqliklə yazılsa da, bunu Marinski metodu haqqında demək mümkün deyil. Belə ki, Marinski metodunda $\text{pK}_a = f(\alpha)$ asılılığında əyilmə bucağının tangensinin tapılması tələb olunur. Bunun üçün isə sorbenti xarakterizə etmək üçün əlavə eksperiment məlumatlarına ehtiyac duyulur. Hesablanan ionlaşma sabitləri məhlulun ion gücündən və sorbentin ionlaşma dərəcəsiindən asılı olur. Bu asılılıq P-127

sorbenti üçün Marinski metodu ilə hesablama zamanı xüsusilə aydın müşahidə olunur: α -nın artması ilə pK_a xətti şəkildə yüksəlir. Müəlliflərin ümumi rəyinə görə, belə asılılıq makroməsəmli ionitlər üçün xarakterikdir. P-127 sorbentinin dissosiasiya sabitinin hesablanmasında matrisanın təsirini aradan qaldırmaq məqsədi ilə ekstrapolyasiya vasitəsilə $\alpha=0$ halı üçün $pK_a=f(\alpha)$ xətti asılılığında $pK_a=3,73$ (0,05 M NaCl) və $pK_a=3,86$ (0,5 M NaCl) qiymətləri alınmışdır. Lakin pK_a üçün müxtəlif metodlarla alınan qiymətlər P-127 sorbentinin monomer analoqu xinolin 2-karbon turşusunun 4,76-ya bərabər (0,1M NaNO₃) dissosiasiya sabitinin qiymətindən əhəmiyyətli dərəcədə kiçikdir. İonlaşma sabitlərinin qiymətlərindəki bu fərqi müəlliflər sorbentin sintezi prosesində funksional qrupların kimyəvi strukturlarının mümkün dəyişmələri ilə izah edirlər.

Amberlite İRC-718-in Marinski metodu ilə dissosiasiya sabitləri üçün hesablanmış qiymətlər P-127 ilə müqayisədə nisbətən yaxşı uzlaşırlar. Bu halda $\alpha=0,85$ -ə qədər pK_a -nın qiyməti dəyişməyib, demək olar ki, sabit qalır, α -nın bundan yüksək qiymətlərində isə kəskin şəkildə yüksəlir. Ancaq pK_{a2} üçün Amberlite İRC-718-in Marinski metodu ilə hesablanan qiymətləri – 9,03 (0,05 M NaCl) və 8,52 (0,5 M NaCl) və üç parametr metodu ilə hesablanan qiymətlər – 9,39 (0,05 M NaCl) və 8,90 (0,5 M NaCl) benziliminodisirkə turşusunun ionlaşma sabitlərinin qiymətləri ilə yaxşı uzlaşır. Benziliminodisirkə turşusu Amberlite İRC-718-in və tərkibində iminodisirkə turşusu saxlayan Ligandex-1-in monomer analoqudur.

Marinski və üç parametr metodlarının sadalanan bütün çatışmazlıqlarına baxmayaraq hər iki modellə alınan ionlaşma sabitinin termodinamik qiymətləri yaxın kəmiyyətlərlə xarakterizə olunurlar. Hansı modelin seçilməsi tələb olunan informasiyanın xarakterindən asılı olur. İon dəyişmə proseslərinin yazılmasında üç parametr modelinin uğurla istifadə edilə bilməsi barədə ədəbiyyatda məlumatlara rast gəlmək mümkündür. Marinski modelinə gəlincə, sorbentin fiziki-kimyəvi parametrləri

lərini daha əhatəli incələmək tələb olunan hallarda bu metoda müraciət etmək məqsədəuyğun olardı. Bu halda çoxlu sayda təcrübə məlumatları əldə etmək tələb olunur. Üç metoddan heç biri sorbentlərin turşu-əsas xassələrini xarakterizə etmək üçün geniş praktik tətbiq sahəsi tapmamışdır. Bu onunla əlaqədardır ki, hesablamalar aparmaq üçün xeyli sayda əlavə informasiyaya ehtiyac duyulur. Bununla yanaşı, nəzəri parametrlərin bəzi qeyri-müəyyənlikləri də nəzərdə tutulmalıdır. Bütün bu anaxronizmlərdən yaxa qurtarmaq məqsədilə polielektrolitlərin dissosiasiya sabitlərini hesablamaq üçün daha sadə hesablama üsuluna ehtiyac duyulduğundan, tədqiqatçıların əksəriyyəti Henderson-Hasselbaxın modifikasiya olunmuş sadə empirik tənliyinə üstünlük verir:

$$pH = pK_a \pm \lg(\alpha/1-\alpha) \quad (1.1.10.)$$

Bu tənlikdə pK_a və n empirik kəmiyyətlərdir. Tarazlıq məhlulunun pH-nın qiymətləri və həmin qiymətlərə uyğun hesablanmış α -nın qiymətləri əsasında $pH = f(\lg \alpha/1-\alpha)$ qrafik asılılığı qurulur. Bu qrafikdən $\alpha=0,5$ qiymətinə uyğun pK_a -nın qiyməti tapılır, düz xəttin əyilmə bucağının tangensinin qiymətinə görə isə n -in qiyməti müəyyənləşdirilir. $n=1$ olduqda, yəni əyilmə bucağının tangensi 45^0 -yə bərabər olduqda Henderson-Hasselbaxın modifikasiya olunmuş tənliyi “həqiqi” dissosiasiya sabitinin logarifmik formasına çevrilir. Çoxlu sayda məqalələrdə $pH - \lg(\alpha/1-\alpha)$ asılılığının xətti olduğu göstərilmiş, bəzi işlərdə isə bu asılılığın xəttilikdən kənara çıxdığı kimi, pK_a sabitinin də fiziki mənası nəzəri baxımdan axıradək əsaslandırılmır. n haqqında da birqiymətli fikir söyləmək mümkün deyil. pK_a ilə polielektrolitlərin fiziki xassələri arasında hansısa ciddi əlaqə müəyyən edilməmişdir. Buna baxmayaraq pK_a ionitlərin turşuluq ölçüsü kimi çoxlu sayda elmi işlərdə geniş istifadə olunur. n kəmiyyətinin turşuluqla bağlı hansı rolu oynadığı barədə ümumiyyətlə analitik xarakterli hansısa fikir söylənilmir. Lakin bu parametrlə sorbentlərin fiziki xassələri arasında hansısa asılılığın olduğu güman edilir. n -in sorbent-

lərin strukturundan və bəzi xassələrindən asılılığı haqda müəyyən məlumatlar mövcud olsa da, eyni funksional qruplu və matrisalı iondəyişdiricilərdə fərqli kəmiyyətlərin alınması heç cür anlaşılmır.

[63]-ün müəllifləri iminodisirkə funksional qruplu ANKB-50, ANKB-10 və Wofatit MC ionitlərini potensimetrik titrləmiş, qeyd edilən tənliyin köməyi ilə onların dissosiasiya sabitlərinin qiymətlərini müəyyən etmişlər. Alınan nəticələri müqayisə etmək xeyli çətin olduğundan, onları cədvəlləşdirməyi qərara aldığımız (cədvəl 1.1.3.).

Cədvəl 1.1.3.

İminodisirkə qruplu bəzi ionitlərin turşu-əsas xassələri

Sorbent	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{N1}	pK_{N2}
ANKB-50	$4,8 \pm 0,1$ (n=1,4)	$9,2 \pm 0,2$ (n=2,8)	$1,60 \pm 0,05$ (n=0,5)	$0,17 \pm 0,01$ (n=0,3)
ANKB-10	$5,8 \pm 0,1$ (n=3,5)	$8,6 \pm 0,2$ (n=1,0)	$1,55 \pm 0,05$ (n=0,6)	$0,15 \pm 0,01$ (n=0,5)
Wofatit MC-50	$4,2 \pm 0,1$ (n=1,0)	$9,7 \pm 0,2$ (n=1,4)	$0,76 \pm 0,02$ (n=0,5)	$0,42 \pm 0,02$ (n=0,4)

Cədvəl 1.1.3.-dən göründüyü kimi, ANKB-10 amfoliti ANKB-50 və Wofatit MC 50 ilə müqayisədə dietanolamin qruplarının tam oksidləşməməsi səbəbindən kimyəvi baxımdan daha az bircinslidir. Buna baxmayaraq onun pK_{a1} -nin hesablanmasında n daha yüksək qiymət almışdır. Müəlliflərin qənaətinə görə, bu effekt sorbent matrisasında iminodisirkə qrupları ilə yanaşı monosirkə və ya digər karboksil qruplarının da olması ilə bağlıdır. Bütün bu karboksil qruplarının dissosiasiyası n-in kifayət qədər böyük qiymətində pK_a -nın orta qiyməti ilə ifadə olunması ilə izah olunur. Belə yanaşma sorbent fazasında yaranan komplekslərin davamsızlıq sabitinin orta qiymətinin tapılmasında əlverişli ola bilər. Daha böyük qeyri-bircinslilik

aminqruplarının əsaslığının təyini zamanı da istifadə edilə bilər. Hər bir sorbent üçün aminqruplarının iki pK_N qiyməti hesablanmışdır. Bu halda iminodisirkə qruplarının azot atomlarının miqdarı ANKB-50>ANKB-10>Wofatit MC 50 sırası üzrə azalır ki, bu da yəqin ki, sorbentlərdə digər aminturşu qrupların və aminlərin miqdarının yüksəlməsi ilə bağlıdır.

Beləliklə, ədəbiyyat materiallarının analizi karboksil qruplu sorbentlərlə daha əhatəli və reallığa yaxın araşdırmaların aparıldığını təsdiq edir. Bunlara başlıca olaraq metakril və akril turşuları ilə DVB (divinil benzol) əsasında sintez edilmiş sorbentləri misal göstərmək olar. Bu sorbentlər məlum struktura malik olmaqla monofunksional, kimyəvi davamlı və regenerasiyaya meyillilikləri ilə fərqlənir. Bu səbəbdən də bu sorbentlər müxtəlif nəzəri modellərin yoxlanması üçün əsas araşdırma obyektini kimi geniş istifadə edilir. Sorbentlərin potensiometrik titrləmə əyrilərinin eksperimental araşdırmalarının müxtəlif müəlliflər tərəfindən təkrarlanması göstərsə də [189], bu məsələlərə həsr olunmuş ədəbiyyat məlumatlarında məhlulun pH-nın titrantın qatılığından asılılığı kimi eksperimental məlumatlar verilmir. Bir sıra hallarda isə təcrübə məlumatları qrafik formada verildiyindən hesablamalarda istifadə etmək mümkün olmur, deməli müxtəlif nəzəri modelləri sadəcə tutuşdurmaq mümkün olur. V.S.Soldatov bu eksperimentləri təkrarlayaraq belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, kənarə çıxmaların mövcudluğu istifadə olunan sorbentlərin səthinin qeyri-bircinsliliyi ilə izah olunmalıdır [189]. Onun fikrincə, həqiqi tarazlığın yaranması, neytrallaşma proseslərinin başa çatmasına həftələr, bəzən aylar tələb olduğundan, yaranan fərqlər bu amillə izah olunmalıdır. Bizə görə başqalarının aldıkları nəticələrə şübhə ilə yanaşmaqdan əvvəlki müəlliflərin göstərdikləri metodika ilə aparmaq daha doğru olardı.

Tərkibində piridin saxlayan vinilpiridin sırası AN-23, AN-25, AN-40, AN-41, AN-42, AN-44, AN-45, AN-47 zəifəsaslı anionitlərinin turşu-əsas xassələri potensiometrik

titrləmə vasitəsilə öyrənilmiş və bu sorbentlərin funksional qruplarının pK_a kəmiyyətləri hesablanmışdır. Alınan qiymətlərin 5,13-4,20 aralığında dəyişdiyi müəyyənləşdirilmiş, AN-47, AN-48 və AN-49 anionitlərində titrləmə iki mərhələdə getdiyindən uyğun olaraq 7,15 və 3,75; 8,00 və 4,80; 7,50 və 4,70 qiymətləri alınmışdır. Göstərilən qiymətlərdən piridin halqasına qoşulmuş əvəzləyicilərin turşu-əsas xassələrinə təsirini aydın görmək mümkündür. DVB və 5-etil-2-vinilpiridin əsasında sintez edilmiş A-41 anionitində anionitin əsaslığının yüksəlməsilə bu təsir daha aydın hiss olunur. AN-40 və AN-47 anionitlərinin $pH-lg(\alpha/1-\alpha)$ asılılığından pK_a -ları hesablanmışdır. Qrafikə görə müəyyən edilən qiymətlər cədvəl qiymətlərindən fərqlənir. AN-40 üçün qrafikdən tapılan qiymət 8,75, AN-47 üçün isə ikinci mərhələ üçün 7,15, ikinci disosiasiya mərhələsi üçünsə 9,35-ə bərabərdir. Vinil qruplu monomerlərə β vəziyyətdə aminəvəzləyicilərin daxil edilməsi amin qruplarının elektronodonor təsirindən fəallıqlarının yüksəlməsi qeyd edilən effekti yaxşı izah edir [72, 85, 88].

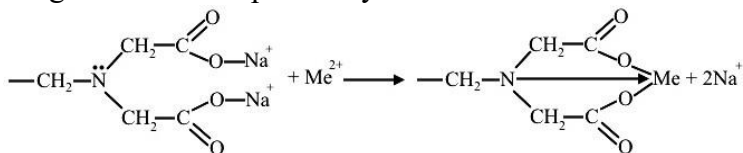
1.2. Xelatəmələgətirici sorbentlərin kompleksəmələgətirmə xassələri

Metal ionlarının və bir sıra anionların sorbentin funksional qrupları ilə qarşılıqlı təsirinin xarakteri bu qrupların təbiəti, kompleksəmələgətirici ionun məhluldakı vəziyyəti və təbiəti, eləcə də sorbsiya şəraitindən asılıdır. Axırınıc amilə məhlulun pH -ı, ion gücü, ionun məhluldakı qatılığı, monomer liqandın təbiəti və digər parametrlər daxildir. Metal ionlarının sorbsiyası zamanı ion və ya koordinasiya rabitə və ya hər iki rabitənin eyni zamanda gerçəkləşməsi baş verir. Zəif turşu və əsasi xassəli ionitlərin sorbsiya xassələrinə təsir edən çox vacib amil məhlulun turşuluğudur. Chelex 100, Amberlite İRC-748, Dowex A-1, ANKB-50, Diaion CR-11 və digər bu kimi aminopolikarboksil tipli sorbentlər poliamfolitlərə aid olmaqla tərkib-

lərində turşu (karbon, fosfon və ya fosfin) və əsasi (aminoqruplar, piridin əsasının qalıqları) xarakterli qruplar saxlayırlar. Əsasi təbiətli qruplar $\text{pH} > 2$ qiymətlərində nisbətən ağır metal ionlarının sorbsiyasında koordinasiya rabitənin yaranmasına, turşu təbiətli qruplar isə məhlulun turşuluğundan asılı olaraq qismən və ya tamamilə dissosiasiya edərək funksional qrupun əks ionu ilə metal ionunun dəyişməsinə cavabdehlik daşıyırlar. Beləliklə, amfolitin sorbsiya qabiliyyəti turşu qruplarının miqdarı, sorbsiya prosesinin seçiciliyi isə aminqruplarının əsaslığı və ionitin liqand qruplarının stereokimyası ilə müəyyən edilir. Bütün növ kompleksmələğətirici ionitlər üçün koordinasiya – fəal forma deprotonlaşmış forma hesab olunur [16, 52, 59, 101].

Sorbentlərin maksimal koordinasiya tutumu öyrənilən sistem üçün pH -ın optimal qiyməti ilə müəyyən edilir (pH_{opt}). Bu kəmiyyət $\text{L} \rightarrow \text{Me}$ koordinasiya rabitəsinin enerjisi və hidroksid çöküntülərinin və metalların əsasi duzlarının əmələ gəlməsinin başlanğıc pH -ı ilə müəyyən edilir. Belə ki, iminodisirkə turşusu funksional qruplu kompleksmələğətirici iondəyişdiricilər metal ionlarını pH -ın 1,5-14,0 intervalında effektiv sorbsiya edə bilirlər. Bəzi mənbələrdə metal ionlarının mühitin pH -ının qiymətlərinin yüksəlməsi ilə sorbsiya qabiliyyətlərinin artması və son nəticədə doyma ilə sonuclanması göstərilir [67, 86, 90]. Maksimal udulmanın isə $\text{pH}=4-5$ intervalında gerçəkləşməsi göstərilir. pH -ın aşağı qiymətlərində sorbentlərin karboksil qrupları az dissosiasiya etdiklərindən onların səthindəki funksional qruplarla H^+ və metal ionlarının rəqabətli sorbsiyası uğrunda mübarizə gedir. Bundan başqa, aminqrupların protonlaşması səbəbindən metal ionları ilə sorbent arasında effektiv qarşılıqlı təsir müşahidə olunmur. pH -ın yüksək qiymətlərində hidrosil-ionlarının iştirakı ilə hidroliz gücləndiyindən metal ionlarının hidrosokompleksləri yaranır. Bu isə sorbentin tutumunu əhəmiyyətli dərəcədə azaldır. Başlanğıc $\text{pH}=4-5$ olan məhlullardan metal ionlarının məhlullarından sorbsiyadan sonra pH -ın azalması müşahidə olunur. Sorbsiyadan sonra

ayrılan H^+ ionlarının təsirini azaltmaq, eləcə də metal ionlarının hidrosokomplekslərinin əmələ gəlməsini önəlmək məqsədilə adətən, turşuluğu 2,0-9,0 intervalında dəyişən bufer məhlullardan istifadə olunur. [61, 98, 118, 150, 185, 202]-nın müəllifləri mis, sink, nikel və kadmium ionlarının Chelex 100, Amberlite İRC-748, Dowex A-1, ANKB-50, ANKB-10 və tikili poliakril turşusu ilə sorbsiyasının mexanizmini ətraflı araşdırmışlar. Araşdırılan elementlərlə sorbentlərin sorbsiyasından əvvəlki və sonrakı element analizi, stexiometrik hesablamalar, eləcə də İQ-spektroskopik araşdırmaların nəticələri göstərmişdir ki, ikivalentli metal ionları ilə 1:1 tərkibli iki beşüzvlü tsikllər əmələ gətirməklə komplekslər yaranır:



Eyni zamanda ədəbiyyatda 1:2 tərkibli (MeL_2 və ya $\text{Me}(\text{HL})_2$) komplekslərinin yaranması barədə də məlumatlara rast gəlinir. Belə komplekslərin əmələ gəlməsi sorbent fazasında metal ionlarının qatılığının funksional qrupların qatılığından xeyli çox olduğu hallarda və ya metal ionun iminodisirkə turşusu qrupları ilə davamsız komplekslər əmələ gətirdiyi hallarda müşahidə olunur. $\text{pH}=3,2$ olduğu halda kadmium, mis və sink ionları ilə MeL_2 kompleksinin əmələ gəldiyi haqda məlumat verilir. Bu halda sorbentin tərkibindəki bütün iminodisirkə qrupları kompleksin yaranmasında iştirak edirlər. Kadmiumun udulması halında isə əlavə olaraq $\text{Me}(\text{HL})_2$ tərkibli kompleks də yaranır. Bu prosesdə isə ancaq karboksil qrupları iştirak edirlər. $\text{pH}<3,0$ -də isə belə komplekslərin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Xelatəmələgətirici sorbentlərin kationlarla qarşılıqlı təsiri onların funksional qruplarının monomer analogları ilə müqayisədə daha mürəkkəbdir. pH -ın yüksəlməsi ilə iminodisirkə qruplarının müxtəlif konformasiyaları 1:2 tərkibli komplekslərin alınmasına mane olur. Bu halda ikinci qrup 1:1

tərkibli fiksə olunmuş kompleksə yanaşaraq onu deformasiyaya uğradır. Bu zaman enerji sərfi labüd olur. Nəticədə hidrosil ionlarının qatılığının yüksəlməsi 1:1 tərkibli kompleksin daha davamsız vəziyyətə keçməsi ilə başa çatır. Ancaq pH-ın yüksək qiymətlərində fiksə olunmuş azot atomunda sərbəst elektron cütü yarandıqda koordinasiyanın formalaşması üçün əlverişli şərait yaranır və sorbent fazasında 1:2 tərkibli davamlı kompleks formalaşır. Alınan struktur müəyyən deformasiyaya məruz qaldığından N-benzildiiminisirkə turşusunun aşağı molekul kütləli analoqundan davamsız olur. Sorbentlərin kompleksmə-ləgətiricilik xassələri adətən polimer fazasında əmələ gələn komplekslərin davamlılıq sabitləri ilə xarakterizə edilir. Bu kəmiyyət hesablamə metodları bir sıra ehtimallara söykəndiyindən təqribi hesab olunur. Digər tərəfdən sorbent fazasında kompleksmələgəlmə prosesinə təsir edən bütün amilləri nəzərə almaq mümkün deyil. Bütün metodların əsas fərziyyələri tarazlıq vəziyyətinin yaranması zamanı sistemin həll olan komponentlərinin qatılığının polimer fazasında və məhlulda eyni olması şərtidir. Bu postulat eksperimental şəkildə isbat olunmayıb. Bunun səbəbi isə sorbent fazasında kompleks yarada bilməyən komplekslərin qatılıqlarını düzgün təyin etmək üçün hələlik hansısa metodun mövcud olmamasıdır. Buna görə də ionit komplekslərinin davamlılıq sabitlərini həqiqi hesab etmək olmaz. Buna baxmayaraq davamlılıq sabiti ionitlərin seçiciliyi haqda çox qiymətli informasiya verməklə, müxtəlif amillərin iştirakı ilə kompleksləmələgəlmə proseslərinə onların təsirini qiymətləndirməyə imkan verir. Metal ionlarının iştirakı ilə və onlarsız potensiometrik əyrilərin kənarə çıxma vəziyyətlərinə görə yaranan kompleksin tərkibini müəyyən etmək və polimer kompleksin davamlılıq sabitini hesablamə mümkünüdür [52]. Potensiometrik titrləmə məlumatlarına görə xelatəmələgətirici sorbent fazasında komplekslərin davamlılıq sabitləri Berrum-Qreqor və tarazlıq və ya paylanma əmsalı metodlarına görə hesablanır. Monomerlər üçün Berrum-Qreqor metodu Berrum meto-

dundan onunla fərqlənir ki, polimer liqandlarla kompleksəmələgəlmə zamanı polimer zəncirinin ümumi yükünün dəyişməsi nəzərdə tutulur. Bundansa konfigurasiya, polimerin elektron-donor və digər xassələri asılı olur. İstənilən ionit üçün kompleksəmələgəlmə prosesini (ionogen qrupun yükünü nəzərə almadan):

$Me + n\overline{LH} \leftrightarrow \overline{MeLn} + nH^+$ (1.2.1.) tənliyi ilə ifadə etmək olar.

Bu reaksiyanın tarazlıq sabiti aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$B_n = \frac{[\overline{MeLn}][H^+]^n}{[Me][H]^n} = K_{dav.} \cdot Ka^n \quad (1.2.2.)$$

Bu ifadədəki $K_{dav.}$ – kompleks birləşmənin davamlılıq sabiti; K_a – isə sorbent funksional qruplarının ionlaşma sabitini ifadə edir. Polimer kompleksin ümumi davamlılıq sabiti logarifmik formada

$$\lg K_{dav.} = \lg B_{n+} - npK_a \quad (1.2.3.)$$

tənliyi ilə hesablanır.

Kompleksəmələgətirici metal ionun iştirakı ilə sorbent funksional qruplarının ionlaşma sabiti üçün ifadə ionogen qrupların metalla koordinasiyası polimerin digər qruplarının dissosiasiyasına təsir etmədiyi hallarda sorbent funksional qruplarının ionlaşma sabiti üçün ifadə göstərilən şəkildə yazılır:

$$Ka = \frac{[H^+][L]}{[LH]} \left(\frac{[L]}{[\overline{L_{bm.}}][L^-]} \right)^{n-1} \quad (1.2.4.)$$

Bu ifadədə K_a – sorbatın funksional qruplarının turşu ionlaşma sabitidir. n -in qiymətini maddi balans tənliyindən təyin etmək mümkündür.

$$n = \frac{[\overline{L_{bm.}}] - [L] - [LH]}{[Me_{bm.}]} \quad (1.2.5.)$$

Bu tənlikdə $[\overline{L_{bm.}}]$ – sistemdəki ionitin ionogen qruplarının qatılığını, mol/dm^3 ; $[L]$ və $[\overline{LH}]$ – ionitin protonlaşmış və protonlaşmamış qruplarının tarazlıq qatılıqlarını, mol/dm^3 ;

$[Me_{bm.}]$ – sistemdəki metal ionlarının ümumi qatılığını göstərir; bu kəmiyyət metalın məhluldakı ilkin qatılığına bərabərdir- $C_{Me, mol/dm^3}$. Sistemdəki ionitin ionogen qruplarının qatılığı $[L_{bm.}]$ “boş” potensiometrlik titrləmənin məlumatlarından təyin edilir. Protonlaşmış qrupların $[\overline{LH}]$ qatılığı hər bir nöqtədə kationitlər üçün təcrübə məlumatlarına əsasən $[\overline{LH}] = [L_{bm.}] - [C_{məhlul}] - [H^+]$ tənliyindən alınır. Burada $[C_{məhlul}]$ – sistemdə istifadə olunan turşu və ya qələvi məhlulünün qatılığını, mol/dm^3 , $[H^+]$ – sistemdəki H^+ ionlarının tarazlıq qatılığını, mol/dm^3 göstərir.

Koordinasion-fəal kompleksmələgəlmədə iştirak etməyən protonlaşmamış qrupların qatılığı metalkompleksmələgətiricinin iştirakı ilə turşu dissosiasiya sabitinin qiyməti vasitəsilə (1.2.5.) tənliyindən təyin edilə bilər. Potensiometrlik titrləmə məlumatlarından hesablanan kompleksmələgəlmə əyriləri adətən ancaq bir əyilmə ilə xarakterizə olunurlar. Bu isə pilləli əmələgəlmə sabitinin uyğun olaraq pilləli davamlılıq sabitinə yaxınlığını göstərir.

Sorbent fazasında komplekslərin davamlılıq sabitini hesablamaq üçün tarazlıq sabitinə əsaslanan hesablama metodu da mövcud olduğundan, bu metodla da tanış olmaq maraqlı olardı: $Me + n\overline{LH} \leftrightarrow MeL_n + nH$ reaksiyasının tarazlıq sabiti funksional qrupların protonlaşması nəzərə alınmadan qatılıq formasında ionit kompleksinin davamlılıq sabitinə uyğun gələn

$$K_{dav.} = \frac{[MeL_n]}{[Me][\overline{L}]^n} \quad (1.2.6.)$$

ifadəsi şəklində yazıla bilər. MeL_n kompleksinin və kompleksmələgəlmədə iştirak etməyən kompleksmələgətirici metal ionlarının qatılığı sistemdə tarazlıq halında təyin edilir. Koordinasion-fəal formalı kompleks əmələgətirməyən ionogen qrupların qatılığı $[L]: \lg[L] = \lg[\overline{LH}] + \frac{pH - pK_a}{n}$ (1.2.7.) tənliyi ilə təyin edilir. Bu tənlikdəki n-Henderson-Hasselbaxın modifikasi-

siya olunmuş tənliyinə daxil olan əmsal; pK_a – ionitin funksional qruplarının ionlaşma sabitidir. Protonlaşmış ionogen qruplarının $[H]$ qatılığını (1.2.7.) tənliyindən hesablanır.

Komplekslərin davamlılıq sabiti paylanma əmsalına görə də hesablanır. Metal ionlarının ionit fazasında kompleks əmələ gətirmiş hissəsinin qatılığını $[Me_i]$ və kompleksdə birləşmiş ionlarının tarazlıq qatılığını $[\overline{Me}_i]$ bilərək, metal ionlarının paylanma əmsalını təyin etmək olar: D_{Me_i} . Kompleks əmələ gətirmiş metal ionunun $[\overline{Me}_i]$ qatılığını ionit fazasındakı kompleksin qatılığına bərabər olduğundan:

$$\lg D_{Mi} = \lg K_{dav.} + n \lg [L] \quad (1.2.8.)$$

tənliyi alınır.

$\lg D_{Mi} - \lg [L]$ koordinatlarında ordinat oxu ilə düz xəttin kəsişmə nöqtəsi polimer kompleksinin $\lg K_{dav.}$ kəmiyyətinə, düz xəttin əyilmə bucağının tangensi isə bir metal ionu ilə koordinasiya edən ionitin ligand qruplarının sayına bərabərdir. Polimerin kompleksdə birləşməmiş koordinasiya-fəal qruplarının qatılığı (1.2.8.) tənliyindən potensiometrlik titrləmənin nəticələrinə görə təyin edilir. Bu metod ionit fazasında polimerin ionogen qruplarının kifayət qədər geniş intervalda neytrallaşma dərəcəsinə ancaq eyni bir tərkibli kompleks alınması halında etibarlı nəticələr verir. Əks halda düz xətt asılılığı mövcud olmur.

Potensiometrlik titrləmənin nəticələrinə görə sadaladığımız bu üç üsulla polimer komplekslərin davamlılıq sabitlərinin hesablanması hazırda geniş tətbiq olunmaqdadır. Potensiometrlik titrləmənin məlumatlarından istifadə etməklə Berrum-Qreqor metodu ilə iminodisirkə funksional qruplu polistirol-lateks-GMA-İDA sopolimeri ilə mis, nikel, kobalt və sink komplekslərinin $\lg K_{dav.}$ kəmiyyətləri hesablanmışdır [163, 202]. Poliakril turşusunun tikilmiş geli ilə pH-dan asılı olaraq mis ionu üçün $\lg K_{dav.}$ kəmiyyəti 6,5-6,9, nikel üçün 5,3 qiyməti alınmışdır. [163]-ün müəllifləri poliakril turşusunun tikilmiş

gelinin onun monomer analoqları (qlutar və sirkə turşuları) ilə müqayisədə daha yaxşı kompleksmələğətirici agent olduğunu müəyyən etmişlər. Polistiro-lateks–GMA-İDA sopolimeri ilə davamlılıq sabitləri (Me lgK) üçün göstərilən sıra üzrə azalır: Cu^{2+} (11,08) > Ni^{2+} (10,82) > Zn^{2+} (10,67) > Co^{2+} (10, 42). $\text{lgK}_{\text{dav.}}$ üçün alınan qiymətlər GMA-İDA-nın $\text{lgK}_{\text{dav.-1}}$ üçün hesablanan qiymətlərdən 2-3 tərtib yüksək olmuşdur. Belə fər-qin yaranmasını müəlliflər sorbentın səthində kompleksmələğətirici qrupların yüksək qatılığı ilə izah edirlər.

Bir sıra işlərdə [172, 173, 194] potensiomətrik titrləmə metodu ilə Chelex 100 sorbentinin funksional qrupları ilə mis, sink, nikel və kadmium komplekslərinin davamlılıq sabitləri təyin edilmiş, [194]-ün müəllifləri əlavə olaraq elektrolitin sorbent və məhlul fazasında Donnan paylanması, eləcə də hissəciklərin fəallıq əmsallarını da nəzərə almış və termodinamik sabitlər şəklində cədvəlləşdirilmişdir (cədvəl 1.2.1.).

Cədvəl 1.2.1.

Chelex 100 sorbenti ilə yaranan komplekslərin termodinamik davamlılıq sabitləri

İonlar	ST, mmol/q	İonit komplekslərinin termodinamik davamlılıq sabitləri					
		2.4 tənliyinə görə			2.9 tənliyinə görə		
		$\text{lg}\beta_{\text{ML}}$	$\text{lg}\beta_{\text{ML}2}$	$\text{lg}\beta_{\text{M}(\text{HL}2)}$	$\text{lg}\beta_{\text{ML}}$	$\text{lg}\beta_{\text{ML}2}^2$	$\text{lg}\beta_{\text{M}(\text{HL}2)}$
Mis	1,60	-0,75	-6,70	-	11,53	18,80	-
Nikel	1,62	-2,90	-	-	-	-	-
Sink	1,48	-4,11	-9,54	-3,44	-	-	-
Kadmium	1,46	-5,00	-11,7	-3,90	-	13,16	21,64

Sorbent fazasında hissəciklərin fəallıqlarını ölçmək mümkün olmadığından, fəallıq əmsallarının nisbəti vahid qəbul edil-

mişdir. Kompleksəmələgəlmənin termodinamik sabitləri müqayisə üçün İYUPAK-ın tövsiyəsi ilə $\beta = \overline{MLnHp} | M \cdot L^n \cdot H^p$ (1.2.9.) tənliyi ilə də hesablanmış və yuxarıdakı cədvələ daxil edilmişdir. Mis və nikelin 1:1(ML), sink və kadmiumun isə 1:1 və 1:2 tərkibli Me(HL)₂ komplekslər əmələ gətirdiyi müəyyən-ləşdirilmişdir. Mis və nikel üçün 1:1 tərkibli komplekslərin davamlılıq sabitinə yaxın tərkibli komplekslərin mövcudluğu Chelex 100 sorbentinin keçid metal ionlarına qarşı çox aşağı seçiciliyi ilə izah edilir.

Sorbsiya metodunun mahiyyəti elektronodonor qrupların məhlulda və ya ionit fazasında qatılığından asılı olaraq ionitin metal kompleksi ilə təması zamanı reaksiyanın qatılıq sabitini təyin etməkdən ibarətdir. Polimer fazasında kompleksin davamlılıq sabitini təyin etmək üçün qatılıq tarazlıq sabitini və məhluldakı kompleksin davamlılıq sabitini bilmək lazımdır. Bu metod o halda etibarlı nəticələrə gətirib çıxarır ki, kompleksin tərkibi plömerin metal-kompleksəmələgətirən ionla dolmasının bütün səviyyələrində kompleksin tərkibi sabit qalır. [60-64]-ün müəllifləri mis və nikelin Dowex A-1, ANKB-10, ANKB-50 ionitləri ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitlərinin təyininə sorbsiya metodundan istifadə etmişlər. Makromolekulyar liqandlarla metal komplekslərinin davamlılığı ümumən aşağı molekullu birləşmələr üçün xarakterik olan əsas qanunauyğunluqlara tabe olurlar. Aminoploikarboksil sorbent fazasında əmələ gələn komplekslərin davamlılığını xarakterizə edən seçicilik sıraları komplekslərin davamlılıq sıraları ilə uzlaşır. Axırncı komplekslər qismində metalların uyğun monomer ligandlarla əmələ gətirdikləri nəzərdə tutulur. Müəyyən-ləşdirilən sıra Cu(II)>Ni(II)>Zn(II) ≈ Co(II) üzrə azalır. Lakin polimer matrisasına birləşmiş xelatəmələgətirici qruplarla metal ionlarının kompleksəmələgətirməsi uyğun monomer liqandlarla müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə böyük energetik itki ilə bağlıdır. Monofunksional iminodisirkə funksional qruplu ANKB-50 sorbenti mis və nikel ionlarının əmələ gətirdiyi

komplekslər, bu ionların monomer aralığı benziliminodisirkə turşusu ilə əmələ gətirdikləri komplekslərdən daha zəif komplekslərdir [63-64]. Kimyəvi fəal qrupları qeyri-bircinslilikləri ilə fərqlənən sorbentlər üçün qarışıq komplekslər əmələ gətirmək xarakterikdir. Bu komplekslərin davamlılığı uyğun monomerlərin əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığından yüksək olur. Məsələn, qeyri-bircinsli ANKB-10 sorbenti ilə aparılan araşdırmalarda müəyyən olunmuşdur ki, qarışıq kompleksin əmələ gəlməsi sorbentin oksidləşmiş dietanolamin qrupu ilə deyil, bilavasitə azot atomları ilə əlavə koordinasiya rabitənin yaranması hesabına gerçəkləşir. Belə kompleksin davamlılığı ANKB-10 sorbenti ilə misin (II) iminodisirkə kompleksinin əmələ gətirdiyi kompleksin davamlılığından təxminən 2 tərtib yüksək olur ($8,9 \pm 0,1$). Polimer fazasında yaranan komplekslərin yüksək davamlılığı oksietilendiamin tetrasirkə turşusunun iştirakı ilə Dowex A-1 sorbenti ilə mis (II) və nikelin sorbsiyası zamanı da müşahidə olunur. Bu nəticə isə kompleksəmələgəlmədə xelatəmələgətirici sorbentin iminodisirkə qrupları ilə yanaşı məhluldakı əlavə liqandların da iştirakı ilə izah olunur. Bu ideyanın müəllifləri eyni zamanda polimer komplekslərin davamlılıq sabitlərinin sabit kəmiyyətlər olmadığını və polimerin metal ionu ilə doyma dərəcələrindən asılı olduğunu da qeyd etmişlər.

İonit kompleksinin parçalanması metodunun mahiyyəti həmin kompleksin polimerin liqand qruplarından da qüvvətli elektronodonor qruplu agentlə və ya metalla kompleks əmələ gətirmiş elektroakseptor qruplu daha qüvvətli agentlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Bu prosesdə reaksiyada iştirak edən bütün komponentlərin tarazlıq qatılıqlarının müəyyən edilməsinin xüsusi əhəmiyyəti vardır. Bu metod bir sıra ciddi çətinlikləri ilə diqqəti çəkir. Buraya birinci növbədə liqandın və əmələ gələn həll olmuş kompleksin ionitlə sorbsiyasını aid etmək olar. Prinsipcə bu proses baş verməməlidir. Buraya həmçinin davamlılıq sabitinin hesablanması da hər iki ionlaşma dərəcəsi

üçün funksional qrupların ionlaşma sabitinin çox dar intervalında nəzərə alınmasını da aid etmək lazımdır. İminodisirkə funksional qruplu Dowex A-1 tipli monofunksional ionitlə keçid metallarının əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitlərini qiymətləndirmək üçün ionit komplekslərinin parçalanmasından istifadə edilmişdir [101]. İonit fazasından durulaşdırılmış mineral turşularla metal ionlarının yuyulması zamanı elyuatda hər ion həmin ion üçün pH-ın uyğun qiymətində toplanır. Həmin turşuluq həddi isə dekompleksəmələgəlmə pH-1 DpH adlandırılır. DpH kompleksin davamlılığının yüksəlməsinə uyğun yerləşdirilir. DpH-1 və ionitin funksional qruplarının ionlaşma sabitini bilərək (pK_a) ionit kompleksinin davamlılıq sabitini

$$pK_{\text{dav.}} = pK_{a1} + pK_{a2} - 2DpH \quad (1.2.10.)$$

tənliyi ilə hesablamaq olar. Davamlılıq sabitinin qiymətlərinə əsasən Dowex A-1 üçün $\text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Ln}^{2+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ seçicilik sırası müəyyənləşdirilmiş və seçiciliklə bağlı maraqlı interpretasiya səsləndirilmişdir [101]. Belə bir digər seçicilik sırası DpH-1 təyin etməklə stiroil və divinilbenzol (8%) əsasında sintez edilmiş iminodisirkə funksional qruplu Dowex A-1-in analoqu olan digər sorbent üçün də dəmir, mis, qurğuşun, kalsium, magnezium, natrium və kalium sırası müəyyənləşdirilmişdir [101]. İminodipropion turşusu funksional qruplu sorbent üçün ancaq DpH-ın qiymətləri müəyyənləşdirilmiş, alınan rəqəmlərin dəyişməsinə uyğun olaraq $\text{Cu} (3,2) > \text{Zn} (4,8) > \text{Ni} (5,0) > \text{Co} (5,6) > \text{Ca} (6,1) > \text{Mg} (6,2)$ sırası üzrə seçicilik müəyyən olunmuşdur. Göründüyü kimi, bu seçicilik sırası tamamilə Dowex A-1 üçün müəyyənləşdirilmiş seçicilik sırası ilə üst-üstə düşür.

İminodisirkə və iminodipropion funksional qruplu ionitlərin əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığını təyin etmək üçün [95] Cu^{2+} , Ca^{2+} və Cd^{2+} -un ionit fazasından seçici yuyulması metodundan istifadə edilmişdir. Bu zaman uyğun mono-

mer analoqlar (ionit kompleksinin parçalanması metodu): iminodisirkə, metiliminodisirkə, nitrilotrisirkə və dietilen-triamin pentasirkə turşusu seçilmiş və müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən kationların funksional qruplarla davamlılığı uyğun monomer analoqlarla müqayisədə sorbentlərdə xeyli yüksəkdir. Belə ki, mis və kadmiumun kompleksinin parçalanması üçün iminodisirkə turşusundan daha qüvvətli kompleksinə ehtiyac duyulur. Komplekslərin davamlılığını müqayisə etmək üçün monomer analoq qismində iminodisirkə turşusundan istifadə edilmişdir. Benziliminodisirkə turşusu iminodisirkə turşusu ilə müqayisədə mis və kadmium ionları ilə daha davamlı komplekslər əmələ gətirir [52, 72, 95, 101]. Baxdığımız bütün bu metodlar termodinamik olmasalar da, polimer fazasında kompleksəmələgəlmə prosesinin keyfiyyət xarakteristikasını aydınlaşdırmağa imkan verməklə ionit-metal kompleksləri haqda müəyyən fikir formalaşdırırlar.

1.3. Xelatəmələgətirici sorbentlərlə metal ionlarının sorbsiya izotermi və sorbsiya proseslərinin kinetikasi

Sorbsiya proseslərinin tarazlıq məlumatlarının qrafik ifadə edilməsi müxtəlif şəraitlərdə aparılan təcrübələrdə konkret iondəyişdiricinin bu və ya digər iona görə seçiciliyi haqda qiymətli məlumat verir. Sorbsiya izotermi iondəyişdiricinin tərkibinə daxil olan əks ionun miqdarının onun məhluldakı qatılığından asılılığını ifadə etməklə, seçilən temperatur intervalında əks ionun bərk fazada və məhlulda qatılıqlarının hansı nisbətdə paylanmasını göstərir. Sorbsiya etdiyi iona qarşı seçiciliyi olmayan ionitlərin dəyişmə izotermi absis oxuna 45° lik əyilmə bucağı ilə xarakterizə olunan düz xətlə ifadə olunur. İonitin seçiciliyi halında izoterm qabarıq, seçici olmadıqda isə çökük xarakteri ilə fərqlənir. Sorbsiya izotermindən alınan nəticələrə görə ionitlərin maksimal sorbsiya tutumları və dəyişmə sabitinin qiymətləri hesablanır. Sorbsiya izotermi məlumatla-

rına görə təcrübələrin nəticələrinin interpretasiyası üçün bir sıra modellər təklif edilmişdir: Lenqmyür, Freyndlix, Lenqmyür-Freyndlix (Sips), Redlix-Peterson və Tot modelləri [22-23, 114, 115, 136, 152, 179, 201]. Bunların hər biri xarakterik xüsusiyyətlərinə görə bir-birindən fərqlənsə də, müəyyən xəta çərçivəsində bu modellərin hər biri ilə konkret izotermi ifadə etmək mümkün olur.

Lenqmyür modelinə görə sorbentın səthində monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün fəal mərkəzlər bərabər sorbsiya enerjisi və entalpiyası ilə xarakterizə olunur. Nəzəri olaraq sorbent təmasda olduğu sorbata qarşı maksimal tutumla xarakterizə olunur. Sorbatın çox kiçik qatılıqlarında Lenqmyür tənliyi Henri qanununa çevrilir. Qeyd etdiyimiz bütün modellər heterogen səthlərdə sorbsiya tarazlığını ifadə etmək üçün təklif edilmiş empirik tənliklərdir. Freyndlix modelində sorbent səthinin bircinsli olmadığı fərz edilir, enerjilərinə görə fəal sorbsiya mərkəzlərinin paylanması eksponensial asılılığa uyğun gəlir. Bu modelə görə birinci növbədə ən az enerjili fəal mərkəzlərin dolması gerçəkləşir. Bu isə sorbsiya enerjisinin fasiləsiz dəyişməsi ilə müşayiət olunur. $n=1$ olduqda Freyndlix tənliyi Henri qanununa keçir. Ancaq orta qatılıqlarda bu tənlikdən istifadə etmək mümkündür. Belə ki, sorbsiya zamanı $1/n$ 0,1-0,5 aralığında dəyişən sabit kəmiyyət kimi qəbul edilir. Freyndlix tənliyinə daxil olan K_F və n sabitlərini tapmaq üçün tənliyin loqarifmik formasından istifadə olunur: $\lg A - \lg C_t$ qrafik asılılığı qurulur, alınan düz xəttin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensi n -in, düz xəttin ordinat oxundan kəsdiyi parça isə K_F -in qiymətini verir. Bizim araşdırmalarda da müxtəlif hallar üçün $\lg A - \lg C_t$ asılılıqları qurulmuş, izotermaların Freyndlix tənliyinə uyğun formaları təklif edilmişdir. Əksər hallarda sorbatın 0,5-1,5, bəzən isə 2,0 qMe/l qatılıqlarında əldə edilən tənliklərin öyrənilən prosesləri adekvat ifadə etdiyi müəyyənləşdirilmişdir. Redlix-Peterson izotermi ifadə edən empirik tənlik sorbatın aşağı qatılıqlarında

Freyndlix tənliyinə, yüksək qatılıqlarda isə Lenqmyür tənliyinə keçir. Həmin tənliklərin incəliklərinə qədər əsaslandırılması [22-23, 115]-də verildiyindən, bu məsələlərə əlavə vaxt ayırmağa ehtiyac yoxdur (cədvəl 1.3.1.).

Cədvəl 1.3.1.

Sorbsiya izotermi tənlikləri

Tənlik	İntegral forması	Xətti forması
Lenqmyür	$A = \frac{A_{\max} K_L \cdot C_t}{1 + K_L C_t}$	$\frac{C_t}{A} = \frac{1}{K_L \cdot A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max}} \cdot C_t$
Feyndlix	$A = K_F \cdot C_t^{1/n}$	$\ln A = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_t$
Redlix-Peterson	$A = \frac{K_R C_t}{1 + \alpha_R \cdot C_t^\beta}$	$\ln(K_R \frac{C_t}{A} - 1) = \ln \alpha_R + \beta \ln C_t$
Lenqmyür-Freyndlix	$A = \frac{K_{LF} C_t^{1/n}}{1 + \alpha_{LF} \cdot C_t^{1/n}}$	$\ln(\frac{1}{A} - \frac{\alpha_{LF}}{R_{LF}}) = -\ln K_{LF} - \frac{1}{n} \ln C_t$
Tot	$A = \frac{g_m C_t}{(\alpha_t + C_t^t)^{1/t}}$	–

Bu tənliklərdə:

A – tarazlıq halında vahid sorbent kütləsinə düşən sorbsiya olunmuş metal ionunun miqdarını, mmol/q;

C_t – məhluldakı metal ionlarının tarazlıq qatılığını, mmol/l;

K_L, R_F, K_R, K_{LF} və g_m – uyğun olaraq Lenqmyür, Freyndlix, Redlix-Peterson, Lenqmyür-Freyndlix və Tot tənliklərinin izoterm sabitlərini, l³/q, l³/mq^{1-1/n}·q;

A_{max}, α_R, α_{LF}, α_t – göstərilən tənliklərin izoterm sabitlərini, uyğun olaraq mmol/q, (l³)^β·mq^{1-1/β}, l^{1/n}·mmol^{1-1/n}, l^t mmol^{1-t};

1/n, β, t – heterogenlik amilini xarakterizə edirlər. n-in yaxın qiymətləri iki sorbentdə konkret ionun sorbsiyasını idarə edən qüvvələrin müqayisə oluna biləcək aralıqda olduğunu göstərir. Əgər 1/n-in qiyməti sıfıra yaxındırsa, onda sorbsiya prosesinin daha heterogen olduğu güman edilir.

Lenqmyür-Freyndlix və Redlix-Peterson tənliklərinə üç naməlum parametr daxildir və bunlar Lenqmyür və Freyndlix tənliklərinin elementlərini kombinə edirlər. Bu tənliklərlə işlədikdə izotermaların analizi zamanı sorbsiya mexanizminin hibridliyi qəbul edilir, bu tənlikləri, eləcə də Tot tənliyini həll etmək üçün minimallaşdırma prosedurundan istifadə olunur [117]. Lenqmyür-Freyndlix tənliyinə daxil olan sabitlərin qiymətlərini təyin etmək üçün bu tənliyin xətti formasından

$$-\ln\left(\frac{1}{A} - \frac{\alpha_{LF}}{K_{LF}}\right) = -\ln K_{LF} - \frac{1}{n} \ln C_t \quad (1.3.1) \quad \text{istifadə etmək}$$

mümkündür.

Ədəbiyyat materiallarının analizi göstərir ki, əksər hallarda sorbsiya prosesləri Lenqmyür tənliyi ilə kifayət qədər dəqiqliklə yazıla bilər. Bu isə onu göstərir ki, öyrənilən sistemlərdə monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün sorbsiya mərkəzləri bərabər enerji ilə xarakterizə olunur. Freyndlix tənliyi isə sorbsiya ayrılmasının yalnız başlanğıc hissələrini yaxşı ödəyə bilər. Əyrilərin doyma sahələrində isə nəzəri hesablanan

qiymətlərlə təcrübədən alınan nəticələr arasında kənarçıxmalar o qədər böyük olur ki, müqayisə aparmaq belə mənasını itirir. Metal ionlarının sorbent səthinə hərisliyini miqdarı xarakterizə edən Lenqmyür izotermi sabitinin K_L dəyişməsinə əsasən bir sıra sistemlər üçün seçicilik sıraları müəyyənləşdirilmiş, bu sıraların təcrübə materiallarını yaxşı ifadə etdiyi təsdiq olunmuşdur. Amberlit IRC-748 ioniti ilə Co^{2+} ionunun sorbsiyası zamanı K_L -in 58000 qiyməti onun bu iona yüksək seçiciliyini göstərməklə Co^{2+} -ın Ni^{2+} -dən uğurla ayrılmasını təmin edir [204].

Bəzi hallarda təcrübə məlumatlarının Freyndlix və Redlix-Peterson tənlikləri ilə də yaxşı yazıla bilmələrinin mümkünüyü göstərilir. Bu isə sorbentlərin səthinin kimyəvi qeyri-bircinsli olmalarını göstərməklə, proseslərin hibrid mexanizmi ilə idarə olunduğunun da təsdiqi kimi qəbul edilə bilər. Məsələn, [136]-nın müəllifləri müəyyən etmişlər ki, Purolite S 930 sorbentində nikelin sitrat kompleksinin sorbsiyası zamanı

limon turşusunun qatılığının dəyişməsi ilə sorbsiyanın mexanizmi dəyişməyə məruz qalır. Limon turşusunun aşağı qatılıqlarında sorbsiyanın mexanizmi Lenqmyür modelinə (monotəbəqə) yaxın olur. Turşunun qatılığının yüksəlməsilə sorbsiya izotermi Freyndlix modelinə (çoxlaylı model) tabe olur. Lakin kobaltın sitrat kompleksinin sorbsiya mexanizmi əsasən sorbentin təbiətindən asılı olmaqla, turşunun qatılığından o qədər də ciddi şəkildə asılı olmur. İminodisirkə funksional qruplu Purolite S 930 sorbentində sorbsiya izotermi Freyndlix tənliyi ilə yazıldığı halda, aminofosfat funksional qruplu Purolite S 950 ilə izoterm 5% xəta ilə Lenqmyür tənliyi ilə yazılır.

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbent və məhlul fazasında paylanma qanunauyğunluqları məhdud həcm üsulu ilə sistemi 8 saat qarışdırmaqla 4,5-6,5 turşuluq həddində müxtəlif funksional qruplu (iminodisirkə, aminofosfat və vinilpiridin) ionitlərlə öyrənilmişdir. Sorbsiya proseslərinə turşuluğun təsiri öyrənilərkən müəyyən olunmuşdur ki, göstərilən pH həddində metal ionlarının maksimal sorbsiyası müşahidə olunur. Digər tərəfdən, seçilən sorbentlərin turşu-əsas xassələrinin öyrənilməsi göstərmişdir ki, qeyd edilən turşuluq oblastında sorbentlərin əksər funksional qrupları koordinasiya-fəal formada, başqa sözlə, ionlaşmış halda olurlar. Bütün sorbsiya izotermələrində başlanğıc hissədə (Henri sahəsi) sorbsiya kəmiyyəti praktik olaraq metal ionlarının məhluldakı qatılığına mütənasib olur. İonların qatılıqlarının yüksəlməsilə izotermələr doyma həddinə çatmaqla, tədricən doymanın maksimal qiymətini alır [4]. Əgər [22]-də verilən sorbsiya izotermələri təsnifatına əsaslanaraq, alınan bütün izotermələrin L sinfinə, başqa sözlə, Lenqmyür tipinə aid olduğunu düşünə bilərik.

Xelatəməgətirici sorbentlərlə sorbsiya izotermələrində, qismən də olsa, pilləlik xarakteri, onların səthində enerjilərinə görə bir-birlərindən fərqlənən sorbsiya mərkəzlərinin olduğu ilə izah edilə bilər. Təbii ki, izotermənin birinci pilləsi daha fəal sorbsiya mərkəzlərinin dolması, ikinci pillə isə nisbətən zəif və

az enerjili sorbsiya mərkəzlərinin dolmasını xarakterizə edir. Fikrimizcə, birinci mərhələ iondəyişmə proseslərini, ikinci mərhələ isə əsasən kompleksmələgəlmə proseslərini xarakterizə edir. Çünki poliamfolitlərdə turşu qrupları (karboksil, fosfat) və əsasi qruplar (amin, piridin əsasının qalığı) olduğundan, ikincilər metal ionları ilə aşağı turşuluq oblastında koordinasiya rabitənin yaranmasına, turşu qrupları isə iondəyişmənin getməsinə cavabdehdir. Öyrənilən əksər sorbent-metal ionları sistemlərində sorbentlərin Cu^{2+} ionlarına qarşı yüksək seçicilikləri və sorbsiya tutumları müşahidə olunur. Oxşar mənzərə digər müəlliflərin də araşdırmalarında rast gəlinir [24, 27, 28, 39, 75, 193].

Qeyd etdiyimiz modellərin analizi göstərir ki, korrelyasiya əmsallarının qiymətləri bütün modellər üçün bir-birləri ilə müqayisə olunan səviyyədədirlər. Bu məntiqdən çıxış edərək təsdiqləmək olar ki, nəzərdən keçirdiyimiz sorbentlərlə öyrənilən metal ionlarının sorbsiyası əsasən Lenqmyür modelinə tabe olur. Başqa sözlə, öyrənilən bütün sorbentlərin səthində monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün fəal mərkəzlər əsasən bərabər sorbsiya enerjisi və entalpiyası ilə xarakterizə olunur. Alınan nəticələr və termodinamik hesablamalar da bu əqli nəticələrin doğruluğunu təsdiq edir. Tot, Lenqmyür-Freyndlix və Redlix-Peterson tənliklərindən hesablanan korrelyasiya əmsallarının qiymətləri öyrənilən sorbentlərin səthinin hər halda kimyəvi bircinsli olmadığını göstərir. Başqa sözlə, səthdə müxtəlif enerjili fəal sorbsiya mərkəzlərinin mövcudluğu, sorbsiya mexanizminin isə hibrid xarakteri hesablamaların nəticələrindən ortaya çıxır. Sorbentlərin səthlərinin kimyəvi bircinsli olmaması həqiqəti Redlix-Peterson tənliyindən hesablanan β -nın qiymətlərində də özünü göstərir. Monofunksional sorbentlərdə belə səthdə müəyyən dərəcədə qeyri-bircinsliliyin müşahidə olunması, fikrimizcə, sintez prosesində polimer matrisasında müəyyən qədər tam reaksiyaya girməyən monomer qalıqlarının qalması və ya paralel strukturlu birləşmələrin alınması ilə bağlıdır. Sorbsiya olunan ionun

sorbent səthinə hərisliyinin miqdarı göstəricisi olan K_L və K_F kəmiyyətlərinin qiymətlərinə əsasən sorbentin hansı iona qarşı nə dərəcədə seçiciliyi haqda mühakimə yürütmək olur. Göstərilən kəmiyyətlər konkret ion üçün nə qədər böyük olursa, sorbentin həmin iona görə hərisliyi də buna müvafiq olaraq yüksək olur. Öyrənilən izotermnlərin əsasən başlanğıc oblastları Freyndlix tənliyinə tabe olduqlarından, ancaq həmin sahələr üzrə sorbent-ion hərisliyi haqda mühakimə yürütmək mümkündür. Lenqmyür tənliyi bütün izotermnləri tam halda əhatə edə bildiyindən onunla nəticələri interpretasiya etmək daha asandır. Lenqmyür və Freyndlix tənlikləri sorbsiya izotermnlərinin yazılmasında geniş istifadə edilsə də [32-34, 46, 131, 133, 145, 154], Redlix-Peterson və Tot tənlikləri haqda bunu söyləmək çətinidir. Fikrimizcə, bu əsasən hesablama sisteminin çətinliyi və bu tənliklərə daxil olan üç naməlum kəmiyyətin xüsusi proqram əsasında hesablanması ilə bağlıdır [3-4, 112-113, 117].

İondəyişmə nəzəriyyəsinin son illərdəki inkişafı proseslərin tarazlıq vəziyyətini və buna uyğun parametrləri kifayət qədər dəqiq hesablamağa və bir sıra məqamları əvvəlcədən proqnozlaşdırmağa imkan verir. Lakin iondəyişmə proseslərinin kinetikasının miqdarı əsaslandırılması bu proseslərin termodinamik izahından xeyli geri qalır. İondəyişmə proseslərinin kinetikasına geniş diapazonda baxış, bir sıra əhəmiyyətli, o cümlədən çox ciddi riyazi xarakterli çətinliklərlə bağlıdır. İondəyişmə proseslərinin kinetik mexanizminin təyini və sərhədlənmə mərhələsinin müəyyən edilməsi dəyişmənin sürətinin eyni zamanda bir neçə parametrdən – məhluldakı udulan komponentin qatılığından, dəyişən ionların təbiətindən, ionitin növü və dənəvərlik tərkibindən, qarşılıqlı hərəkətdə olan fazaların nisbi hərəkət sürətindən və buna bənzər bir sıra digər amillərdən asılı olduğundan mürəkkəb məsələdir. Buna görə də iondəyişmə proseslərinin kinetik mexanizminin analizi zamanı müxtəlif müstəqil metodlardan istifadə olunur. Bunlardan heterogen kimyəvi proseslər nəzəriyyəsində geniş istifadə olu-

nan “arakəsmə” və ya “kinetik yaddaş” metodu xüsusilə qeyd edilməlidir. Eyni zamanda ion dəyişməsinin sürətinin sərhədlənmə mərhələsini hesablama yolu ilə təxmini qiymətləndirməyə imkan verən kriteriyalar da məlumdur:

$$\text{Daxili diffuziya halı üçün } \frac{cD\delta}{cDr_0} (5 + 2K_{A/B}) \gg 1 \quad (1.3.2.)$$

$$\text{Xarici diffuziya üçün } \frac{cD\delta}{cDr_0} (5 + 2K_{A/B}) \gg 1 \quad (1.3.3.)$$

$$\text{Qarışıq diffuziya halı üçün } \frac{cD\delta}{cDr_0} (5 + 2K_{A/B}) \approx 1 \quad (1.3.4.)$$

Burada:

$\bar{c} = \sum Z_i \bar{c}_i, = c \sum Z_i c_i$ – dəyişən ionların bərk və maye fazalarda qatılıqları;

\bar{D} və D – bərk və maye fazalarda diffuziya əmsalları;

δ – sərhəd diffuziya təbəqəsinin qalınlığı;

r_0 – ionit dənəsinin radiusu;

$K_{A/B} = \bar{c}_{AC_B} / \bar{c}_{A'} \bar{c}_B$ – tarazlıq halında əks ion cütlərinin ayrılma əmsəlidir.

Göstərilən bərabərsizliklər, təqribi olsa da, dəyişmənin hansı mexanizm üzrə getdiyini söyləməyə imkan verir [97]. Lakin bu kriteriyalara görə iondəyişmə prosesinin mexanizminin müəyyən edilməsi eksperimental baxımdan çox mürəkkəb və gerçəkləşdirilməsi çətin olan prosedurlarla bağlıdır. İon-dəyişmənin sürətinin sərhədlənmə mərhələsinin qiymətləndirilməsində xarici diffuziyanın nisbi rolunu paylanma əmsalı – K ilə xarakterizə edən başqa kriteriyalar da mövcuddur:

$$\text{Xarici diffuziya halı üçün } Dr_0 / 5\bar{D}K\delta \gg 1 \quad (1.3.5.)$$

$$\text{Daxili diffuziya halı üçün } Dr_0 / 5\bar{D}K\delta \gg 1 \quad (1.3.6.)$$

İondəyişmə prosesinin kinetik mexnizminin müəyyənləşdirilməsində “kinetik yaddaş” ən etibarlı metod hesab edilərsə də, kinetik mexanizmin qiymətləndirilməsində ionit dənəsinin

ölçüsünün, qatılıq şəraitinin və hidrodinamik şəraitinin prosesin sürətinə təsirindən də faydalanmaq mümkündür. Eksperiment məlumatlarına görə $\Delta C = C_0 - c(\tau) = K \int$ asılılığı şəklində istifadə edilən qrafoanalitik metod da τ -nün kiçik qiymətlərində başlanğıc parametrlərin müəyyən diapazonunda ionit fazasında iondəyişmənin sürətinin ionların diffuziyasından asılılığının əlavə təsdiqi kimi tətbiq edilir.

Kinetik mexanizmin qiymətləndirilməsi üçün Bio kriteriyasından da istifadə olunur: $B_i = \beta r_0 / \bar{D}$. Bu tənliyə daxil olan kütləötürmə əmsalı β -nın qiymətinə görə dəyişmənin bu və ya digər mərhələsinin prosesin ümumi sürətinə üstün təsiri haqqında fikir yürütmək olar: $B_i \leq 0,1$ olduqda prosesin xarici, $B_i \geq 30$ qiymətlərində daxili, B_i -nün aralıq qiymətlərində isə qarışıq diffuziyanın nəzarətində olduğu çoxlu sayda eksperiment materialları ilə təsdiq edilmişdir [10, 36-38, 44-45, 178].

Qeyd edilənlərdən başqa iondəyişmənin kinetik mexanizminin aydınlaşdırılmasında kinetik məlumatların xarici diffuziya kinetikasi üçün $\ln(1-F) = -K^1 \tau$ və daxili diffuziya kinetikasının başlanğıc mərhələsi üçün $F = -K^{II} \int$ qrafik interpretasiyası metodlarından da geniş istifadə edilir (F – sorbsiya prosesinin başa çatma dərəcəsi, K^I və K^{II} – sabitlərdir). Göstərilən asılılıqlar izotopların iondəyişməsinin nəzəri əsaslandırılmasında tətbiq edilməsinə baxmayaraq, onların köməyi ilə eksperimental kinetik məlumatların xəttiləşdirilməsi yolu ilə seçici iondəyişmə halında da kinetik mexanizmin qiymətləndirilməsində dolayı kriteriya kimi istifadə edilə bilər. Yarımdeyişmə müddətinin $\tau_{1/2} = 0,03 r_0^2 / D$ asılılığına tabe olması iondəyişmə proseslərinin sürətinin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edən çox mühüm əlamət hesab edilir, başqa sözlə, prosesin müəyyən doyma dərəcəsinə tələb olunan zaman ionit dənəsinin radiusunun kvadratına düz mütənasibdir.

Əgər Q.Boyd [126] metoduna görə təcrübədən alınan nəticələr heç bir koordinat sisteminə özlərini doğrultmursa, onda hesab olunur ki, prosesin sərhədlənmə mərhələsi kimyəvi

çevrilmə ilə xarakterizə olunur [16, 85, 101, 114, 116, 148, 153, 155, 169, 187]. Kimyəvi reaksiyanın rolunu dəyərləndirmək üçün psevdobirinci, psevdoikinci tərtib kinetik modellər, ikinci tərtib modifikasiya olunmuş tənlik və S.Y.Yeloviç tənliyi təklif edilmişdir.

Psevdobirinci tərtibli tənlik maye-bərk cisim fazaları sərhədində sorbsiyanı kifayət qədər dəqiqliklə yazma bilər. Bu tənlik bərk fazanın maksimal tutumuna əsaslanır və metal ionlarının sorbsiyasının kinetikasının ifadə edilməsinə tətbiq

edilir. Tənliyin inteqral forması $q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t})$, xətti forması isə $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$ şəklində ifadə olunur. $\ln(q_e - q_t)$ -nin zamandan xətti asılılığının əyilmə bucağının tangensinin qiymətinə görə K_1 , ordinat oxundan kəsilən parçanın qiymətinə görə isə q_e -nin qiyməti tapılır. Psevdoikinci tərtib tənlik ikinci tərtib mexanizmə uyğun gələn sorbsiya proseslərinin sürətini ifadə edir. Tənliyin inteqral forması $q_t = t / (K_2 \cdot q_e)^{-2} + t \cdot q_e^{-1}$, xətti forması isə $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2^2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$ şəklindədir. t/q_t -nin zamandan

xətti asılılığının əyilmə bucağının tangensinin qiymətindən q_e -nin, ordinat oxundan kəsilən parçanın qiymətinə görə isə K_2 -nin qiyməti tapılır. İkinci tərtib modifikasiya olunmuş tənlik funksional qrupların bir hissəsinin tutulması şərti ilə qeyri-bircinsli səthdə sorbsiyanın kinetikasını ifadə edir. Bu halda sorbsiyanın sürətinin t zaman anında sorbentdəki sərbəst boş yerlərin miqdarından asılı olduğu qəbul edilir. Tənliyin inteqral forması $q_t = q_e [1 - (\beta + K_1 t)^{-1}]$, xətti forması isə

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} \left[\frac{1}{(\beta - 1) + K_1 t} + \frac{1}{q_e} \right]$$

kimi ifadə edilir. Tənliyə üç naməlum parametr daxil olduğundan, onların tapılması üçün əvvəldə qeyd etdiyimiz minimallaşdırma prosedurundan istifadə olunur.

S.Y.Yeloviç tənliyi bərk faza səthində qazların sorbsiyasının kinetikasını ifadə etmək üçün təklif edilib [114]. Bu tənlikdən ikinci tərtib reaksiyalar modeli üzrə iondəyişmə

proseslərinin kinetikasının yazılmasında da istifadə olunur. Bu halda ionitin səthinin energetik cəhətdən bircinsli olmaması

nəzərdə tutulur. Tənliyin inteqral forması $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$

şəklində yazılır. $\alpha\beta t$ hasili vahiddən çox böyük olduqda tənlik

$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t)$ şəklinə düşür. Tənliyin xətti forması isə

$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$ şəklində ifadə edilir. α parametri sorbent

səthinin dolma dərəcəsi 0 olduqda xemosorbsiyanın sürətini göstərir. β parametri sorbent səthinin dolma dərəcəsi ilə bağlı olub, xemosorbsiya prosesinin aktivləşmə enerjisini şərtləndirir. q_t -nin $\ln t$ -dən xətti asılılığının əyilmə bucağının tangensinin qiymətindən β -nın, ordinat oxundan kəsilən parçanın qiymətindən isə α -nın qiyməti tapılır. Qeyd etdiyimiz tənliklərdə q_e – tarazlıq halında sorbent fazasında vahid kütləyə düşən metal ionunun qatılığını, mmol/q; $q_t - t$ zaman anına uyğun sorbent fazasında vahid kütləyə düşən metal ionunun qatılığını, mmol/q; K_1 , K_2^1 – psevdobirinci və modifikasiya olunmuş ikinci tərtib reaksiyaların sürət sabitlərini, 1/saat; K_2 – psevdoikinci tərtib reaksiyaların sürət sabitini, 1/q–mol·saat; α – Yeloviçin sürət sabitini, mmol/q·saat; β – Yeloviçin sürət sabitini, q/mmol; A – sorbent doyma dərəcəsini, t – zamanı, saat göstərir.

Uzun müddət belə hesab olunub ki, iminodisirkə turşusu funksional qruplu Chelex 100, Amberlite IRC-718, Dowex A-1 kimi xelatəmələgətirici sorbentlərdə sorbsiyanın sürəti xarici və ya gel (daxili) diffuziyanın nəzarətində olub [116, 118, 122, 129, 130, 137, 142, 147, 148, 150, 155-157]. Sadaladığımız müəlliflərə görə bu sorbentlərlə keçid metal ionlarının sorbsiya tarazlığı eksperimentlərin xarakterindən asılı olaraq 180-1400 dəqiqə aralığında dəyişir. Sorbsiya sürətinə məhlulu qarışdırmanın intensivliyi, sorbent dənələrinin ölçüsü, məhlulun temperaturu, məhluldakı ionların qatılığı, ionitin tikilmə dərəcəsinin

təsir göstərdiyi qeyd edilir. Lakin sonralar aparılan bir sıra araşdırmalarda qeyd edilən sorbentlərlə keçid metal ionlarının sorbsiyasında xarici və daxili diffuziya ilə yanaşı kimyəvi sorbsiyanın (xemosorbsiyanın) da payının olduğu göstərilmişdir. Məsələn, [151-153, 203]-də Cu(II), Pb(II), Cd, Ca, Mg ionlarının iminodisirkə turşusu funksional qruplu Amberlite İRC-748 və NDC 702 sorbentləri ilə sorbsiyasının kinetikasi öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, alınan nəticələr daha yaxşı psevdokinci tərtib reaksiyaların kinetikasi üçün təklif olunmuş tənliklə yazıla bilər. Deməli, öyrənilən proseslərdə sorbsiya proseslərinin sərhədlənmə mərhələsi müəyyən dərəcədə də kimyəvi reaksiya ilə müəyyən olunur.

İndəyisə proseslərinin dinamikasının qanunauyğunluqları sorbsiyanın kinetik qanunauyğunluqlarına nisbətən daha mürəkkəbdir. Dinamik təcrübələrin qoyulması mürəkkəb olmasa da, təcrübə materialları əsasında bu qanunauyğunluqları aydınlaşdırmaq xeyli çətindir. Bir sıra fundamental mənbələrdə və məqalələrdə məlum modellərin (biloqarifmik ölçüsüz qatılıq-ölçüsüz zaman koordinat sistemində dinamik çıxış ayrılmasının ifadə edil-məsi, Q.Yelkin modeli, asimptotik çıxış ayrılması metodu) dinamik çıxış ayrılmasını adekvat yazması haqda məlumatlar verilsə də, əslində bütün bunlar gerçəkliyi əks etdirmir [38, 44, 53, 66, 88].

1.4. Sink və qurğuşun-ionlarının məhlullardan sorbsiya vasitəsilə çıxarılması

Chelex 100 (Bio-Rad) və Amberlite İRC-748 xelatəmələgətirici iminodisirkə funksional qruplu ionitlərlə (Na-forma) 25⁰C-də statik rejimdə 0,003-0,009 mol/l qatılıqlarında (pH=2-6,5) Cu²⁺ və Zn²⁺ ionlarının sorbsiyasının kinetikasi öyrənilmiş, metal ionlarının effektiv diffuziya əmsalları qiymətləndirilmiş, kinetik məlumatlar Fikin birinci qanunu və ikinci tərtib dönmə reaksiyalar modeli ilə işlənmiş, dəyişmə sürətinin Amberlite 748-də böyük olduğu müəyyənləşdirilmişdir [153].

Anionit üzərinə tiakaliks 4-arentetrasulfonat örtüyü

çəkməklə ağır metal ionları üçün xelatəmələgətirici adsorbent alınmış, bu adsorbentin Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} və Pb^{2+} ionlarını zəif turş-neytral mühitlərdə çox qüvvətli adsorbsiya etdiyi müəyyən edilmişdir. Məlum pH diapazonunda adsorbentin Mg^{2+} və Ca^{2+} ionlarına inertliyi fonunda, fasiləsiz proseslərdə adsorbentlə ağır metal ionlarının seçici və miqdarı (99,98%) təmizlənməsi mümkün olmuşdur [159]. Metal ionlarının ilkin qatılıqları məlum olmadığından, araşdırmaya tənqidi münasibət sərgiləmək çətindir.

Ümumi nəzəri kationdəyişmə tutumu 2,3 mq-ekv/q olan klinoptilolitlə (Na^+ formada) Pb^{2+} və Cd^{2+} ionlarının iondəyişməsi zamanı 1,74 mq-ekv/q tutum müəyyən edilmiş, $\text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+}$ seçicilik sırası dəyərləndirilmiş, nəzəri tutuma görə maksimal dəyişmə səviyyəsi Pb^{2+} üçün 100%, Cd^{2+} üçün isə 54% alınmışdır [133].

Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} və Fe^{3+} ionlarının təbii və Na-la zənginləşdirilmiş klinoptilolitlə tarazlıq şəraitləri və kinetikaları öyrənilmiş, Cr^{3+} ionları istisna olmaqla klinoptilolit nümunələrinin digər ionların sorbsiyası üçün üstün keyfiyyəti əsaslandırılmışdır. Diffuziya əmsallarının 0,16-dan $9 \cdot 10^{-9}$ sm^2/san aralığında dəyişməsi, ionların çox fərqli sürətlə sorbsiya olunduqlarını göstərir. Aktivləşmə enerjiləri də Cu^{2+} -ionları istisna olmaqla -0,165 kC/mol kinetik təcrübələrdən alınan nəticələri təsdiq edir [144].

Karboksimetilsellüloza əsasında sintez edilmiş kompleksmələgətirici SM-52 sorbentinin Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} və Pb^{2+} ionlarına qarşı sorbsiya xassələri öyrənilmiş, maksimal sorbsiyanın pH 5-6-da getdiyi, pH 1,5 olduqda isə əks prosesin – ionların desorbsiyasının gerçəkləşdiyi müəyyənləşdirilmişdir [33].

Ağır metal ionlarını sənaye axıntı sularından iondəyişmə yolu ilə ayırmağın mümkünlüyünü yoxlamaq məqsədilə zəif turşu xassəli H-formalı Lewatit TP-207 kationiti ilə Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} -ionlarının sorbsiyası göstərmişdir ki, eksperimental məlumatlar Lenqmyür tipli empirik tənliklə yazıla bilər. Kationitin işçi

tutumunun hər iona qarşı pH-ın yüksəlməsilə paralel artması müşahidə edilmiş, pH-ın dəyişməsilə öyrənilən ionların ayrılma şəraitləri müəyyənləşdirilmiş, $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ seçicilik sırası təsdiq olunmuşdur [193], Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} və Cd^{2+} ionlarının Lewatit SNP-80 ilə adsorbsiya izotermələrinin Freyndlix tənliyinə tabe olduğu müəyyənləşdirilmiş, bəzi zəhərli element ionlarının ayrılması üçün metod təklif edilmişdir [170].

Müxtəlif qatılıqlı Pb^{2+} , Cu^{2+} və Zn^{2+} ionlarının ucuz mineral adsorbentlə adsorbsiya mexanizmi, psevdo birinci və ikinci modellərlə analiz edilmiş, öyrənilən ionlar üçün sürət sabitinin eyni olduğu müəyyənləşdirilmiş, psevdo ikinci tərtib model çərçivəsində $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ sırası üzrə sürətin azaldığı göstərilmişdir [176].

Klinoptilolit nümunələri ilə Pb^{2+} və Cd^{2+} -ionlarının ion-dəyişmə tarazlıqlarına əsasən hər iki ion üçün sorbsiya izotermələrinin Lenqmyür tənliyinə uyğun gəldiyi, seolitin tutumunun mühitin pH-ının yüksəlməsilə artdığı müəyyənləşdirilmişdir. 15°C -dən 35°C -yə qədər seolitin tutumunun yüksəlməsi sorbsiya prosesinin endotermik olması ilə əsaslandırılmışdır. Pb^{2+} -nin seçiciliyinin Cd^{2+} ilə müqayisədə böyük olması, $\text{pH}=2$ -də seolitin seçiciliyinin $\text{pH}=4$ -lə müqayisədə təxminən Pb^{2+} -yə görə 3 dəfəyə yaxın yüksək olması göstərilmişdir [121].

Bakterial yolla alınmış metal sulfidləri ilə Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} və As^{5+} ionlarının yüksək adsorbsiya göstəricilərinin qatılıqla düz mütənasib olduğu, turşuluğun artması ilə onun yüksəldiyi müəyyənləşdirilmişdir. Adsorbsiyanın dönməz olduğu göstərilmiş, xemosorbsiyanın təbiəti səthdəki OH- qrupları ilə davamlı daxili sferalı komplekslərin yaranması ilə izah edilmişdir [146].

Lenqmyür tənliyinə əsaslanmaqla Cu^{2+} və Pb^{2+} ionlarının birgə adsorbsiyasının dönməzliyi öyrənilmiş, fərdi kationların adsorbsiya izotermələrinin Lenqmyür tənliyi ilə yazılmasının mümkünlüyü, adsorbsiya mərkəzlərinin maksimal miqdarı və tarazlıq sabitləri müəyyənləşdirilmiş, adsorbsiya tarazlığı sabi-

tinin Pb^{2+} ionunda Cu^{2+} ionuna nisbətən 1,8 dəfə böyük olduğu göstərilmişdir. Adsorbsiyanın kinetikasi öyrənilmiş, adsorbsiyanın və desorbsiyanın sürət sabitləri hesablanmışdır. Bir komponentli məhlullar üçün adsorbsiya izotermi parametrlərində ikikomponentli sistemlər üçün miqdarı eksperimental nəticələr əvvəlcədən proqnozlaşdırılmışdır. Cu^{2+} və Pb^{2+} ionlarının eyni mərkəzlərdə rəqabətli adsorbsiyası həm də binar qarışıqlar üçün hesablamaların nəticələri ilə təsdiq edilmişdir [154].

Sulfonat qruplu gel strukturlu Dowex 50 W ioniti ilə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası araşdırılarkən Pb^{2+} ionlarının təxminən 80%, qalanlarının isə 37% intervalında 8-9 turşuluq intervalında udulmalarının gerçəkləşdiyini müəyyənləşdirilmişdir. Hər iona görə ionitin tutumu hesablanmış, $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$ seçicilik sırası müəyyənləşdirilmiş, sorbsiya izotermələrinin Lenqmyür tənliyi ilə yazılmasının mümkünlüyü göstərilmişdir [171].

Zəif turşu xassəli Lewatit CNP-80 kationiti ilə Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Ni^{2+} ionlarının sulu məhlullarından sorbsiyasının 7-9 intervalında gerçəkləşdiyini, $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$ seçicilik sırası müəyyənləşdirilmişdir [170]. pH-ın optimal diapazonunun 7-9 oblastı anlaşılmır. pH=8-9 oblastında göstərilən ionların hidroksidlər şəklində çökmələri mübahisəsiz qəbul edilən həqiqətdir. Belə oblast bufer sistem tətbiq etdikdə özünü doğrulda bilər. Lakin bu haqda məqalədə məlumat verilmir.

Düyü qabığı zolundan adsorbent kimi istifadə etməklə binar sulu sistemlərdən Cd^{2+} və Zn^{2+} ionlarının rəqabətli adsorbsiyası öyrənilmiş, mühitin başlanğıc turşuluğunun sorbentnin tutumuna ciddi təsiri müəyyənləşdirilmişdir. Optimal başlanğıc turşuluqda: $pH_0=6$ binar məhluldan fərdi ionun tarazlıq adsorbsiyasının ionların başlanğıc qatılıqları 10-100mq/l olduqda Redlix-Peterson və Freyndlix modelləri ilə daha məqbul yazılmasının mümkünlüyü, Zn^{2+} -in adsorbsiyasının Cd^{2+} -unkunu üstələdiyini göstərilmişdir. Digər komponentlərin qatılığı artdıqca öyrənilən metalların ayrılması zəifləyir, Cd^{2+} və Zn^{2+}

ionlarının düyü qabığı ilə udulmaları halında ziddiyyətli nəticələr alınır. Freyndlixin genişləndirilmiş modeli düyü tullantısı ilə adsorbsiyanı kifayət qədər dəqiqliklə ifadə edə bilər [190].

Lewatit S-100 kationiti ilə Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} və Zn^{2+} sulfatlarının məhlullarının tarazlıq və kinetik qanunauyğunluqlarını öyrənməklə qatılıq tarazlıq sabitləri və qarşılıqlı diffuziya əmsalları hesablanmışdır. Kationitin öyrənilən ionlara qarşı maksimal sorbsiya tutumunun $\text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ sırası ilə azaldığı, qarşılıqlı diffuziya əmsallarının isə ionitin işlənmə dərəcəsinə görə artdığı müəyyənləşdirilmişdir [74].

Sellülozal təbii bitki materialı qamışla suların Pb^{2+} , Cu^{2+} və Zn^{2+} kimi zəhərli metal ionlarından təmizlənməsinin perspektivliyi əsaslandırılmışdır. Müxtəlif amillərin sorbsiyaya təsiri araşdırılaraq göstərilmişdir ki, öyrənilən ionların təbiətindən asılı olaraq qamış-ağır metal sistemində sorbsiya tarazlığı 2-4 saat ərzində yaranır. Bərk və maye fazalar arasında nisbətən 6 dəfə azaldılması qamışın misə görə sorbsiya tutumunu 10,4, sinkə görə 4, qurğuşuna görə isə 3,4 dəfə yüksəldir. Qamışın öyrənilən ionlara görə seçicilik sırası da müəyyənləşdirilmişdir: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [21]. Oxşar maraqlı nəticələr sellülozanın efirləri ilə sulu-spirтли məhlullardan sink və kadmium ionlarının sorbsiya qanunauyğunluqları araşdırılarkən də müəyyən edilmişdir [7].

Lifli toxunmamış sorbentın funksional qruplarının modifikasiyası AV-17 ilə doldurulmuş poliakrilonitril lifinin köməyi ilə iondəyişmə metodu ilə həyata keçirilmiş, strukturunda benziazol, benzilbenzimidazol və dimetilpirimidin kimi müxtəlif heterotsiklik fraqmentlər olan formazanlar modifikatorlar qismində istifadə edilmişdir. Hazırlanan polimer materialların sorbsiya xüsusiyyətləri statik və dinamik şəraitlərdə Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarına görə yoxlanarkən, formazanların lifli sorbentın strukturuna daxil edilməsinin əksər hallarda sorbsiya prosesinə əlverişli təsir etdiyi müəyyənləşdirilmiş, eyni zamanda durulaşdırılmış məhlullardan digər metal ionlarının iştirakı ilə öyrənilən ionların sorbsiya vasitə-

silə ayrılmasının mümkünlüyü əsaslandırılmışdır. Cu^{2+} ionu ilə işlənmiş sorbent hidrogen peroksidin parçalanmasında və sulfidlərin maye fazasında oksidləşdirilməsi proseslərində katalitik rolu aydınlaşdırılmış, misin sorbent fazasındakı optimal qatılığının 0,01-0,02 mmol/q olduğu müəyyənləşdirilmiş, Cu^{2+} ionlarının qatılığının göstərilən miqdardan yüksək olduğu hallarda kompleksin katalitik xassələrinin zəiflədiyini müəyyən edilmişdir. Hazırlanan materialların axıntı sularının təmizlənməsində həm sorbent, həm də yüksək fəallığa malik katalizatorlar kimi işlədilməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir [107].

Amberlite İR-120 kationiti ilə ikili və üçlü sistemlər üçün ideal və qeyri-ideal hallara nəzərdə tutulmuş kütlələrin təsir qanununun iondəyişmə tarazlığı modeli yoxlanmış, məhlul və ionit fazalarının qeyri-ideallığı Bromley və Vilson modelləri ilə əsaslandırılmışdır. Vilson modelində qarşılıqlı təsir parametrləri və termodinamik tarazlıq sabitləri Zn^{2+} - Cu^{2+} binar sistemləri üçün təcrübə məlumatlarından alınmış, bunun əsasında isə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ üçlü sistemi üçün tarazlıq şərtləri əvvəlcədən proqnozlaşdırılmışdır. Təcrübədən alınan və nəzəri hesablanmış nəticələrin bir-birinə uyğunluğu öyrənilən proseslərin interpretasiyasında Vilson modelinin keçərli olduğunu təsdiq edir [125].

Təcrübə məlumatlarını əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq üçün üç müxtəlif tip tənlikdən: Freyndlix, Lenqmyür və tarazlığın termodinamik modelindən istifadə olunmaqla $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ və $\text{Na}^+/\text{Pd}^{2+}$ sistemlərinin klinoptilolitlə sorbsiyası nəzərdən keçirilmişdir. Tarazlığın termodinamik modeli məhlulda və seolit fazasında ionların qatılığını, ionların məhlulda və seolit fazasında fəallıqlarını nəzərə almağa imkan verir. Pitzer və Bromley modelləri məhlul fazasında fəallıq əmsallarını hesablamaq üçün, Vilson yaxınlaşması isə seolit fazasında fəallıq əmsalını əvvəlcədən proqnozlaşdırmaq üçün istifadə olunmuşdur. Təcrübə məlumatları ilə nəzəri hesablamaların uyğunluğu istifadə olunan axırncı modelin yetərliliyini təsdiq edir [174].

Son vaxtlar qeyri-üzvi sorbent kimi geniş istifadə olunan

dörd valentli metalların turş duzları sinfinə aid olan amorf titan fosfat TiP zol-gel metodla sintez edilmiş, element analizi, İQ-Furye-spektral analiz, termik analiz və rentgen şüalarının difraksiyası ilə araşdırılaraq xarakterizə olunmuşdur. Sorbentin kimyəvi davamlılığı müxtəlif mühitlərdə-turşularda, əsaslarda və üzvi həlledicilərdə yoxlanmış, Na^+ ionuna görə dəyişmə tutumu və sorbentin temperaturun yüksəlməsindən dəyişilmə xarakteri Pb^{2+} , Bi^{3+} və Th^{4+} ionları misalında 311, 323 və 333 K-də öyrənilmişdir. Ümumi sürət sabiti, tarazlıq sabiti, düzünə və tərsinə reaksiyaların sürət sabitləri kimi termodinamik kəmiyyətlər hesablanmışdır. Məqalədə standart termodinamik parametrlərdən söhbət getdiyi anlaşılmır. Sorbentin Pb^{2+} ionuna görə seçiciliyi diqqət çəkməklə uyğun rejimlərdə ondan istifadə etməyin məqsədəuyğun olduğu göstərilir [155].

XC-72 markalı kömür adsorbent və çoxsaylı karbon nano-çubuqlarında sulu məhlullardan Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası mühitin turşuluğu, məhlulun ion gücü, sorbentlərin miqdarı, Pb^{2+} -un başlanğıc qatılığından asılı olaraq öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, hər iki sorbentlə Pb^{2+} ionlarının udulmalarını xarakterizə edən kəmiyyətlər sulu məhlulun pH-ından ciddi şəkildə asılıdır. pH=6,0 qiymətinə uyğun Lenqmyür tənliyindən hesablanan maksimal udulma kəmiyyətləri XC-72 və karbon nanoçubuqları üçün uyğun olaraq ~ 125,0 və 17,5 mq/q-dır. pH-ın aşağı qiymətlərində Pb^{2+} ionlarının böyük hissəsi XC-72 adsorbentində - XOH-Pb^{2+} şəklində sorbsiya olunur. Udulmanın kiçik qiymətlərlə xarakterizə olunması isə adsorbentın səthində H^+ -ionlarının paralel rəqabətli adsorb-siyası ilə, pH-ın 5,9-7,0 aralığında Pb^{2+} və Pb(OH)^+ ionlarının birgə sorbsiyası isə $=\text{XOHPb}$ və $=\text{XOPbOH}$ birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə izah olunur. pH>7 oblastında Pb^{2+} ionlarının ayrılması Pb(OH)_2 və Pb(OH)^+ komponentlərindən eyni zamanda Pb(OH)_2 -nin çökməsi və Pb(OH)^+ ionunun isə sorbsiyası ilə müşayiət olunur. Karbon nanoçubuqlarında isə Pb^{2+} ionları pH < 5.2 oblastında $=\text{XOPb}^{2+}$ şəklində, pH=5,7-8,5 oblastında

isə $=\text{XOPbOH}^+$, $\text{pH} > 8,5$ -də $=\text{XOPbOH}$ şəklində sorbsiya olduğu göstərilmişdir [181].

KMnO_4 ilə modifikasiya olunmuş aktivləşdirilmiş kömür-
lə Zn^{2+} və Cd^{2+} ionlarının adsorbsiyasına turşuluğun, adsorb-
siya müddətinin və adsorbentin miqdarının isə adsorbsiya
sürətinə təsiri öyrənilmiş, proseslərin böyük sürətlə getdiyi,
 pH -ın yüksəlməsilə Cd^{2+} -la müqayisədə Zn^{2+} ionları üçün
adsorbsiya tutumunun xeyli yüksəldiyi müəyyənləşdirilmişdir.
 25°C və $\text{pH}=7$ -də çəkilən adsorbsiya izotermlərinin Lenqmyür
tənliyi ilə yazılmasının mümkünlüyü təsdiq edilmiş, modifi-
kasiya olunmamış adsorbentlə müqayisədə öyrənilən adsorben-
tin tutumunun 1,2 və 1,4 dəfə yüksək olduğu müəyyənleş-
dirilmişdir. Temperaturun yüksəlməsilə hər iki ionun adsorb-
siya qabiliyyətinin yüksəlməsi göstərilə də, müəlliflər bu
yanaşmanın ümumi adsorbsiya nəzəriyyəsi ilə uzlaşmadığını
yəqin ki, nəzərə almayıblar [206].

Müxtəlif tipli aktivləşdirilmiş karbon lifləri (AKL) ilə
məhlullardan Pb^{2+} ionunun adsorbsiya izoterminin Lenqmyür
tənliyi ilə yazılmasının mümkünlüyü əsaslandırılmış, sorbent
nümunələrinin quruluşlarının xarici əlamətləri və fiziki-
kimyəvi göstəriciləri BET (Brunauer-Emmet-Teller) metodu və
turşu-əsas titrlənməsi ilə təyin edilmişdir. Pb^{2+} ionlarının
adsorbsiyasının sorbent prekursorlarının növündən qüvvətli
asılılığı müəyyənləşdirilmiş, pH -ın 2-dən 4-ə yüksəlməsi, tem-
peraturun isə 288-308 aralığında dəyişməsilə tutumun artması
müşahidə edilmişdir. Nitrat turşusu ilə sorbentləri oksidləşdir-
məklə onların adsorbsiya tutumlarının 10 və 40% artımları
müşahidə olunmuş, adsorbsiyanın mexanizminin xemosorb-
siya, elektrostatik qarşılıqlı təsir və iondəyişmə ilə müşayiət
olunduğu əsaslandırılmışdır [149].

[201]-də Cu^{2+} , Zn^{2+} və Cd^{2+} ionlarının sepiolitlə adsorb-
siyasının mexanizmi RSTA (rentgen spektral termik analiz) və
İQS (infra qırmızı spektr) məlumatlarına əsasən izah edilir,
tutumun ionların başlanğıc qatılıqlarının artması ilə yüksəldiyi

göstərilir. Adsorbsiyanın mexanizmi iondəyişmə və səthdə kompleksəmələgəlmə ilə izah olunur. İonların birgə olduğu məhlullardan adsorbentın daha effektiv olduğu göstərilir.

Fenol-rezorsin qarışığından tikici agent kimi istifadə edilməklə turş və qələvi mühitlərdə salisil turşusu və formaldehidin (37%) kondensləşdirilməsi ilə sintez edilmiş xelatəmələgətirici ionitlə bir sıra metalların kinetik parametrləri pH-ın funksiyası kimi metal ionlarının ayrılmasında istifadə olunmuşdur. Turşuluğun pH=4 qiymətində $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ sistemi üçün ayrılma dərəcəsi 25,36 olmaqla maksimal qiymətlə xarakterizə olunur [169].

Laylı Mg_2Al hidroksidində Pb^{2+} ionlarının adsorbsiyası müxtəlif amillərin rolu nəzərə alınmaqla aydınlaşdırılmış, prosesin psevdokinci tərtib kinetik tənliklə yazıla bilməsinin mümkünlüyü göstərilmiş, adsorbsiyanın məhlulun ion gücündən və pH-dan ciddi asılılığı müəyyənləşdirilmiş, 30-70°C-də adsorbsiya izotermının Lenqmyür tənliyinə tabe olması göstərilmiş, termodinamik parametrlərin qiymətlərinə əsasən prosesin endotermik və spontan xarakteri təsdiq olunmuşdur. Öyrənilən sorbentın böyük həcmli sulu məhlullardan çirkəndirici agentlərin təmizlənməsində uğurla istifadə edilə biləcəyi hesablamalarla göstərilmişdir [205].

Uçucu zoldan adsorbent kimi hazırlanmış məsaməli həblərlə Pb^{2+} , Zn^{2+} və Cr^{3+} ionlarının sulu məhlullardan adsorbsiyası öyrənilmiş, sorbsiyanın kinetikasının psevdokinci tərtib modelə uyğunluğu göstərilmişdir. Adsorbsiya izotermiləri Lenqmyür tənliyi ilə işlənmiş, Pb^{2+} , Zn^{2+} və Cr^{3+} ionları üçün adsorbentın tutumunun uyğun olaraq 0,22, 0,27 və 0,44 mmol/q olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Cr-Zn, Cr-Pb və Pb-Zn qarışıq məhlullarından metal ionları ilə doymuş adsorbentın stabilləşməsi gözdən keçirilmiş, stabilləşmə prosedurunun 75% birləşdirici komponentin xam uçucu zolla əvəzlənməsi zamanı mümkün olduğu müəyyənləşdirilmişdir [167].

Qalvanik sinkləmədən sonra axıntı sularından iondəyişmə

yolu ilə sinkin ayrılmasını işləyib hazırlamış [80] müəlliflərə görə, Zn^{2+} ionlarının iondöyişmə yolu ilə ayrılması kifayət qədər effektiv olmadığından, prosesin göstəricilərini yüksəltmək məqsədilə axıntı suları təmizləmədən əvvəl 1,8 M H_2SO_4 ilə işlənə bilər. Əvvəlcədən neytrallaşdırılmış sinkat axıntı sularından Zn^{2+} -in ayrılmasının optimal parametrləri, 90%-lik çıxım müəyyənləşdirilir. Lakin belə çıxım halında desorbent sərfi çox böyük olduğundan 80%-lik çıxımla kifayətlənmək məsləhət görülür (80%-lik çıxım əldə edildikdə tam regenerasiya üçün tələb olunan həcm $\frac{1}{4}$ hissəsi sərf olunur). Bu halda elyatta sinkin miqdarı 5,9 q/l-ə çatır. Texnoloji sxemə uyğun olaraq alınan məhlullar elektrolizə göndərilir, nəticədə sink katodda folqa şəklində çökür. Sinkləmə zamanı ayrılan sink təkrar istifadə oluna, sulfat turşusu isə yenidən ionitlərin regenerasiyasında sərf oluna bilər. Proses elmi yönü ilə yanaşı əldə edilən praktik nəticələrinə görə də çox səmərəli üsul kimi istifadə oluna bilər. Pb^{2+} və digər bir sıra əlvan və ağır metal ionlarının qatılaştırılması və ayrılmasında qeyri-üzvi reagentlərlə çökdürmə, ekstraksiya və sorbsiya üsullarından istifadə edilməsi ilə bağlı ədəbiyyatda məlumatlara rast gəlmək mümkündür. Zol-gel texnologiyası metodu ilə sintez edilmiş qalay, titan və sirkoniumun oksid, okso-hidrat və fosfatları, maqnezium və kalsiumun fosfatları ilə Pb^{2+} ionunun sorbsiyasının nəticələri, bu sorbentlərin Pb^{2+} ionu üçün effektiv sorbentlər olduğunu göstərir. Levatit MR-5080, Amberlayt IRA-410, Serdolit AS-B, Duolayt A-172, Daueks 2 kimi ionitlərin modifikasiya olunmuş formalarının Pb^{2+} və bir sıra metal ionlarına qarşı seçici sorbsiya qabiliyyətləri bu ionitlərin qeyd edilən ionların məhlullardan çıxarılmasında istifadə edilməsini mümkün edir. Eyni zamanda konkret elementə qarşı yüksək sorbsiya fəallığı və seçiciliyi ilə fərqlənən sorbentlərin sintezi və mövcud olanların sorbsiya qabiliyyətlərinin öyrənilməsi istiqamətində intensiv araşdırmalar aparılır.

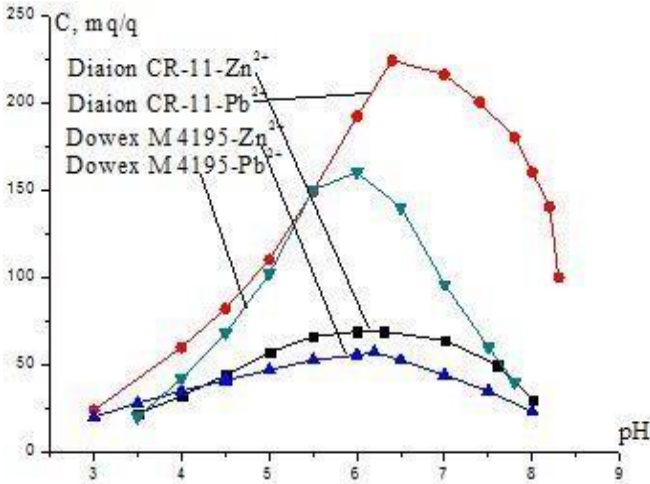
DİAİON CR-11 VƏ DOWEX M-4195 İONİTLƏRİNİN İONDƏYİŞMƏ VƏ KOMPLEKSƏMƏLƏGƏTİRMƏ XASSƏLƏRİ

2.1. Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının öyrənilən ionitlərlə mühitin turşuluğundan və məhlulun tərkibindən asılı sorbsiyası

Məlum olduğu kimi, xelatəmələgətirici sorbentlərin sorbsiya xassələrinə ionitlərin funksional qruplarının miqdarı ilə yanaşı, ionların protonlaşma dərəcələri də ciddi təsir göstərir. Bütün xelatəmələgətirici sorbentlərdə funksional qruplar deprotonlaşmış vəziyyətdə olduqda onlar koordinasiya-fəal olurlar. Bu isə öz növbəsində məhluldakı protonların miqdarının sorbentlərin kompleksəmələgəlmə prosesinə əhəmiyyətli təsirini şərtləndirir. Bu məsələ bir çox tədqiqatçılar tərəfindən ətraflı öyrənilib [72, 85, 95, 101].

Öyrənilən ionların mühitin turşuluğundan asılı sorbsiyaları statik şəraitdə məhlul-ionit qarışığını aramsız qarışdırmaqla öyrənilmişdir. İlk məhlulların turşuluqları 0,05 M xlorid turşusu və natrium hidroksidlə yaradılmış, tarazlıq məhlullarının pH-ları isə Akvilon pH-metr pH 430-la ölçülmüşdür. Hər iki ionun Diaion CR-11 və Dowex M-4195-də maksimal udulmaları pH-ın 5,5-6,5 intervalında müşahidə olunmuşdur. pH-ın sonrakı artımı uyğun hidroksidlərin əmələ gəlməsi və çöküntü şəklində ayrılması ilə müşahidə olunur. Udulmanın turşuluqdan asılılığı adətən parabolik əyrilərlə xarakterizə olunsa da, göstərilən intervalda qeyd etdiyimiz asılılıq müşahidə olunmamışdır. $Zn(OH)_2$ və $Pb(OH)_2$ çöküntülərinin qarşısını almaq üçün asetat-ammonyak (pH 3,5-8,0) və ya ammonyak-xlorid (pH 8,0-10,0) bufer məhlullarından istifadə olunmuşdur. Bufer məhlulların istifadəsindən sonra hər iki ionitlə maksimal sorbsiya oblastı bir qədər sağa sürüşməklə pH=7,5-də ən optimal nəticələrini göstərmişdir. Maraqlı cəhət bir də onunla

əlaqədar ki, bu zaman udulan miqdar – pH koordinatlarında aydın ifadə olunan parabolik asılılıq müşahidə olunur. Maksimal sorbsiya Dowex M-4195-lə Pb^{2+} ionlarının udulmasında müşahidə olunur: 90-92%. Diaion CR-11-lə hər iki kationun sorbsiyasında sistemə daxil edilən Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının 75-80%-dən çoxu udulmur. Bunu paylanma əmsallarının qiymətləri də təsdiq edir (şəkil 2.1.1.)



Şəkil. 2.1.1. Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının araşdırılan ionitlərlə mühitin turşuluğundan asılı sorbsiya əyriləri

Alınan nəticələr monomer alkilaminosirkə turşuları və piridinin reaksiyayagirmə qabiliyyətləri ilə bağlı məlumatlarla yaxşı uzlaşır. Alkilaminosirkə turşuları və piridinin optimal kompleksmələğətirmə pH-ları 5,5-8,0 aralığında dəyişilir [8, 76]. Bu səbəbdən də sonrakı bir sıra təcrübələr ammoniyakasetat bufer məhlullarından 5,5-7,5 turşuluq intervalında aparılmışdır. Digər xelatmələğətirici sorbentlər kimi öyrənilən ionların Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ilə sorbsiyalarının pH-dan asılılıqları xeyli dərəcədə mürəkkəb xarakterləri ilə fərqlənir. Fikrimizcə, bunun səbəbi ionit fazasında elektronodonor

qrupların qatılıqlarının dəyişməsi ilə kompleksməhləgəlmə reaksiyalarının tarazlığının yerdəyişməsi ilə izah olunmalıdır. Bundan başqa, hər iki ionun sorbentlərin funksional qrupları ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitlərinin dəyişməsini də nəzərdən qaçıрмаq olmaz.

Elektrolit məhlul-ionit sistemlərində tarazlıq vəziyyətini ifadə etmək üçün paylanma əmsallarının qiymətləri – P:

$$P = \frac{A}{C_t} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{C_t \cdot m}, \text{ sm}^3/\text{q} \quad (2.1.1.)$$

formulundan hesablanmışdır. Bu formulda: C_0 – ionun məhluldakı başlanğıc qatılığını; C_t – həmin ionun məhluldakı tarazlıq qatılığını; V – məhlulun həcmi, m – isə hər təcrübədə götürülən ionitin kütləsini göstərir. Alınan nəticələr cədvəldə verilmişdir. Paylanma əmsallarının maksimal qiymətləri Pb^{2+} -Dowex M-4195 sistemində alınmış və onlar Zn^{2+} üçün hər iki ionitlə alınan nəticələrdən xeyli yaxşıdır (cədvəl 2.1.1.).

Cədvəl 2.1.1.

Zn^{2+} və Pb^{2+} - ionlarının Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə paylanma əmsallarının pH-dan asılılıqları

pH	Diaion CR-11		Dowex M-4195	
	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
4,0	$5,8 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^3$
5,0	$6,1 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^2$	$5,9 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$
5,5	$9,4 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^2$	$5,3 \cdot 10^3$
6,0	$2,6 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$
6,5	$1,9 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^3$	$8,1 \cdot 10^3$
7,0	$1,7 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^4$
7,5	$1,5 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^3$
8,0	$1,2 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^3$
8,5	$3,1 \cdot 10^2$	-	$2,0 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$

Oxşar funksional qruplu sorbentlərlə aparılan araşdırma-

ları izləyib, aldığımız nəticələrin digər sorbentlərlə alınan nəticələrə uyğunluğunu yoxlamaqla xeyli uzlaşmaların şahidi olduq. Bəzi hallarda konkret nəticələr olmasa da, əldə etdiklərimiz ümumi mənzərəni aydınlatmağa imkan verir (cədvəl 2.1.2.).

Cədvəl 2.1.2.

Aminokarboksil sorbentlərdə bəzi metal ionlarının paylanma əmsalları

İonit	pH	Paylanma əmsalları				Ədəbiyyat
		Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	
Amberlite İRC-748	5,0	1,4	-	1,15	1,25	124
Chelex 100	2,5	2056	127	-	226	184
Chelex 100	4-4,5	$1,7 \cdot 10^5$		$2,9 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^3$	123
Chelex 100	7,5	-	208	$2 \cdot 10^6$	-	156
Dowex A-1	6,0	-	$\sim 10^3$	10^5	10^2	195
Dowex A-1	5,0	$\sim 10^5$	10^3	10^5	10^3	137
Pol-DETATA	5,0	$\sim 10^6$	$\sim 10^5$	$\sim 10^6$	10^{-5}	31,43,102

Təəssüf ki, bir sıra çox mötəbər mənbələrdə öyrənilən ionların başlanğıc qatılıqları haqda məlumat verilmir. Bu isə müqayisə aparmağa və real nəticələrin alınması ilə bağlı etibarlı nəticələrə gəlməyə imkan vermir. Vacib digər bir hal da xüsusilə vurğulanmalıdır ki, ümumiyyətlə, duru məhlullardan sorbsiya zamanı yüksək paylanma əmsalının alınması tamamilə təbiidir. Çünki duru məhlullardan sorbsiya zamanı seçici ionitlər sorbatın 95-99%-ni udduğundan məhlulda qalan hissə ilə udulan hissə arasındakı fərq çox böyük olur, alınan nisbət 10^5 - 10^6 aralığında dəyişir. Bunu Pol-DETATA (etilendiaminotriasetat) ilə alınan nəticələr də təsdiq edir. Metalların qatılığı ultra az olduğundan – $7,8 \cdot 10^8$ mol/l, paylanma əmsalları üçün

10^5 - 10^6 tərtibində qiymətlərin alınması tamamilə təbiidir. Belə ultradurulaşdırılmış məhlullarda sorbsiya tarazlığını ancaq radionuklidlər tətbiq etməklə araşdırmaq mümkündür. Müəllif məhz bu yanaşmadan istifadə etməklə Pol-DETATA ilə mis, sink, qurğuşun və nikel ionlarının tarazlıq şəraitini araşdırmışdır. Stabil izotoplarla işlədikdə etibarlı nəticələrin alınması üçün daha yüksək qatılıqlı məhlullarla işləmək tələb olunur. $1,56 \cdot 10^{-6}$ mol/l ilkin qatılıqlı məhlullarla işlədikdə $(5-6) \cdot 10^4$ sm³/q qiymətləri ilə xarakterizə olunan paylanma əmsalları hesablanmışdır [43].

Sorbentlərin fiziki-kimyəvi xassələrinin araşdırılmasına həsr olunmuş saysız-hesabsız məqalələrdə metal ionlarının məhlullardan miqdarı ayrılması məsələsi fərdi məhlullardan sorbsiyanın qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə həsr olunmaqla, bu araşdırmalar sonradan daha mürəkkəb sistemlərə tətbiq olunur. Bu məsələdə maraqlı cəhət onunla bağlıdır ki, fərdi məhlullarla alınannəticələrdən fərqli olaraq mürəkkəb sistemlərdə tamamilə fərqli mənzərə müşahidə olunur. Sink-qurğuşun (II), sink-qurğuşun (II)- mis (II) və sink-qurğuşun (II)-mis (II)-kadmium sistemlərinin hər iki ionitlə sorbsiyası mühitin turşuluğundan asılı öyrənilmiş, tələb olunan turşuluq asetat, ammoniyak-asetat və ammoniyak bufer məhlulları ilə tənzimlənmişdir. Daha əhatəli və müqayisə baxımından maraqlı məlumatlar almaq məqsədi ilə tərkibində fosfor və azot atomları saxlayan Duolite C-467 poliampfoliti də araşdır-malara cəlb olunmuş, nəticələr cədvəldə göstərilmişdir. Araşdırı-lan ionların birgə olduğu məhlullardan sorbsiya zamanı metal ionlarının bir-birləri ilə əhəmiyyətli dərəcədə qarşılıqlı təmasda olduğu müəyyən edilmişdir. Bu ionların birgə olduğu məhlullar-dan sorbsiya zamanı pH-ın 3-5 intervalında sorbentlər Cu²⁺ ionlarına qarşı hərislik göstərsə də, Zn²⁺ və Cd²⁺ ionlarına qarşı sanki laqeydlik göstərir. Sadaladığımız ionların birgə olduğu məh- lullardan sorbsiya zamanı pH 3-5 aralığında Diaion CR-11 ancaq Cu²⁺ ionlarını sorbsiya edir. Pb²⁺ ionu üçün qismən sorbsiya nəzərə alınmazsa, sink və kadmium ionlarının hissediləcək udul-

maları müşahidə olunmur. Bu halda maksimal sorbsiyanın sürüşməsi müşahidə olunur. Zn^{2+} ionları üçün daha turş oblasta (pH 5,5-6,0), Pb^{2+} ionları üçün zəif qələvi (pH 6,5-7,5), Cd^{2+} ionları üçün isə daha qələvi oblasta (pH 8-9) sürüşmə qeyd olunur. Cu^{2+} -ionları üçün maksimal sorbsiya pH-ın 6,5 qiymətində ilkin miq- darın 50%-nin udulması ilə müşayiət olunur. Sink və kadmium ionlarının sorbsiyası isə 10%-lik çəpəri heç cür aşabilir. Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasında da əhəmiyyətli fərq müşahidə olunmur. Dəyişmə tutumlarında müəyyən fərqlər nəzərə çarparsa da, Dowex M-4195 ilə də elə bir ciddi dəyişiklik müşahidə olunmur. Fərdi və ionların birgə məhlullarından onların paylanma əmsallarının qiymətləri hesablanmış, fərdi məhlullarla müqayisədə ikinci halda sorbentlərlə paylanma əmsallarının qiymətlərinin orta hesabla 2-3 tərtib azaldığı müəyyənəşdirilmiş, lakin hər iki ionitlə Cu^{2+} -ionları üçün bu qiymətlər yetərinə yüksək olmuşdur (cədvəl 2.1.3.).

Cədvəl 2.1.3.

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} ionlarının birgə olduğu məhlullardan sorbsiya zamanı onların paylanma əmsalları

pH	Diaion CR-11				Dowex M-4195				Duolite C-467			
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
3,50	3,30	-	-	-	260	-	-	192	88	40	-	-
4,00	3,40	-	-	-	280	-	-	240	92	55	-	-
4,50	3,60	-	-	-	310	-	-	276	100	56	-	64
5,00	4,80	-	-	-	340	-	-	306	120	86	-	76
5,50	6,70	55	-	-	400	20	20	344	200	120	36	86
6,00	8,40	59	-	56	450	26	24	374	240	70	48	120
6,50	1,20	4,5	35	74	480	54	48	406	280	170	94	180
7,00	9,80	-	54	82	400	110	96	438	450	240	160	260
7,50	6,70	-	126	76	220	66	54	350	330	75	90	156
8,00	3,30	-	110	34	86	36	34	134	120	44	54	84

Bu zaman hər iki ionitin toplam sorbsiya tutumlarını istifadə edə bilməməsi müşahidə olunan maraqlı fakt kimi qeyd edilməlidir. Fərdi məhlullarla hər iki ionitlə paylanma əmsalları pH-ın 6,5-7 qiymətlərində $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn} > \text{Cd}$ sırası üzrə azalır. Bütün ionların birgə olduğu məhlullardan sorbsiya zamanı paylanma əmsallarının qiymətlərinə əsasən pH-ın müxtəlif qiymətlərində seçicilik əmsallarının qiymətləri hesablanmış və göstərilmişdir ki, optimal ayrılma şəraiti Diaion CR-11 ilə Cu^{2+} və Zn^{2+} ionlarının $\text{pH}=5,5$ ($\beta_{\text{Cu/Zn}}=28,10$) və $\text{pH}=6,0$ ($\beta_{\text{Cu/Zn}}=47,71$) qiymətlərində müşahidə olunur. Dowex M-4195 ilə qurğuşun ionlarını sink və kadmium ionlarından da $\text{pH}=7$ oblastında uğurla ayırmaq mümkündür. Çünki bu zaman β -nın qiyməti 45-65 aralığında dəyişir.

Xelatəmələgətirici sorbentlərin müxtəlif ionlara görə seçicilikləri seçicilik əmsalı β kəmiyyəti ilə xarakterizə olunur. Bu kəmiyyət Me_1 və Me_2 ionlarının məhlulla sorbent arasında paylanma əmsallarının nisbəti kimi qəbul edilir [59]:

$$\beta_{\text{Me}_1/\text{Me}_2} = P_{\text{Me}_1} / P_{\text{Me}_2} \quad (2.1.2.)$$

Hər iki ionitin öyrənilən ionlara qarşı seçicilikləri hesablanmış və cədvəlləşdirilmişdir (cədvəl 2.1.4.).

Cədvəl 2.1.4.

Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının birgə olduğu məhlullardan seçicilik əmsalları

pH	Diaion CR-11			Dowex M-4195		
	$\beta_{\text{Cu/Zn}}$	$\beta_{\text{Pb/Zn}}$	$\beta_{\text{Cu/Pb}}$	$\beta_{\text{Cu/Zn}}$	$\beta_{\text{Cu/Pb}}$	$\beta_{\text{Zn/Pb}}$
3,5	5,2	2,6	3,1	0,3	2,1	3,6
4,0	12,5	8,4	7,4	2,6	2,6	10,1
5,0	45,6	32,3	36,6	2,9	4,4	32,8
6,0	18,4	14,6	28,4	26,6	33,5	46,6
7,0	3,2	2,5	3,3	8,1	7,6	7,6
7,5	1,2	1,1	1,4	2,3	3,4	3,1
8,0	0,8	0,9	1,1	1,6	0,8	0,9

Piridin funksional qruplu kompleksəmələgətirici sorbentlərlə müxtəlif ionların birgə olduğu məhlullardan onların seçicilik əmsallarının qiymətləri ilə bağlı məlumat əldə edə bilməsək də, iminodisirkə turşusu funksional qruplu Dowex A-1 və Chelex 100 sorbentləri ilə mis, sink, nikel, kobalt və kalsium ionlarının seçicilik əmsallarının qiymətlərini əldə edə bilmişik: Dowex A-1-lə $\beta_{\text{Cu/Zn}}$, $\beta_{\text{Co/Zn}}$, $\beta_{\text{Ni/Zn}}$ sistemlərini xarakterizə edən seçicilik əmsallarının qiymətləri uyğun olaraq 126; 0,615 və 4,40, Chelex 100 sorbenti ilə isə $\beta_{\text{Cu/Ca}}$, $\beta_{\text{Zn/Ca}}$, $\beta_{\text{Co/Ca}}$, $\beta_{\text{Ni/Ca}}$ üçün $1 \cdot 10^4$, 77, 47 və 340 qiymətləri alınmışdır. Bu rəqəmlərdən göründüyü kimi, Dowex A-1-lə mis-sink qarışığını, Chelex 100 ilə isə mis, sink, kobalt və nikelə kalsiumu uğurla ayırmaq mümkün olsa da, mis-kalsium qarışığı çox yüksək effektivliklə, nikel-kalsium qarışığını isə asanlıqla ayırmaq olar [101].

Seçici sorbsiya metodu ilə iki element ionunu miqdarı olaraq bir-birindən ayırmaq üçün yaxşı və pis sorbsiya olunan ionların paylanma əmsalları barədə normal məlumatlara malik olmaq lazımdır. Belə ki, bu ionların paylanma əmsalları $P_{\text{Me1}} > 100-300$, $P_{\text{Me2}} < 3-10$ və ya $P_{\text{Me1}}/P_{\text{Me2}} \geq 10-30$ şərti ödənilməlidir [59, 69]. Dowex M-4195 mis və qurğuşun ionları üçün yaxşı seçicilik göstərdiyindən, bu ionların Dowex M-4195 ilə ayrılması mümkün deyil. Ayrılma əmsalının qiyməti hər iki ionun başlanğıc qatılıqları 0,5 qMe/l olduqda 4-6 arasında dəyişir. Lakin qurğuşunla sinkin birgə olduğu məhlullarda ayrılma əmsalının qiyməti aşağı qatılıqlı məhlullarda 35-45-ə çatdığından onların bir-birindən ayrılmasına münbit şərait yaranır. Diaion CR-11 ilə isə hər iki ion üçün paylanma əmsallarının qiymətləri bir-birinə yaxın olduğundan ayrılma əmsalının da qiyməti 15-dən yüksək olmur. Lakin bu göstərilənlər statik şəraitdə aparılan təcrübələr üçün doğrudur. Dinamik şəraitdə aparılan təcrübələrdə mənzərə qismən dəyişir. Dinamikada aparılan təcrübələrdə daha qüvvətli sorbsiya olunan ion sorbent fazasında toplandığından, rəqabətdə olan ion məhluluna keçir. Bu üsuldən istifadə etməklə Dowex M-4195 ilə qurğuşunu sinkdən

ayırmaq mümkündür. 1,0 q/l başlanğıc qatılıqlı (0,5qZn²⁺/l+0,5qPb²⁺/l) məhluldan istifadə etdikdə dinamik şəraitdə bu ionların ayrılma əmsalının qiyməti 45-55 aralığında dəyişilir. Pb²⁺ ionları üçün paylanma əmsallarının nisbətən böyük qiymətləri Helferix prinsipi ilə [16] izah oluna bilər. Bu prinsipə görə ionlar qarışığının sorbsiyası zamanı daha hərəkətli ionların sürəti zəifləyir, nisbətən zəif sürətli ionlar isə daha sürətlə və effektiv sorbsiya olunur. İminodisirkə funksional qruplu Diaion CR-11 ilə alınan nəticələr effektivliyinə görə Dowex M-4195-lə alınan nəticələrdən xeyli geri qalır. Belə ki, bu sorbent çox da yüksək olmayan sorbsiya tutumu ilə xarakterizə olunduğundan, hər iki iona qarşı təxminən 1,5 mq-ekv/q tutumla fərqlənir. Hətta aşağı başlanğıc qatılıqlarda belə məhluldakı tarazlıq qatılığının qiyməti nisbətən böyük olduğundan, paylanma əmsallarının qiymətləri o qədər də böyük olmur. Təbii ki, nəticədə ayrılma əmsalının qiymətləri 3-5-dən yuxarı qalxmır. Aromatik sıranın xelat komplekslərinin elektron quruluşunu və davamlılığını əhəmiyyətli dərəcədə müəyyənələşdirən vacib struktur amili ionogen qrupun aromatik halqa ilə necə birləşməsi məsələsidir. Xelatəmələgətirici sorbentlər iki əsas birləşmə qrupuna aid edilir: birinci qrupa aid liqandlarda aminopolikarboksil qrupunun azotu bilavasitə aromatik sistemlə birləşmiş vəziyyətdə olur (fenilaminlərin törəmələri), ikinci qrupa aid liqandlarda isə aminopolikarboksil qrupları aromatik sistemlə hərəkətli halda metilen körpüçükləri ilə birləşir (benzilaminlərin törəmələri). Dowex M-4195-də azot bilavasitə piridin molekullarının tərkibinə daxil olduğundan göstərilən təsnifata onu aid etmək məqsədəuyğun olmazdı. Feniliminodisirkə və benziliminodisirkə turşularının kompleksəmələgətiricilik xassələrinin müqayisəli analizi göstərir ki, benziliminodisirkə turşusunun tərkibindəki metilen -CH₂- qruplarının mövcudluğu azotun bölünməmiş elektron cütünün qoşulma effektini azaldaraq azot atomunun əsaslılığının yüksəlməsinə kömək edir. Bu isə öz növbəsində kompleksin

davamlılığını artırır [72, 85, 98]. Bu onunla təsdiq olunur ki, feniliminodisirkə turşusunun bir sıra keçid metalları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin sabitlərinin qiymətləri ($\lg K_{CuL}=6,57$, $\lg K_{NiL}=3,53$, $\lg K_{CoL}=2,90$), benziliminodisirkə turşusunun uyğun komplekslərinin qiymətlərindən təqribən iki tərtib kiçikdir ($\lg K_{CuL}=10,3$, $\lg K_{NiL}=8,0$, $\lg K_{CoL}=7,0$). Diaion CR-11-də metilen körpücüyünün mövcudluğu azot atomunun əsaslığını artırmaqla onun sink və qurğuşun ionları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılığını da artırmış olur. Lakin qeyd edilmişdir ki, qurğuşunla kompleksin davamlılığı sinklə yaranan kompleksin davamlılığından xeyli yüksəkdir: $\lg K_{ZnL}=4,64$ və $\lg K_{PbL}=9,36$ [25]. Komplekslərin davamlılığı məsələsində əmələ gələn beş və ya altıüzvlü xelat tsikllərin yaranma ehtimallarını da nəzərə almamaq olmaz. Məlumdur ki, beşüzvlü xelat tsikllər altıüzvlülərlə müqayisədə daha davamsızdırlar [52, 85].

2.2. İminodisirkə və bis-pikolilamin funksional qruplu Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin turşu-əsas xassələri

İminodisirkə və vinilpiridin funksional qruplu sorbentlərin turşu-əsas xassələrinə həsr olunmuş xeyli sayda material dərc olunmasına baxmayaraq, bu ionitlərin turşu-əsas dissosiasiya sabitlərinin təyin edilməsi probleminə sonadək aydınlıq gətirilməmişdir. Bəzən alınan nəticələrin izahında rast gələn diametral fərqli mövqeləri sadəcə başa düşmək belə çox çətindir. Əvvəldə də qeyd etdiyimiz kimi, polimer matrisaya kovalent rabitə ilə birləşmiş ionogen (xelat) qruplar polielektrolitlər olmaqla, onların pK_a -sı sabit kəmiyyət olmayıb, ionlaşma sabiti α -nın artması ilə onun da qiyməti yüksəlir. Bu kəmiyyət eləcə də fon elektroli- tinin qatılığından asılı olur. pK_a -nın ionlaşma dərəcəsi ilə belə asılılığı onunla izah edilir ki, α -nın yüksəlməsi ilə ionitin səthin- də mənfi yükün toplaşması baş verir və onun şişməsinin xarak- teri dəyişir. Bu isə qalan turşu və ya əsas qruplarının neytral-

laşmasını çətinləşdirir. Bu səbəbdən də, potensiometrik titrləmədən təyin edilən bütün sabitlər şərti qəbul edilir. Digər tərəfdən polimer zəncirinin funksional qruplarla dolma sıxlığının (ionitlərin tutumları da əsasən belə qrupların miqdarı ilə xarakterizə olunur) hesablama formulunun seçilməsində ciddi əhəmiyyəti olduğu gerçəkliyini də unutmaq olmaz. Ona görə də hər bir sorbent növü üçün seçilən hesablama üsulunun əvvəlcədən diqqətlə nəzərdən keçirilməsinin böyük önəmi olduğu faktı danılmazdır.

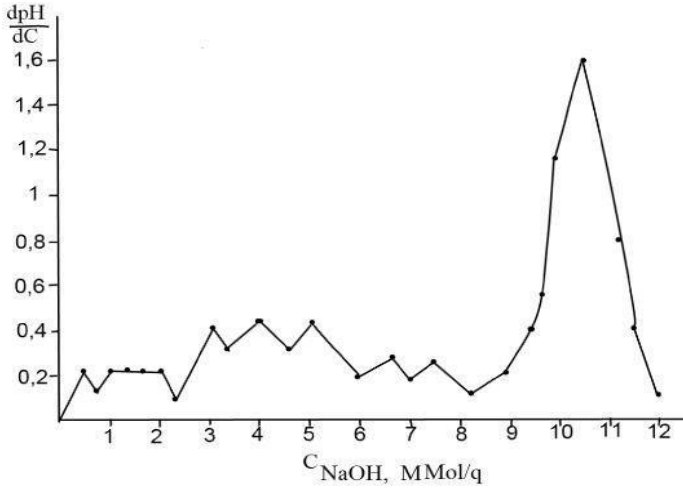
Araşdırdığımız ionitlərin turşu-əsas xassələrini öyrənmək və funksional qruplarının qatılığını (miqdarını) təyin etmək üçün hər iki sorbent əvvəlcədən aşağımolekullu üzvi birləşmələrin qarışıqlarından və qeyri-üzvi ionlardan təmizlənməsi üçün turşu (Diaion CR-11) və əsas (Dowex M-4195) formasına keçirilmişlər. Qəbul edilmiş ümumi metodikadan istifadə olunmuş [82], Na-formada buraxılan Diaion CR-11-i H^+ formaya keçirmək üçün ionit ardıcıl olaraq 1N NaOH-la, sonra isə distillə suyu ilə neytral reaksiyaya qədər (universal indikatorla yoxlamaqla), bundan sonra 1mol/l qatılıqlı kimyəvi təmiz kvalifikasiyalı xlorid turşusu ilə və xlorid ionu itənədək distillə suyu ilə yuyulmuşdur (Cl^- ionunun olmaması $AgNO_3$ -la yoxlanılır). Dowex M-4195 sənayedə sulfat formada buraxıldığından onu hidrosil formaya keçirmək üçün 1 M qatılıqlı xlorid turşusu, distillə suyu, sonra isə 1mol/l qatılıqlı NaOH məhlulu ilə işlənmiş, süzüntü neytral reaksiya alınanadək distillə suyu ilə yuyulmuşdur. Hər iki sorbent otaq şəraitində havada-quru vəziyyəti alınanadək qurudulduqdan sonra potensiometrik titrləmə təcrübələrinə cəlb edilmişlər.

Hər iki sorbentin turşu-əsas xassələri dəqiq çəkilmiş ayrı-ayrı nümunələr metodu ilə sorbent-məhlul qarışığını daim qarışdırmaqla öyrənilmişdir. 0,063 sm diametrli ionit nümunələrindən istifadə olunmuşdur. Sorbent-titrant məhlulu sistemində tarazlıq anı 5 dəqiqə ərzində pH-ın 0,05 qədər dəyişilmədiyi vəziyyət götürülmüşdür. Tarazlığın yaranma

müddəti titrantın hər porsiyası əlavə edildikdən sonra təxminən 30-35 dəqiqə olmuşdur. Titrlemə müddəti 6-8 saat ərzində başa çatır. Ədəbiyyatda birbaşa titrləmə metodu barədə məlumat verilsə də, bu metod bir sıra cəhətlərinə görə əlverişli hesab edilə bilməz. Birincisi, bu metodla tarazlığın yaranması xeyli gec – 10-12 saat ərzində başa çatır. Bu metodda titrantın hər porsiyası əlavə edildikdən sonra tarazlığın yaranmasına 2-5 saat vaxt tələb olunduğundan, eksperimentlər bir neçə gündən bir neçə həftəyə qədər uzana bilər. Sorbentlə təmasda olan məhlulların müəyyən zaman fasilələri aralığında əlavə olunan titrantın qatılığından asılı tarazlıq məhlulunun pH-ı arasında $\text{pH-C}_{\text{NaOH}}$, mmol/l koordinatlarında qrafik qurulur. Əgər zamanla məhlulların pH-ı dəyişmirsə, hesab olunur ki, tarazlıq yaranmışdır.

Diaion CR-11 poliamfolit olduğundan titrləmə əyrisində bu özünü sınıqlar şəklində göstərir. Dowex M-4195-də isə ancaq OH-qruplar titrləndiyindən aydın ifadə olunmuş sınıqlar müşahidə olunmur. Diaion CR-11-in titrləmə əyrisində ekvivalent nöqtənin yaxınlığında bir sıçrayış müşahidə olunur. İminodisirkə qrupunun azot atomu və matrisanın benzol halqası arasında metilen körpüsünün mövcudluğu azot atomunun əsaslılığının yüksəlməsinə səbəb olduğundan, titrləmə əyrisində də bu hal özünü göstərir. Dowex M-4195-in titrlənmə əyrisində başlanğıc sahə sanki görünür. Ola bilsin bu onunla əlaqədardır ki, azot atomlarının bir hissəsi hidrosil formaya keçməyib sulfat formasında qalır. Dowex M-4195-in potensiometrik titrlənməsinin differensial əyrisində əvvəlcə xlorid turşusunun artığının, sonra isə protonlaşmış azotların titrlənməsi baş verir (Şək. 2.2.1.). Öyrənilən ionların titrlənməsinin başlanğıc pH-ı onların analoqlarının pH-larından yüksək olur və pH-ın 4-7 intervalında yerləşir. Sorbentlərin titrləmə əyrilərinin sınıq görüntüsü (belə görüntü ancaq differensial əyrilərdə aydın görünür), eləcə də yuxarıda qeyd etdiyimiz aminopolikarboksil qruplu poliamfolitlər üçün xarakterikdir. Buraya Dowex A-1,

Chelex 100, Amberlite İRC-718, Amberlite İRC-748 və digərlərini göstərmək olar (şəkil 2.2.1.).



Şəkil 2.2.1. Dowex M-4195 ionitinin differensial potensiomtrik titrləmə əyrisinin qrafik təsviri

[95]-in müəllifləri strukturu Diaion CR-11-ə oxşar KT-2(PK-1) və KT-4(PK-2) polikompleksonlarının potensiomtrik titrləmə əyrilərini analiz etmişlər. Diaion CR-11-dən fərqli olaraq bu polikompleksonların potensiomtrik titrləmə əyrilərinin qələvi oblastdakı görüntüləri birinci və ikinci mərhələdə böyük pH fərqi ilə ikiəsaslı turşu kimi xarakterizə olunur. KT-2(PK-1) kompleksunun iminodisirkə qrupunun bir protonunun qopması pH-ın 3,7-6,0 intervalında, ikincininin qopması isə pH-ın 10-12 intervalında baş verir. KT-4 (PK-2) polikompleksonunun iminodipropion qrupunun birinci protonu pH=6,5-7,2, ikinci protonun qopması isə pH=10-11,5 intervalında baş verir. Bu zaman potensiomtrik titrləmə əyrilərinin xarakteri onu göstərir ki, KT-2(PK-1) və KT-4(PK-2) polikompleksonlarının turşu funksiyaları əsasi funksiyalarla müqayisədə daha aydın ifadə olunur. PK-1-in turşu ilə titrləmə

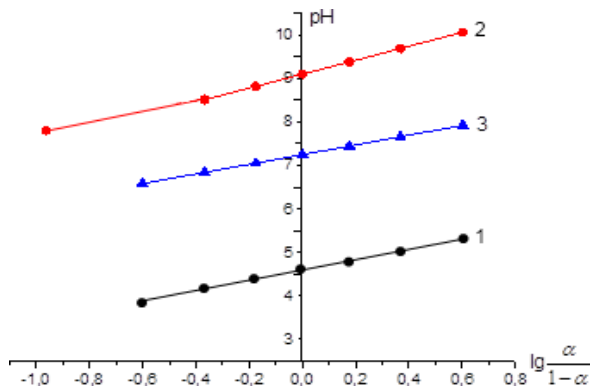
əyrisinin kəskin aşağıya doğru enişi onun azot atomlarının zəif əsaslılığı ilə izah olunur.

Karboksietilləşdirilmiş CE-PAS aminopolistiroulun funksional qruplarının ionlaşma sabiti və tənliyə daxil olan n parametrinin qiymətləri hesablanmış [72] və $pK_a=7,48\pm 0,02$ və $n=2,50\pm 0,06$ kəmiyyətləri müəyyən edilmişdir. n -in qiyməti nisbətən böyük olsa da, anionitlər üçün belə qiymətlər ədəbiyyatda rast gələn qiymətlərlə müəyyən kənarçıxmalarla uzlaşır. Müxtəlif müəlliflər tərəfindən hətta eyni ionit titrəndikdə belə tamamilə üst-üstə düşən qiymətlərin alınması müşahidə olunmur.

Polielektrolitlərin dissosiasiya sabitlərinin hesablanması ilə bağlı müxtəlif yanaşmalar olmasına baxmayaraq (bunlar haqqında ədəbiyyat icmalında yetərincə məlumat verilib), tədqiqatçıların böyük əksəriyyəti aminopolikarbon və vinilpiridin funksional qruplu polielektrolitlərin ionlaşma sabitlərini hesablamaq üçün Henderson-Hasselbaxın modifikasiya olunmuş tənliyindən istifadə etmişlər. İonlaşma sabitlərinin hesablanması üçün məlum tənliyin daha rahat olmasından istifadə edərək Diaion CR-11 və Dowex M-4195-in dissosiasiya sabitlərini hesablamaq üçün biz də bu tənlikdən faydalanmağa üstünlük verdik.

Təcrübədən alınan qiymətlər əsasında məhlulların tarazlıq pH-larına uyğun α -nın uyğun qiymətləri hesablanmış və $pH - \lg(\alpha/1-\alpha)$ koordinatlarında qrafik qurulmuşdur. Təcrübə məlumatlarına əsasən α -nın 0,5 qiymətinə əsasən Henderson-Hasselbax tənliyindən hər iki ionitin pK_a kəmiyyətləri və n -in qiymətləri hesablanmışdır (şəkil 2.2.2.).

Dowex M-4195 və Diaion CR-11 ionitləri üçün potensiomətrik titrləmənin nəticələrinə görə $a=0,5$ olduqda uyğun olaraq $pK_a=7,55\pm 0,30$, $n=0,90$ və $pK_{a1}=4,7\pm 0,10$, $pK_{a2}=8,8\pm 0,2$, $n=1,15$ qiymətləri alınmışdır. Diaion CR-11-in funksional qrupu iminodisirkə turşusunun özünün $CH_3-N(CH_2COOH)_2$ ionlaşma sabitləri $pK_{a1}=2,54$, $pK_{a2}=8,90$ olmasına baxmayaraq, qiymətlər arasında yaranan fərq, təbii ki,



Şəkil 2.2.2. Diaion CR-11 (1,2) və Dowex M-4195 (3) ionitlərinin potensiomətrik titrləmə nəticələrinin pH- $\lg(a/1-a)$ koordinatlarında ifadəsi

benzil radikalının və matrisa makromolekulunun təsiri ilə izah olunmalıdır. İonitlərin funksional qruplarının ionlaşma sabitləri ilə onların analoqlarının ionlaşma sabitləri arasında yaranan fərq təbii ki, polimer matrisanın mövcudluğu ilə izah edilə bilər. Dowex M-4195 ionitinin OH-formasının 0,1N HCl ilə potensiomətrik titrləmə əyrisində kəskin aşağıya doğru eniş bis-pikolil qrup azotlarının zəif əsaslılıqlarının səbəbi kimi izah olunmalıdır. Aldığımız bu nəticələr tərkibində birli, ikili və üçlü azot saxlayan zəif əsasi xassəli anionitlər üçün xarakterikdir [56]. Belə ki, sonuncuların ionlaşma sabitləri 6-9 intervalında dəyişir. Dowex M-4195 anionitinin ionlaşma sabitinin qiymətlərinə gəlincə, təmiz piridin 25⁰C-də suda ionlaşma sabiti $pK_a=5,20$, sadə alkilpiridinlərin ionlaşma sabitlərinin qiymətləri isə $pK_a=5,5-7,5$ aralığında dəyişir [76]. Göründüyü kimi, arada ciddi fərq müşahidə olunmur. Qeyd etdiyimiz kimi, ionitlərin polimer təbiəti, ionitin tərkibində digər kimyəvi fəal qrupların mövcudluğu onların turşu-əsas sabitlərinin qiymətlərində də özünü göstərir. Səthlərinin qeyri-bircinsliliyi və belə bir sıra digər amillər ionitlərin turşu-əsas xassələrinə və funk-

sional qrupların dissosiasiya sabitlərinin qiymətlərinə ciddi təsir göstərir. Parametrlərin polimerin funksional quruluşlarının elektrostatik qarşılıqlı təsirləri ilə əlaqəli olduğu qəbul edildiyindən [20], bu qrupların miqdarı nə qədər çox olarsa, buna paralel olaraq n -in qiymətinin də böyük olacağı güman edilir. Digər tərəfdən başqa müəlliflərə görə, n parametri sistemin (polimerin) səthinin “ideal” vəziyyətdən nə qədər uzaq olduğunun göstəricisidir. $n=1$ “ideal” vəziyyətə, $n>1$ isə “qeyri ideal” vəziyyətə uyğun gəlir. n -in zəif dissosiasiya edən sorbentlər üçün vahiddən fərqli qiymətlər alması ancaq yüksək qiymətlər alması halında mövcuddur. Bu isə neytrallaşma dərəcəsinin yüksəlməsi ilə tarazlıq əmsalının qiymətinin azalmasına uyğun gəlir. Ümumiyyətlə, bu hadisənin bundan ciddi və əhatəli izahı hələlik ədəbiyyatda rast gəlmir. n üçün aldığımız qiymətlər ədəbiyyat qiymətləri ilə uzlaşmaqla yanaşı, öyrəndiyimiz ionitlərin səthləri haqqında da dürüst informasiya almağa imkan verir. Sonradan göstərəcəyimiz kimi araşdırdığımız ionların hər iki sorbentlə sorbsiya izotermlərinin Lenqmyür tənliyinə tabe olması və çox kiçik xəta dəhlizi ilə bütöv izotermlərin məlum tənliklə yazıla bilməsi dediklərimizi təsdiq edir. Bu məsələ ilə bağlı çoxlu sayda araşdırmalar göstərir ki, n sabit kəmiyyət olmayıb, əhəmiyyətli dərəcədə eksperimentin aparılma şəraitindən, ionitin özünün təbiətindən, onun tikilmə səviyyəsindən və fiziki agentin miqdarından, sorbentlərin polifunksionallığından, başqa sözlə, kimyəvi qeyri-bircinslilik dərəcəsindən asılıdır. Məsələn, N.N.Matorina həmkarları ilə birgə [60-64] apardığı araşdırmalarla kimyəvi tərkibinə görə xeyli dərəcədə qeyri bircinsli ANKB-10 ioniti üçün n -in xeyli böyük qiymətini müəyyən etmişdir. Bunun səbəbi isə ionitdə oksidləşməmiş və ya tamamilə oksidləşməmiş dietanolamin və karboksil qrupların, eyni zamanda müxtəlif qarışıqların olması ilə əsaslandırılmışdır.

V.S.Soldatov [92, 188-189] və M.Qrot [140] həmkarları ilə birlikdə tikilmiş polielektrolitlər üçün xətti polimerlərdə n -in qiymətinin 2-dən az olmasına baxmayaraq, n üçün 2-dən

yüksək qiymət almışlar. Bu zaman tikilmə dərəcəsi yüksəldikcə n əvvəlcə artıb maksimal qiymətinə 2-yə çatdıqdan sonra, daha yüksək tikilmə dərəcələrində azalmağa başlayır. N.N.Basarqin [8], Y.Mouqinot [163] və V.S.Soldatov [188] bu hadisəni onunla izah edirlər ki, ionlaşma dərəcəsinin dəyişməsi ilə tikilmiş polimer burulmuş konformasiyada gərilmiş formaya keçə bilər. İonlaşma dərəcəsinin yüksəlməsi ilə polimer strukturu daxilində elektrostatik qarşılıqlı təsirin böyüməsi öz növbəsində polimerin burulmuş konformasiyasının dəyişməsini azalda bilər.

Hazırda müxtəlif metodlarla xlormetilləşdirilmiş polistirol əsasında iminodisirkə funksional qruplu çoxlu sayda amfoter ionitlər (poliamfolitlər) sintez edilmiş [72, 85, 101, 124, 127, 132, 157], onların turşu-əsas sabitləri təyin edilmiş, əsas fiziki-kimyəvi parametrləri müəyyənləşdirilmiş, yüksək tutumu, konkret iona qarşı seçiciliyi və kinetik göstəriciləri ilə fərqlənənlər elm və texnikanın müxtəlif sahələrində uğurla istifadə edirlər. Əksər hallarda bu poliamfolitlər iminodisirkə qrupları ilə yanaşı, sintez metodu və şəraitindən asılı olaraq tərkiblərində digər kimyəvi fəal funksional qruplar və digər fəal olmayan bloklar da saxlayırlar. Təbii ki, belə qrupların varlığı poliamfolitlərin turşu-əsas xassələrində, xüsusilə də sorbsiya qabiliyyətlərində öz təsirini hökmən göstərir. İminodisirkə funksional qruplu poliamfolitlərin kimyəvi qeyri-bircinslilik səviyyələrinin onların xassələrinə təsiri Amberlite İRC-748 və Diaion CR-11 ionitlərinin nümunəsində nəzərdən keçirilmiş, potensiometrik titrləmənin nəticələrinə əsasən bu ionitləri xarakterizə edən vacib parametrlər hesablanmışdır.

Hər iki ionit iminodisirkə funksional qruplu olduqlarından [132], bu poliamfolitlərin tərkibindəki karboksil və amin qruplarının miqdarı və onların dissosiasiya sabitləri potensiometrik titrləmə metodu ilə təyin edilmişdir. Bu qruplar: $R-CH_2-N(CH_2-COONa)_2$ kimi təsəvvür edilir. Matrisalarına gəldikdə, Diaion CR-11 yüksək məsaməli, Amberlite İRC-748 isə makrotorşəkillidir. Eyni zamanda Na^+ və H^+ ionlarının

udulması da öyrənilmişdir. Bu isə öz növbəsində turşu və əsas qruplarını ayrı-ayrılıqda təyin etməyə imkan verir. Metodika özünəməxsusluğu ilə fərqləndiyindən onu incəliyi ilə təsvir etməyi lazım bilirik. İonitlərin potensiometrlik titirlənməsi ayrı-ayrı nümunələr metodu ilə aparılmış, ionitlərin başlanğıc Na-formaları 2N xlorid turşusu ilə işlənmiş, sonra distillə suyu ilə pH=3,0-ədək yuyulmuşdur. Hazırlanmış sorbent nümunələri havada quru vəziyyətinə gətirildikdən sonra 0,1 M sabit ion güclü qələvi məhlulu ilə titirlənmişdir. Təcrübələr paralel olaraq 2 M sabit ion gücü şəraiti yaratmaqla müxtəlif qatılıqlı xlorid turşusu məhlulları ilə də aparılmışdır. Sabit ion gücü başlanğıc məhlula müxtəlif qatılıqlı NaCl məhlulu əlavə etməklə yaradılmışdır. Qələvi ilə titirləmə zamanı kolbaya müxtəlif nisbətdə 40 ml NaOH və NaCl (HCl və NaCl) və 0,4 q sorbent tökülmüşdür. Əlavə edilən NaOH-ın miqdarı 0,5-12,5 mq-ekv/q aralığında dəyişdirilmişdir. İonit-məhlul qarışığı bir həftə saxlanmış, tarazlığın yaranmasına OR-204/1 markalı potensiometr-pH-metrdə 0,01 pH dəqiqliyi ilə nəzarət edilmişdir. pH-ı ölçməklə yanaşı, potensiometrlik titirləmə əyrisinin hər nöqtəsində Na-un miqdarı iCE 3500 AA markalı ikiqat atomlaşdırıcı atom-absorbsion spektrometrində ölçməklə yoxlanmışdır. Kənar məhlulda H⁺ və Na⁺ ionlarının qatılığının dəyişməsinin eyni zamanda qeyd edilməsi ionitlərin tərkibindəki turşu və əsas qruplarını və onların dissosiasiya sabitlərini ayrı-ayrılıqda təyin etməyə imkan verir. Potensiometrlik titrləmənin hər nöqtəsində titrlənən karboksil qruplarının miqdarı udulan Na⁺-ionunun miqdarına görə təyin edilmişdir. Bu zaman titrlənən əsasi qrupların miqdarı isə udulan qələvi və Na⁺ ionlarının fərqiə əsasən müəyyən edilmişdir. Bu metod orijinallığı və dəqiqliyi ilə tədqiqatçıların diqqətini çəkməklə, hazırda elmi işlərdə geniş istifadə olunur [18, 54, 62-63, 70].

Potensiometrlik titrləmə və Na⁺ ionunun sorbsiya əyriləri şəkil 2.2.3.-də göstərilmişdir. pK_a-nın qiymətləri poliamfolitlərlə 2M sabit ion güclü HCl-NaCl məhlullarında H⁺ ionlarının

udulması ilə bağlı alınan məlumatlar əsasında hesablanmışdır. İonitlərdə aminqruplarının toplam qatılığı (miqdarı) element analizindən azotun qiymətinə əsasən tapılmışdır. Karboksil qruplarının dissosiasiya sabitlərinin hesablanması zamanı potensiometrlik titrləmə əyrisinin hər nöqtəsində titrlənən karboksil qruplarının miqdarı udulan Na^+ ionunun qatılığına bərabər götürülmüşdür.

Karboksil qruplarının toplam qatılığı (Q_t) və onların konkret dissosiasiya dərəcəli qatılıqları (Q_1, Q_2) Na^+ ionun sorbsiya izotermindən təyin olunmuşdur. Hər iki ionitin disso-

siasiya sabitləri $\text{pK}_a = \text{pH} - m \cdot \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ tənliyindən hesablan-

mışdır. Bu tənlikdə $\alpha = q_{\text{Na}}/Q_i$; Q_i - konkret an üçün dissosiasiya dərəcəli karboksil qrupların qatılığı, q_{Na} ionit fazasında Na^+ -un miqdarını göstərir. Öyrəndiyimiz ionitlərin tərkibindəki karboksil və aminqruplarının qatılıqları, onların dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri cədvəldə verilmişdir. Cədvəl 2.2.1-də, eləcə də, karboksil və aminqruplarının bir-birinə nisbətləri də göstərilmişdir. Bu kəmiyyət iminodisirkə funksional qruplu poliamfolitlərin kimyəvi bircinslilik dərəcəsini xarakterizə edir. Bu məlumatların analizi göstərir ki, Amberlite İRC-748 Diaion CR-11 ilə müqayisədə kimyəvi baxımdan daha bircinslidir. Amberlite İRC-748 ioniti üçün karboksil qrupların qatılığının ionitdəki azot atomlarının toplam miqdarına nisbəti 1,75-dir. Bu kəmiyyət Diaion CR 11-də 1,25 aralığında dəyişir. Sorbsiya izotermələrindən də göründüyü kimi, Amberlite İRC-748-də müxtəlif dissosiasiya dərəcəli karboksil qruplarının miqdarı təxminən bir-birinə bərabər olmaqla, iminodisirkə karboksil qruplarının qatılığının (Q_2) poliamfolitin toplam karboksil qruplarının miqdarına nisbəti (Q_s) vahidə yaxındır. Q_s/Q_N nisbətinin 2-dən müəyyən qədər kənara çıxması, fikrimizcə, polimerin sintezi zamanı onun tərkibində az da olsa efir qruplaşmasının qalması ilə bağlıdır. Belə qruplaşmalar kimyəvi fəal olmadıqlarından, poliamfolitlərin sorbsiya xassələrinə

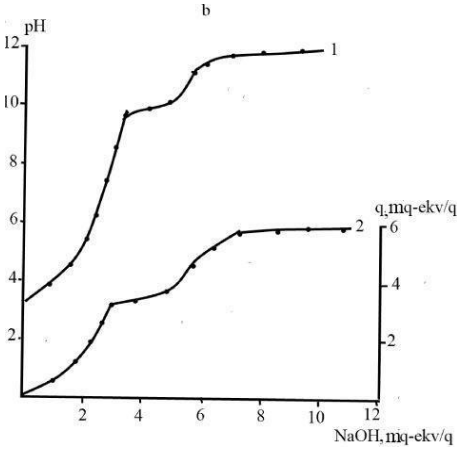
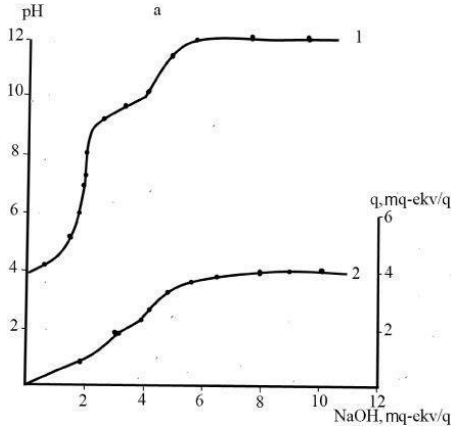
əhəmiyyətli təsir göstərmək gücündə deyillər.

pK_a üçün cədvəldə verilən qiymətlər m -in müxtəlif qiymətləri üçün hesablandığından orta kəmiyyət kimi qəbul edilməlidir. m -in bu şəkildə hesablanmış qiymətlərini dissosiasiya sabitləri üçün alınmış qiymətlərlə müqayisə etdikdə müəyyən çətinliklər yaranır. Belə ki, Diaion CR-11 üçün hesablanan pK_a kəmiyyəti və Q_s/Q_N nisbətinin müqayisəsinə görə hesab etmək olar ki, bu poliamfolit nisbətən qeyri-bircinsli dir. Bu ionitin potensiomətrik titrləmə məlumatlarına əsasən m -in maksimal qiymətləri alınmışdır. Bu ionitin kimyəvi bircinsli olmaması, fikrimizcə, ionitin polimer matrisasını formalaşdıran monomerlərin tam oksidləşməməsi və iminodirskə qruplaşması ilə yanaşı, monosirkə və ya digər karboksil qruplarının alınması ilə bağlı ola bilər. Bütün bunlar isə m -in yüksək qiymətlərlə xarakterizə olunmasına gətirib çıxara bilər (cədvəl 2.2.1; şəkil 2.2.3.).

Cədvəl 2.2.1.

Amberlite İRC-748 və Diaion CR-11 xelatəmələgətirici sorbentlərin karboksil və amin qruplarının miqdarı və funksional qruplarının dissosiasiya sabitləri

Q_{s1} mq- ekv/q	Q_2 , mq- ekv/ q	Q_s/Q_N	pK_{a1}	pK_{a2}	Q_{N1}	pK_{N1}	Q_{N2} mmol /q	pK_{N2}
Amberlite İRC-748								
4,40	4,40	1,75	$4,8 \pm 0,1$ $m=1$	$9,2 \pm 0,2$ $m=2,8$	0,4 0	$1,60 \pm 0,05$ $m=0,5$	2,90	$0,17 \pm 0,01$ $m=0,3$
Diaion CR-11								
2,40	1,61	1,25	$4,2 \pm 0,1$ $m=1,0$	$9,7 \pm 0,2$ $m=1,4$	0,7 9	$0,76 \pm 0,02$ $m=0,5$	0,79	$0,42 \pm 0,02$ $m=0,4$



Şək. 2.2.3. Amberlite İRC-748 (a) və Diaion CR-11 (b) poliamfolitlərinin potensiomətrik titrləmə (1) və bu ionitlərlə Na^+ -ionunun udulma əyriləri (2)

Birinci yaxınlaşmada bütün bu karboksil qruplarının dissosiasiyası iminodisirkə qruplarının birinci pillədə dissosiasiyası da daxil olmaqla m-in kifayət qədər böyük qiyməti ilə vahid orta pK kəmiyyəti ilə yazıla bilər. Bir sıra proseslərin ifadə edilməsi və yazılmasında belə yanaşma məqbul hesab

edilir [50, 139, 150]. Yaxın kəmiyyətlər iminodisirkə funksional qruplu xelatəmələgətirici Wofatite MC ioninin uyğun parametrlərinin təyinində də müşahidə olunmuşdur [195].

Kimyəvi qeyri-bircinslilik araşdırdığımız ionitlərin aminqruplarının əsaslığının təyinində də özünü doğruldur. Öyrəndiyimiz hər iki ionit üçün pK_N -in iki qiyməti alınmışdır. pK_{N1} və pK_{N2} , Q_{N1} və Q_{N2} üçün hesabladığımız və cədvəldə verdiyimiz qiymətlər də Amberlite İRC-748-də azotun miqdarının daha yüksək olduğunu göstərir. Bu tamamilə qanunauyğundur. Çünki Amberlite İRC-748-in toplam sorbsiya tutumu 4,4 mq-ekv/q, Diaion CR-11-in Ca^{2+} -ionuna görə tutumu isə 1,2 mq-ekv/q-a bərabərdir. Hər iki ionitin və bu qəbildən olan digər ionitlərin funksional qruplarının pK_1 və pK_2 kəmiyyətləri üçün alınan qiymətlər bu ionitlərin monomer analoqu Dowex A-1 üçün hesablanmış dissosiasiya sabitlərindən yüksəkdir [101]. Yaranan fərqi bir sıra səbəblərlə izah etməyə cəhd etsələr də, bütün bu yanaşmalarda aparıcı xətt təyinat metodundakı yanaşmalarla izah olunmalıdır.

2.3. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin xelatəmələgətirmə xassələri

Polimer sorbentlər özlərinin aşağımolekullu oxşarları ilə müqayisədə metal ionları ilə daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Belə ki, bu zaman yaranan polimer-metalkomplekslər (PMK) təkcə kovalent rabitələr və elektrostatik qüvvələr hesabına deyil, həm də hidrofob qarşılıqlı təsirlər hesabına stabilləşir. Buna görə də öyrənilən ionların effektiv qatılşdırılması və ayrılması şərtlərini işləyib hazırlamaq məqsədilə proseslərin tarazlıq şəraitinin, kinetikasının araşdırılması, alınan məlumatlar əsasında termodinamik parametrlərin hesablanması həm nəzəri, həm də ciddi praktik əhəmiyyətə malikdir.

Xelatəmələgətirici sorbentlərin seçicilik xüsusiyyətləri onların sorbent fazasında əmələ gətirdikləri komplekslərin

davamlılıqları arasında yaranan fərqdə özünü göstərir. Sorbentin funksional qrupları ilə metal ionlarının əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitləri kompleksəmələgəlmə prosesinin vacib göstəricisi olmaqla, ionitin seçiciliyi haqda ciddi nəticələr çıxarmağa imkan verir. Davamlılıq sabiti qiymətlərinin yaxın olduğu element ionları üçün onların qrup halında qatılaştırılması metodikasının işlənilib hazırlanması imkanları genişdir. Lakin təəssüf ki, ədəbiyyatda metal ionlarının xelatəmələgətirici sorbentlərin funksional qrupları ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitlərinin təyini (hesablanması) ilə bağlı araşdırmalar çox azdır. Fikrimizcə, bunun mühüm səbəblərindən biri kompleksin təbiəti haqda məlumatın yetərinə olmaması və hesablama prosedurları ilə bağlıdır. Yaranan kompleksin quruluşunun və təbiətinin dərk edilməsi, komplekslə yanaşı, alınan digər maddələrin quruluşu və təbiəti yaranan ən əsas əngəllərin başlıcası kimi qəbul edilir. Öyrənilən ionitlərin seçicilik qabiliyyətlərini araşdırmaq, eləcə də onları digər ionlardan seçici ayırmağın mümkünliyünü yoxlamaq məqsədi ilə ionitlərin ayrı-ayrı nümunələri potensiometrik titirləmə metodu ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının iştirakı ilə işlənmiş, əmələ gələn komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir. Davamlılıq sabitlərinin qiymətləri

$$K_{dav.} = [\overline{MeL_n}]/[Me][\overline{L}]^n \quad (2.3.1.)$$

tənliyindən istifadə etməklə və aşağıdakı ehtimallara söykənməklə hesablanmışdır:

1. Kompleksəmələgətirməyən komponentlərin məhlulda və ionit fazasında qatılıqları bərabərdir;
2. İonit homogen faza kimi qəbul edilməklə, proseslərin tarazlığı qatılıq formasında kütlələrin təsiri qanunu ilə yazılır;
3. İonitin funksional qrupları eynicinslidir və eyni dissosiasiya sabiti ilə xarakterizə olunurlar;
4. Funksional qrupların dissosiasiya sabitləri metal ionları

ilə dolma dərəcəsiindən və onların bütün intervalda protonlaşmasından asılı olmayaraq dəyişmir.

Yuxarıda göstərilən ehtimalların hər birini müəyyən düzəlişlərlə qəbul etmək olar. Hesablamalarda aldığımız davamlılıq sabiti kəmiyyətləri təqribi kimi qəbul edilməlidir. Çünki heterogen sorbent fazasında kompleksəmələgəlmə prosesinə təsir edən bütün amilləri nəzərə almaq heç cür mümkün deyil. Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə sink və qurğuşun ionlarının əmələ gətirdikləri komplekslərin davamlılıq sabitləri sabit kəmiyyətlər olmayıb, mühitin turşuluğundan asılı olaraq dəyişilir. Fikrimizcə, bu tamamilə təbii qəbul edilməlidir. Çünki hesablama tənliyinə daxil olan kəmiyyətlər müxtəlif turşuluqlarda fərqli qiymətlərlə xarakterizə olunurlar. Alınan məlumatlar cədvəlləşdirilmiş və aşağıda göstərilir (cədvəl 2.3.1 və cədvəl 2.3.2.).

Cədvəl 2.3.1.

Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının Diaion CR-11 ioniti ilə əmələ gətirdikləri komplekslərin mühitin turşuluğundan asılı davamlılıq sabitinin qiymətləri ($\mu=0,8$)

Zn(II)		Pb(II)	
pH	lgK _{dav}	pH	lgK _{dav}
4,55	6,05	4,10	6,60
5,15	6,45	4,50	6,79
5,70	6,70	5,00	6,55
6,35	6,75	5,40	6,45
6,50	6,70	6,10	6,25
6,80	6,85	6,40	6,10
6,90	7,15	7,10	5,80
7,20	7,25	8,85	4,25
7,65	7,10	9,10	4,70
7,80	7,30	9,20	5,45

Cədvəl 2.3.2.

Mühitin turşuluğundan asılı Zn^{2+} və Pb^{2+} - ionlarının Dowex M-4195 ioniti ilə əmələ gətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitlərinin qiymətləri ($\mu=0,8$)

Zn^{2+}		Pb^{2+}	
pH	lgK_{dav}	pH	lgK_{dav}
3,75	5,57	3,85	8,00
4,30	5,80	4,75	8,15
4,85	5,96	5,15	7,90
4,95	5,60	5,66	7,70
5,15	6,10	6,20	7,10
5,60	6,00	6,45	7,18
6,25	5,69	6,40	7,34
6,65	6,05	7,10	6,95
6,85	6,45	8,80	5,80
7,10	7,30	9,60	6,50

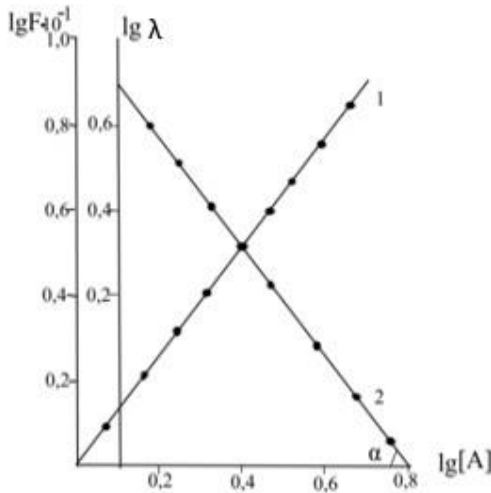
Cədvəllərdən görüldüyü kimi, Diaion CR-11 ilə davamlılıq sabitlərinin maksimal qiymətləri Zn^{2+} ionu üçün pH-in 6,5-7,8, Pb^{2+} ionları üçün isə 4,1-6,1 qiymətlərində, Dowex M-4195 ioniti üçün isə Zn^{2+} -lə sorbsiya zamanı pH=5,15-7,1, Pb^{2+} -la isə pH=3,85-6,4 aralığında müşahidə olunur. Bu kəmiyyətlər isə məhz həmin turşuluq oblastlarında göstərilən ionların daha üstün sorbsiya olunduqlarını göstərir. Eyni zamanda göstərilən oblastlarda daha davamlı komplekslərin yaranmasını da söyləmək mümkündür. Bu fakt həm də həmin turşuluq həddində öyrənilən ionlara qarşı ionitlərin seçiciliyi kimi də başa düşülə bilər.

Komplekslərin tərkiblərinin müəyyən edilməsində n

parametrinin təyin edilməsinin xüsusi önəmi olduğundan, bu kəmiyyət- \bar{n} -əmələgəlmə funksiyası (optimal turşuluqda maksimal kompleksəmələgəlmə prosesində $\bar{n} = N$ olduğundan, əmələgəlmə funksiyası özünəməxsus koordinsiya ədədi kimi qəbul edilir), F-kompleksyaratmaq imkanı kimi başa düşülür. \bar{n} və F-i hesablamaq üçün potensiometrlik titrləmənin nəticələrindən və udulan ionların ionit fazasından desorbsiya məlumatlarından istifadə edilmişdir:

$$\bar{n} = C_a - [A]/C_{Me}; \quad F = C_{t,Me}/C_{0,Me} \quad (2.3.2.)$$

C_{Me} -metal kompleksəmələgətiricinin ümumi qatılığını göstərir. $\lg F - \lg[A]$ qrafikində düz xəttin absis oxuna əyilmə bucağının tangensi \bar{n} -in qiymətini verir. \bar{n} -in qiymətini yoxlamaq üçün $\lg F - \lg[A]$ koordinatlarında daha bir qrafik qurulmuş və alınan qiymətlə \bar{n} -in $\lg \lambda - \lg[A]$ qrafikindən alınan qiymət müqayisə edilmişdir (şəkil 2.3.1.).



Şəkil 2.3.1. Diaion CR-11 ilə Zn^{2+} -ionunun sorbsiyası zamanı $\lg F(1)$ və $\lg \lambda$ -nın (2) $\lg[A]$ -dan asılılıq qrafikləri

Qeyd etmək lazımdır ki, digər hallarda da oxşar asılılıq alınmışdır.

a – ionların sorbent və məhlul fazasında paylanma sabitini göstərir.

$$a = \frac{[\text{Me}]_{\text{komp.}}}{[\text{Me}]_{\text{tar.}} + [\text{Me}]_{\text{fiz.sorb.}} + [\text{Me}]_{\text{çöküntü}}} \quad (2.3.3.)$$

Bu halda da $t\bar{g}\alpha = \bar{n}$. 5-10% -lik xəta ilə bütün hallarda \bar{n} - in 1-ə bərabər olduğu, başqa sözlə, 1:1 nisbətində metal ionlarının liqandlarla koordinasiya etdiyi müəyyənləşdirilmişdir. Öyrənilən ionlarla təmasdan sonra çəkilmiş potensio-metrik titrləmə əyriələrində ekvivalent nöqtə ionitin dəyişmə tutumuna cavab verir. Təbii ki, bu halda funksional qrupların bir hissəsi metal ionları ilə koordinasiya rabitə ilə birləşirlər. Kompleksmələgəlmə hesabına ionitlərin Na^+ -a görə tutumları qismən azalır. $C_a - [A]$ fərqi kompleksə keçən funksional qrupların miqdarını göstərir. Göstərilən yanaşmalardan istifadə etməklə, kompleksmələgəlmə ilə bağlı konkret nəticələrin alınması mühakimələrin doğruluğunu təsdiq edir.

İonitlərlə metal ionlarının əmələ gətirdikləri komplekslərlə bağlı ədəbiyyatda çox olmasa da, müəyyən məlumatlara rast gəlmək mümkündür [25, 61, 95, 172, 173]. Bütün bu materiallarda polimer matrisanın roluna xüsusi önəm verilir. Xelat-əmələgətirici sorbentlər polielektrolitlər olduqlarından onların funksional qrupları dissosiasiya etməmiş vəziyyətdə tamamilə ionlaşmış halda ola bilər. Bundan başqa, polimer sorbentlərin spesifikasiyası kompleksmələgəlmə zamanı böyük energetik sərfə də əlaqədardır. Bunun səbəbi isə məhlulda olan monomer liqandlarla müqayisədə onların funksional qruplarına metal ionlarının nisbətən çətin nüfuz etməsi ilə bağlıdır. Həm də alınan davamlılıq sabitləri təxmini kəmiyyətlərdir. Çünki heterogen mühitdə kompleksmələgəlməyə təsir edən bütün amilləri nəzərə almaq mümkün olmadığından, ancaq poliliqandlarla kompleksmələgəlmə prosesinə keyfiyyət baxımından real qiymət verilir.

2.4. Araşdırılan ionitlərin strukturunun və onlarla Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiya mexanizminin İQ-spektroskopiya metodu ilə öyrənilməsi

Dowex M-4195 və Diaion CR-11 ionitlərinin İQ-spektrləri çəkilməmiş, aydın ifadə olunan udulma zolaqlarına əsasən ionitlərin karkasını təşkil edən matrisanın strukturu, funksional qrupların mövcudluğu və digər fraqmentlər haqda mühakimə yürüdülmüşdür. İonitlərin Pb^{2+} ionu ilə qarşılıqlı təsirdən İQ-spektrlərdəki dəyişikliklərə əsasən sorbsiyanın mexanizminə aydınlıq gətirilmişdir. Hər iki ionitlə eyni qaydada 1,00 qram nümunə aqat həvəngdəstədə döyülərək toz halına salınmış, nümunələr KBr-lə preslənərək həb formasında hazırlanmış, Nicolet İS-10 markalı İQ-spektrometrdə $400-4000\text{ sm}^{-1}$ oblastda nümunələrin spektrləri çəkilməmişdir. Spektrlərdə son dərəcə aydın ifadə olunan udulma zolaqlarına əsasən ionitlərin strukturları haqda mühakimə yürüdülmüşdür.

Dowex M-4195 bis-pikolilamin $C_5H_4N-CH_2-NH-CH_2-NC_5H_4$ funksional qruplu sulfat-formasında buraxılan, misə görə toplam tutumu 35 q/l makroməsəməli Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ionlarını müxtəlif mürəkkəb obyektlərdən çıxarmağa qabil dağ- mädən və ümumi hidrometallurgiyada istifadə olunan ionitdir.

Dowex M-4195 ionitində $3420,57\text{ sm}^{-1}$ oblastına uyğun udulma zolağı su molekulundakı $-OH$ qruplarının valent rəqslərini, $3022,54\text{ sm}^{-1}$ -də aydın udulma zolağı piridin və benzol halqalarının $=C-H$ fraqmentlərinin valent rəqslərini, $2920,71\text{ sm}^{-1}$ -dəki udulma zolağı $-CH_2-$ qruplarının valent rəqslərini, $1623,86\text{ sm}^{-1}$ -ə uyğun zolaq piridin kationunun valent rəqslərini, $1593,37$ və $1510,64\text{ sm}^{-1}$ -də müşahidə olunan udulma zolaqları uyğun olaraq piridin və benzol halqalarının valent rəqslərini, $1437,57\text{ sm}^{-1}$ -dəki zolaq benzol halqasının valent rəqslərini və $-CH_2-$ qruplarının de-formasiya rəqslərini, $1112,80\text{ sm}^{-1}$ və $994,63\text{ sm}^{-1}$ -ə uyğun zolaqlar müstəvi üzərində benzol

halqasının (matrisa) deformasiya rəqslərini, 1043,83 sm^{-1} -dəki udulma zolağı müstəvi üzərində piridin halqasının C-H rabitələrinin deformasiya rəqslərini, 815,62 sm^{-1} -dəki udulma zolağı bir əvəzolunmuş benzol halqasının C-H fraqmentlərinin müstəvidən kənar deformasiya rəqslərini xarakterizə edir. 765,72 sm^{-1} -ə uyğun udulma zolağı da eynilə bir əvəzolunmuş benzol halqasının C-H fraqmentlərinin müstəvidən kənar deformasiya rəqslərinin göstəricisidir. 701,04 sm^{-1} oblastında yaranan udulma zolağı bir əvəzolunmuş benzol halqasının C-H rabitələrinin müstəvidən kənar deformasiya rəqslərini xarakterizə edir. 1043,83 sm^{-1} -dəki udulma zolağını piridin halqasının “nəfəs alan” rəqslərinə də aid etmək olar. 1300 sm^{-1} -də müşahidə olunan zəif udulma zolağı ancaq aromatik aminlər üçün xarakterik olduğundan C-N rəqslərini xarakterizə edir [1, 73, 84, 87, 89, 96, 98, 160, 198].

İkili azot 3400-3200 sm^{-1} udulma ilə xarakterizə olunduğundan 3420,57 sm^{-1} -dəki çox qüvvətli və 1623,86 sm^{-1} -dəki qüvvətli maksimumlar –OH və –NH-qruplarının birgə udulma zolaqları kimi qəbul edilməlidir.

Karboksil qruplu ionitlərin İQ-spektrlərində ən intensiv udulma zolağı dissosiasiya olunmamış –COOH qruplarının C=O fraqmentinin absorbsiya zolaqlarına aid olur. Aromatik radikalın mövcudluğu zamanı C=O rabitəsinin daha az tezlikli tərəfə – 1620-1650 sm^{-1} -ə qədər sürüşməsi müşahidə olunur; molekullararası hidrogen rabitələri yarandıqda sürüşmə bir az da güclənə bilər. Diaion CR-11-də C=O rabitəsi üçün maksimum udulma 1621,21 sm^{-1} -də intensiv udulma zolağı şəklində müşahidə olunur Karboksil-ionunun əmələ gəlməsi ilə COO⁻-COOH qruplarının dissosiasiyası zamanı iki ionlaşmış COO⁻ qrupları arasında rezonans effekti yaranması mümkün olduğundan, nəticədə C=O qruplarına aid 1700 sm^{-1} -ə aid udulma zolağı itir, onun yerində isə 1621,21 və 1511,38 sm^{-1} oblastında iki udulma zolağı yaranır. Bu zolaqlar simmetrik və asimmetrik R-COO⁻ rəqslərini xarakterizə edir. COO⁻

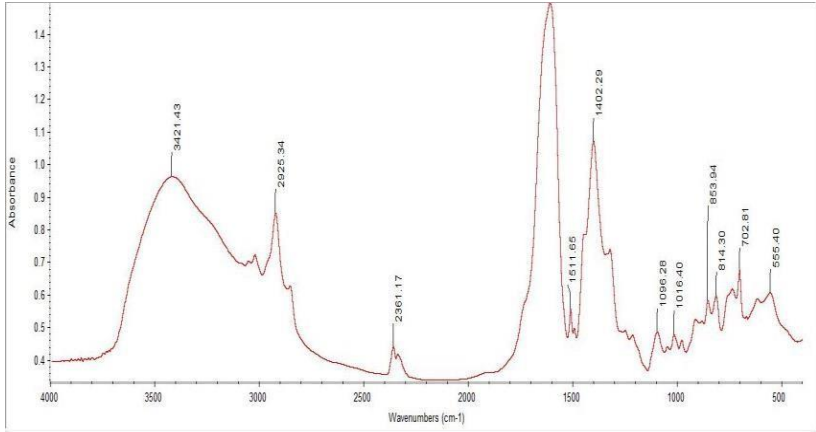
qruplarının simmetrik rəqslərinin intensiv udulma rəqsləri müşahidə edilmədiyindən (bu rəqslər bəzən 1395-1385 sm^{-1} oblastında C-CH₃ fraqmentlərinin daha qüvvətli deformasiya pikləri ilə pərdələnir. Diaion CR-11-də həmin udulma 1326,15 sm^{-1} -də müşahidə olunur. Spektrdəki 3423,72 sm^{-1} -dəki udulma zolağı karboksil qrupunun -OH fraqmentinin və su molekullarının valent rəqslərini, 2924,66 sm^{-1} -dəki udulma zolağı metil və metilen qruplarına aid C-H rabitələrinin valent rəqslərini, 1403,98 sm^{-1} -dəki udulma zolağı benzol halqasının C=C rabitələrinin valent və C-H rabitələrinin deformasiya rəqslərini, 1326,15 sm^{-1} -dəki udulma zolağı karboksil qruplarının C-O fraqmentlərinin valent və OH-dimerlərinin deformasiya rəqslərini, 1016,82 sm^{-1} -dəki udulma zolağı ikiəvəzolunmuş benzol halqasının C-H fraqmentlərinin müstəvi üzərində deformasiya rəqslərini, 817,48 və 703,12 sm^{-1} -dəki udulma zolaqarı isə iki əvəzolunmuş benzol halqasının C-H fraqmentlərinin müstəvidən kənar deformasiya və metilen qruplarının rəqqasvari rəqslərini xarakterizə edirlər.

Sorbsiya olunan ionla karboksil ionları arasında koordinasiya valent rabitələri yaranarkən spektrdə əsas dəyişikliklər karboksil-ionun valent rəqsləri oblastında müşahidə olunur. Diaion CR 11 ilə Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının sorbsiyasından sonra əks ionların əvəz olunması ilə xelat strukturlar yaranır. Bunun nəticəsində əks ionların təbiətindən asılı olaraq COO⁻ qruplarına xas 1604,75 sm^{-1} oblastında (Zn²⁺ ionu ilə sorbsiyadan sonra) çox intensiv və 1511,76 sm^{-1} -də zəif intensivliyə malik, Pb²⁺ ionu ilə sorbsiyadan sonra 1604,75 sm^{-1} -də isə qüvvətli sorbsiyanı xarakterizə edən intensiv udulma zolaqları müşahidə olunur.

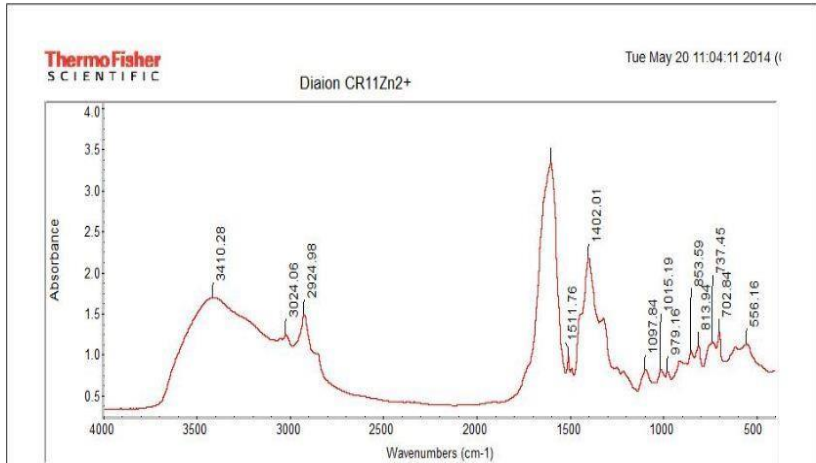
Pb²⁺ ionları ilə işlənmiş kationitlərin spektrlərində 500-850 sm^{-1} oblastlarda udulma zolaqlarının intensivliyinin yüksəlməsi müşahidə olunur. Karboksil qruplu Diaion CR-11 kationitində karboksil qruplarına aid zolaqların sürüşməsi və intensivliklərinin dəyişməsi həmin qruplarla Pb²⁺ ionları

arasındakı rabitənin təbiətindən irəli gəlir. İQ-oblastda metal ionlarının udulma spektrləri əsasən 200-400 sm^{-1} -də müşahidə olunduğundan aşağı oblastı qeyd etmək mümkün olmur. Ancaq İQ-spektrlərdə müşahidə olunan aydın fərqlər sorbsiyanın təbiətini hipotetik təsəvvürlər əsasında deyil, instrumental səviyyədə interpretasiya etməyə imkan verir. Ədəbiyyatda Pb^{2+} -un müxtəlif duzlarının geniş intervalda dəyişən valent və deformasiya rəqslərinin qiymətinə əsasən fikir söyləmək çətindir. Digər metal ionları ilə işlənmiş ionitlərin İQ-spektrlərinin müqayisəli analizi əsasında ionit-metal ionu rabitəsi haqqında real nəticə əldə etmək mümkündür. Me-N valent rəqslərinin tezliyi onunla maraqlıdır ki, bu rəqslərin varlığı ionit-metal ionu sistemində koordinasiya rabitə haqda birbaşa və son dərəcə qiymətli informasiya verir. Öyrənilən ionlardan Zn^{2+} nisbətən ağır, Pb^{2+} isə ağır ion, yaranan Me-N koordinasiya rabitəsi isə az davamlı olduğundan Me-N valent rəqsləri aşağı tezlikli 400-575 sm^{-1} oblastda müşahidə olunmalıdır. K.Nakomotoya görə [73] Me-N rabitəsinin (Zn-N və Pb-N) valent rəqsləri təxminən 400-420 sm^{-1} -də müşahidə olunmalıdır. Pb^{2+} ionları ilə işlənmiş Diaion CR-11 ionitinin İQ-spektrində 1700 sm^{-1} -dəki ionlaşmamış karboksil qruplarına aid udulma zolağı yox olur, ionlaşmış karboksil qruplarına aid asimmetrik 1393,70 və simmetrik 1598,68 sm^{-1} -də udulma zolaqları yaranır. Zn^{2+} ilə işlənmiş ionitin İQ spektrində isə asimmetrik və simmetrik rəqslər uyğun olaraq 1511,65 sm^{-1} və 1402,99 sm^{-1} -də müşahidə olunur. Bu zolaqların mövcudluğu sorbent fazasında müxtəlif ionlaşma dərəcəli Zn-O və Pb-O rabitələrinin yaranmasının göstəricisi ola bilər. İstifadə etdiyimiz Nicolet İS-10 markalı İQ-spektrometri 500 sm^{-1} -dən aşağı udulma zolaqlarını qeyd etmədiyindən, həmin oblastlarda gedən proseslər haqda fikir yürütmək mümkün deyil. 500-1020 sm^{-1} oblastında udulma zolaqlarının intensivliyinin dəyişməsi komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı polimer zəncirinin konformasiya dəyişikliyi ilə bağlı ola bilər.

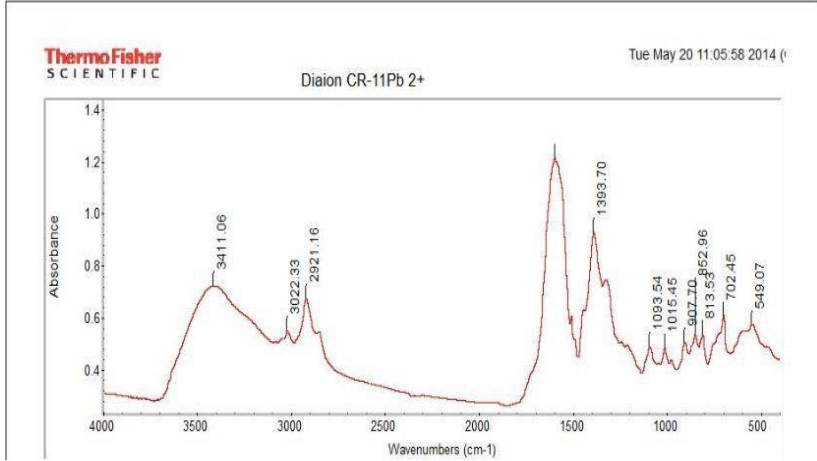
Dowex M-4195 üçün bizi maraqlandıran əsas rəqslər piridinlə bağlı olduğundan, anionitin İQ-spektrindəki dəyişikliklərlə müqayisə aparmaqla kompleksin necə yaranmasını aydınlaşdırmağa çalışmışıq. Piridin azotu ilə metal ionları arasında rəqslərin 320-250 sm^{-1} oblastında yaranmasını nəzərə alsaq, bizim çəkdiyimiz spektrdə bu rəqsləri görmək mümkün deyil. Eyni qaydada 450-400 sm^{-1} -də piridin halqalarının skelet rəqslərini də istifadə etdiyimiz spektroqraf qeyd etmək gücündə deyil. İQ-spektrdəki 1623,86 sm^{-1} -də müşahidə edilən rəqslər piridin halqasının valent rəqslərini, 1593,37 sm^{-1} -dəki zolaq piridin halqasının maksimum udulmasını, 1043,83 sm^{-1} -də müşahidə edilən pik isə $-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-$ qrupunun udulma zolağını əks etdirir. Hər iki ionla işlənmiş sorbent nümunəsinin İQ-spektrlərində ilkin forma ilə müqayisədə udulma zolaqlarının intensivlikləri ilə bağlı əhəmiyyətli dəyişikliklər müşahidə olunur. Dəyişikliklər əsasən müəyyən sürüşmələrlə və yeni formalaşan udulma zolaqlarının intensivlikləri ilə bağlıdır. Təbii ki, yeni yaranan rəqslərin təbiətini bu sürüşmələr və udulma zolaqlarının intensivlikləri müəyyənləşdirir. Dowex M-4195 ionitinin ilkin formasına aid 1623,86; 1437,51; 1112,80; 765,72; 701,04; 619,49 sm^{-1} udulma zolaqları və uyğun olaraq Zn^{2+} və Pb^{2+} ionları ilə işlənmiş ionitin 1608,07; 1445,46; 1112,14; 763,52, 700,06 və 1624,74; 1592,09; 1435,89; 1383,75; 763,33; 700,23 sm^{-1} dəki udulma zolaqlarının intensivlikləri və ölçüləri sorbsiyadan sonra baş verən fiziki-kimyəvi proseslər haqqında tam təsəvvür yaradır. Təmiz Dowex M-4195-in spektrində görünməyən 1024 sm^{-1} -dəki zolaq, Zn^{2+} ilə işlənmiş nümunədə aydın müşahidə olunur. Diaion CR-11-də müşahidə olunan dəyişmələri və bunların əsasında sorbsiyanın təbiəti haqda düşüncələri Dowex haqda söyləmək mümkün deyil (şəkil 2.4.1.-2.4.6.).



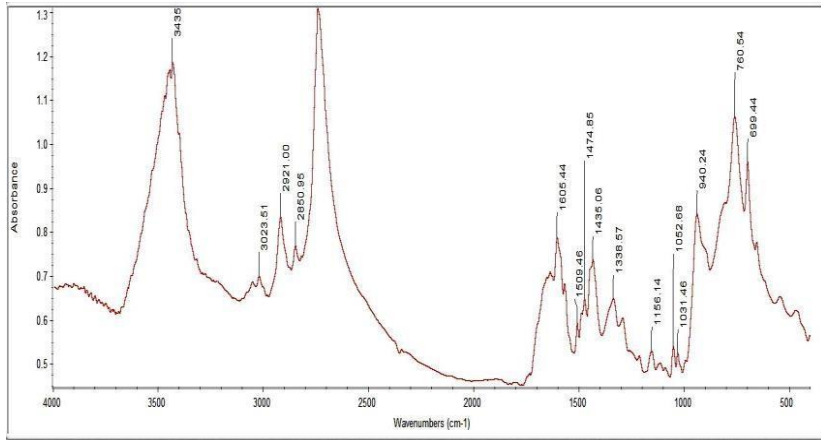
Şəkil 2.4.1. Diaion CR-11 ionitinin İQ-spektri



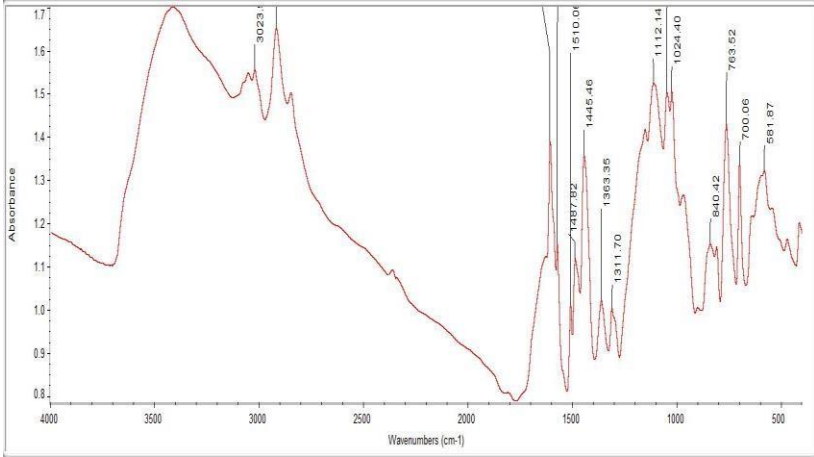
Şəkil 2.4.2. Zn²⁺ ionu ilə işlənmiş Diaion CR-11 ionitinin İQ-spektri



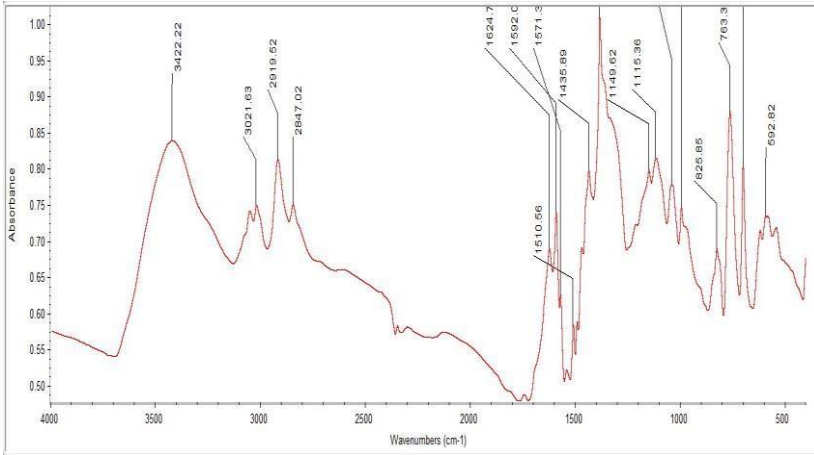
Şəkil 2.4.3. Pb^{2+} -ionu ilə işlənmiş Diaion CR-11 ionitinin İQ-spektri



Şəkil 2.4.4. Dowex M-4195 ionitinin İQ-spektri



Şəkil 2.4.5. Zn^{2+} -ionu ilə işlənmiş Dowex M-4195 ionitinin İQ-spektri



Şəkil 2.4.6. Pb^{2+} -ionu ilə işlənmiş Dowex M-4195 ionitinin İQ-spektri

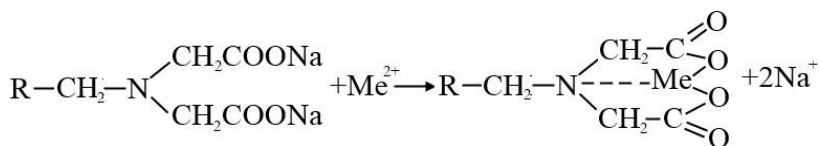
**DİAİON CR-11 VƏ DOWEX M-4195 İONİTLƏRİ İLƏ
SİNK VƏ QURĞUŞUN(II) İONLARININ
SORBSİYASININ TARAZLIQ ŞƏRAİTİ,
PROSESLƏRİN KİNETİKASI, TERMODİNAMİKASI
VƏ ÖYRƏNİLƏN İONLARLA İŞLƏNMİŞ
SORBENTLƏRİN REGENERASIYA REJİMİ**

**3.1. Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının
müxtəlif funksional qruplu ionitlərlə sorbsiyası**

Xelatəmələgətirici ionitlər deprotonlaşmış halda koordinasiya-fəal olduğundan, ionitlər duz formada (Diaion CR-11 Na⁺, Dowex M-4195 isə SO₄²⁻) ionit:məhlul 1:100 nisbətində araşdırmaya cəlb olunmuş, Zn²⁺ ionlarının qatılığı erioxrom qarası T, Pb²⁺-ionlarının qatılığı isə ksilenol narıncısı ilə kompleksometrik təyin edilmiş [108], ionitlərlə udulan Zn²⁺ və Pb²⁺-ionlarının miqdarı $A=V(C_0-C_t)/m$, bu ionların bərk və maye fazalar arasındakı paylanmaları $P=V(C_0-C_t)/m \cdot C_t$ formulu ilə hesablanmışdır. İonların birgə olduğu məhlullarda onların miqdarı təyini Thermo Scientific iCE 3500 AA spektromet-rində aparılmışdır. Kinetik təcrübələr “məhdud həcm” üsulu ilə [126] 1,00 qMe/l qatılıqlı məhlullarla aparılmış, proseslərin temperatur asılılığı U-10 markalı termostatda öyrənilmişdir.

Dowex M-4195-in funksional qrupu bis-pikolilaminlə - C₅H₄N-CH₂-N-(matrisa) -CH₂-C₅H₄N sorbsiya prosesi 3 azot atomu vasitəsilə gerçəkləşdiyindən azot atomlarının rolu maraqlıdır [101]. Belə ki, matrisaya birləşmiş üçlü azotun metal ionu ilə kompleks əmələ gətirməsi ehtimalı az inandırıcı görünür. Fikrimizcə, ionit-metal kompleksi əsasən piridin molekullarının azot atomları hesabına gerçəkləşir. Matrisaya birləşmiş üçlü azotun xelat əmələ gətirməsi energetik cəhətdən də inandırıcı görünür. Piridin azotlarının daha mütəhərrik olması və reaksiyaya girmə xüsusiyyətləri koordinasiya rabitənin məhz

onlarla yaranma ehtimalını xeyli qüvvətləndirir. Diaion CR-11 ilə öyrənilən ionların sorbsiyası isə



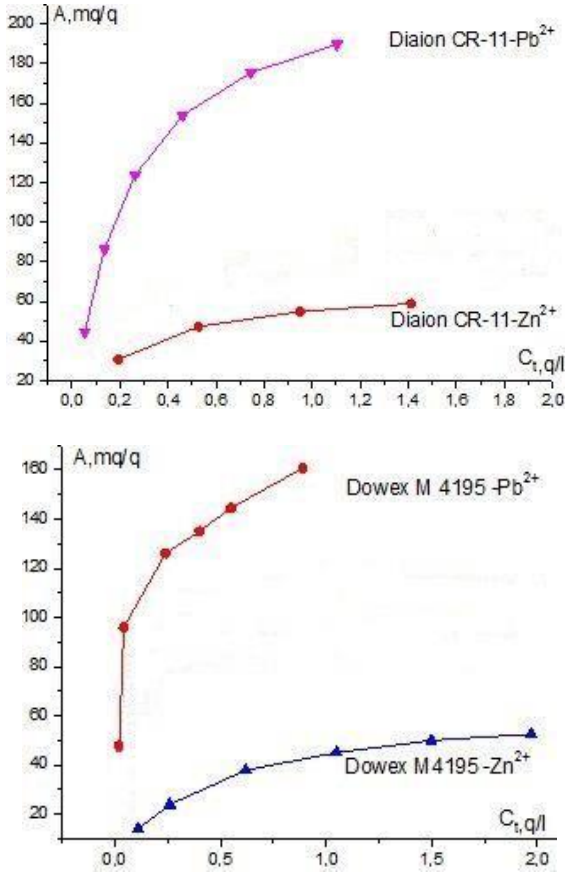
mexanizmi üzrə getdiyindən xelatın əmələ gəlməsi azot atomu ilə metal ionlarının vakant otbitalları əsasında baş verir. Bunu ionitin İQ-spektrindəki sink və qurğuşun ionlarının sorbsiyasından sonra ionlaşmamış karboksil qruplarına (-COOH) aid 1702 cm^{-1} -dəki valent rəqslərinin yox olması və ionlaşmış karboksil qruplarına (-COO⁻) aid asimmetrik (1390 cm^{-1}) və simmetrik (1530 cm^{-1}) rəqslərin yaranması təsdiq edir. Bu isə sorbent fazasında fərqli ionlaşma dərəcəli Me-O rabitəsinin yaranması ilə izah oluna bilər. Spektrlərdə $1165-1170\text{ cm}^{-1}$ dalğa ədədi intervalında udulma zolaqlarının intensivliyinin azalması fikrimizcə N-Me rabitəsinin yaranması ilə bağlıdır. Hər iki ionit çox da böyük olmayan toplam sorbsiya tutumu ilə xarakterizə olunduğundan, onların öyrənilən ionlara qarşı maksimal tutumları da o qədər böyük deyil. Dowex M-4195 aşağı (pH=0-7), Diaion CR-11 isə nisbətən geniş turşuluq intervalında (pH=4-10) işləyə bilsə də, ionitlərin optimal sorbsiya oblastları pH=4-6 kimi müəyyənləşdirilmişdir. Marafılı fakt Dowex M-4195- Pb²⁺ sistemində müşahidə edilmişdir. Belə ki, C₀=0,1-1,0q Pb²⁺/l qatılığında paylanma əmsalları üçün $2,3 \cdot 10^3$ ml/q qiyməti ionitin Pb²⁺ ionuna qarşı yüksək seçiciliyini göstərir. Zn²⁺ ilə bu kəmiyyət Pb²⁺ ilə müqayisədə 30 dəfə kiçikdir. Bu tipli ionitlərdə əsasi təbiətli qruplarla koordinasiya rabitə pH=1,5-2 oblastında yaranır. Turşu qrupları isə pH-ın qiymətindən asılı olaraq qismən və ya tamamilə dissosiasiyaya məruz qalaraq metal ionlarının ion dəyişmə mexanizmi üzrə sorbsiyasını gerçəkləşdirirlər. Beləliklə, iddia etmək olar ki, amfolitlərin sorbsiya göstəriciləri turşu qruplarının miqdarın-

dan, sorbsiya prosesinin seçiciliyi isə aminqruplarının əsaslı-ğundan və ionitin liqand qruplarının stereokimyasından asılıdır [72, 85, 101]. pH-ın aşağı qiymətlərində Diaion CR-11-in karboksil qrupları zəif dissosiasiya etdiklərindən, bu qruplar uğrunda hidrogen ionları ilə metal ionları arasında rəqabət baş verir və aminqrupların protonlaşması səbəbindən metal ionları ilə effektiv qarşılıqlı təsir yaranmır.

Qeyd etdiyimiz kimi, seçici sorbsiya metodu ilə iki element ionunun bir-birindən ayrılması üçün qəbul edilən hal az və çox sorbsiya olunan ionların paylanma əmsallarının qiymətləri üçün uyğun olaraq $P_1 > 100-300$ və $P_2 < 3-10$ keçərli olduğundan, ayırmanın effektiv gerçəkləşdirilməsi üçün ayrılma əmsalı üçün > 30 qiyməti ödənilməlidir [59]. Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının Dowex M-4195-lə sorbsiyasında uyğun şərt ödənildiyindən, bu iki ionun birgə olduğu 0,5-1,0q/l qatılıqlı məhlullarından onları effektiv ayırmaq mümkündür.

Öyrəndiyimiz bütün sistemlər üçün sorbsiya izotermələri qurulmuş, təcrübədən alınan qiymətlər əsasında nəzərdən keçirilən modellərə (Lenqmyür, Freyndlix, Sips və Redlix-Peterson) daxil olan parametrlər hesablanmışdır (şəkil 3.1.1.) Təcrübə materialları müəyyən kənarəçixməlarla Lenqmyür tənliyi ilə kifayət qədər dəqiqliklə ifadə edilir. Deməli, bu sistemlərdə monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün sorbsiya mərkəzləri bərabər enerji ilə xarakterizə olunur. Freyndlix tənliyi isə sorbsiya ayrılarının yalnız başlanğıc hissələrini: (0,25-1,50 qMe/l) ödəyə bilər. İzotermələrin doyma sahələrində nəzəri hesablanan qiymətlərlə təcrübədən alınan nəticələr arasında kənarəçixmələr və uyğunsuzluq o qədər böyük olur ki, müqayisə aparmaq belə mənasını itirir. Sips ($A = K_s \cdot C_t^{1/n} / 1 + \alpha_s \cdot C_t^{1/n}$) və Redlix-Peterson ($A = K_{RP} \cdot C_i / 1 + \alpha_{RP} \cdot C^\beta$) tənliklərinə üç məchul parametr daxil olduğundan minimallaşdırma prosedurundan (Orign Pro 8.5) istifadə olunmuş [117], nəzəri və təcrübi məlumatları adekvat ödəyən nəticələr alınmamışdır. Bunun səbəbi isə axırıncı iki modelin hibrid mexanizmi əsasında

modelləşdirilməsi ilə bağlıdır.



Şəkil 3.1.1. Zn²⁺ və Pb²⁺-ionlarının araşdırılan ionitlərlə sorbsiya izotermələri

Dəyişən qatılıqlar metodu ilə qurulmuş bütün izotermələr ionitlərin konkret iona olan seçiciliyindən asılı olaraq qabarıqlıqları, təbii ki, həm də seçicilikləri ilə fərqlənir. İzotermələrin başlanğıc sahələri xətti asılılığa yaxın olmaqla (Henri bölgəsi) udulan ionların miqdarı praktik olaraq metal ionlarının məhlul-

dakı qatılıqlarına mütənasib olur. Bu özünü Pb^{2+} -ionunun sorbsiyasında daha qabarıq büruzə verir. Dowex M-4195 ioniti ilə sorbsiya zamanı tarazlıq qatılığının 0,25-0,50 q/l aralığında izotermnin kəskin sıçrayışla yuxarı qalxması və təxminən 130 mq/q tutumla xarakterizə olunması ionitin Pb^{2+} ionlarına qarşı hərisliyini və seçiciliyini təsdiq edir. Təxminən eyni mənzərə Diaion CR-11 ilə də Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasında müşahidə olunur. İzoterməldə ayrılərin olmaması udulmanın əsasən funksional qruplar hesabına gerçəkləşdiyini düşünməyə əsas verir. Freyndlix tənliyinə $-x/m = a \cdot Ct^{1/n}$ daxil olan a və n $\lg x/m - \lg Ct$ qrafik asılılığından tapılmışdır. Qrafik asılılıqda ordinat oxundan kəsilən parçanın uzunluğu a -nın, düz xəttin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensisi n -in qiymətini verir [115]. Göstərilən izotermələr üçün Freyndlix və Lenqmyür tənliklərinin hesablaməformaları aşağıda verilir:

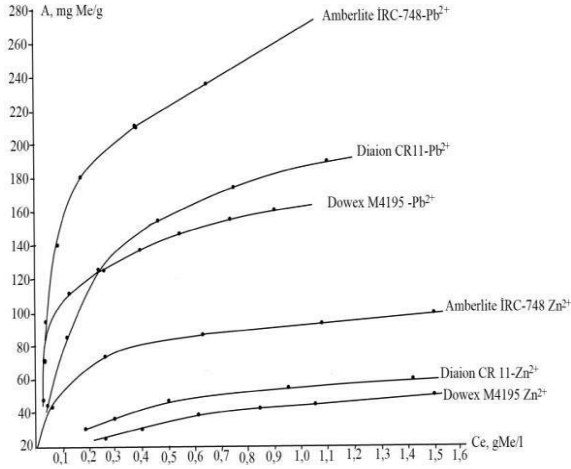
$$\text{Diaion CR-11 - } Pb^{2+}: A = 227,9(4,50 \pm 0,04) C_t/1 + (4,50 \pm 0,04) C_t, \\ A = 234,4 \cdot C_t^{0,55}$$

$$Zn^{2+}: A = 68,7(4,19 \pm 0,04) C_t/1 + (4,19 \pm 0,04) C_t, \\ A = 57,74 \cdot C_t^{0,36}$$

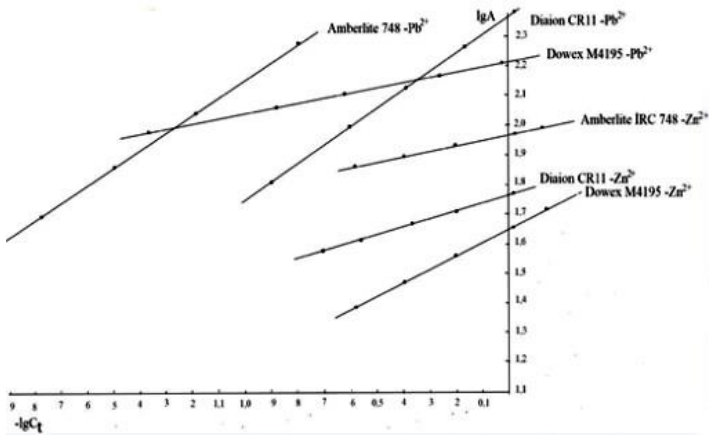
$$\text{Dowex M-4195- } Zn^{2+}: A = 52,55(3,95 \pm 0,06) C_t/1 + (3,95 \pm 0,06) C_t, \\ A = 50,12 C_t^{0,59}$$

$$Pb^{2+}: A = 160,65(21,1 \pm 0,5) C_t/1 + (21,1 \pm 0,5) C_t \\ A = 245,5 \cdot C_t^{0,70}$$

Hər iki ionitlə kationların sorbsiyası $C_t/A - C_t$ koordinatlarında yüksək korrelyasiya əmsalı ilə xətti asılılıqla ifadə olunur ($R^2 = 0,97-0,98$). Bu isə öz növbəsində göstərilən asılılıqdan udulmanın maksimal qiymətini A_{max} və dəyişmə sabitinin qiymətlərini etibarlı şəkildə hesablaməğa imkan verir. Lenqmyür tənliyinə uyğun formullar izotermələrin istənilən nöqtəsində keçərli olmaqla, təcrübədə nəzərdən keçirilməyən istənilən qatılıq və ona uyğun tutum haqda məlumat almağa imkan verir (şəkil 3.1.2., şəkil 3.1.3.).

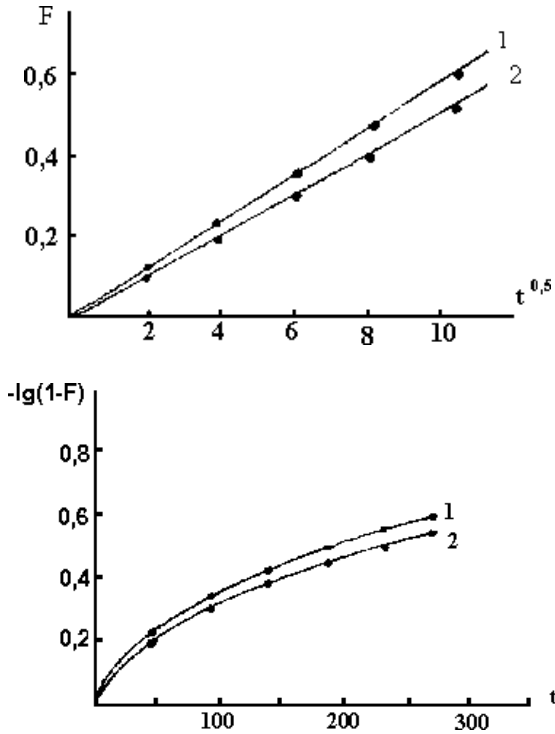


Şəkil 3.1.2. Amberlite İRC-748, Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiyasının müqayisəli izotermələri



Şəkil 3.1.3. Amberlite İRC-748, Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiya izotermələrinin işlənməsində Freyndlix tənliyi parametrlərinin grafik müəyyənləşdirilməsi

Kataloq məlumatlarına görə Dowex M-4195 Co, Cu, Ni ionlarının sorbsiyası məqsədi ilə sintez edilmiş, dağ-mədən sənayesində və hidrometallurjiyada istifadə edilmək üçün nəzərdə tutulmuşdur. İonitin optimal turşuluq rejimi pH=0-7, Cu^{2+} ionlarına görə ümumi tutumu 35q Cu^{2+}/l göstərilir (şəkil 3.1.4.). İonit dənələrinin ölçüsü 16-50 meş, istifadə edilmək üçün maksimal temperatur həddi 60°C -dir. İonit yaşılımtıl-çəhrayı rəngli olub, sorbsiyadan sonra rəngi xeyli açıqlaraq bəyazlaşır [132].



Şəkil 3.1.4. Dowex M-4195 ioniti ilə Pb^{2+} ionlarının sorbsiyası zamanı $F - t^{0,5}$ və $-\lg(1-F)-t$ asılılıqları: 1- $r_0 = 0,063$ sm; 2- $r_0 = 0,075$ sm

Dowex M-4195 ioniti ilə Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasını
xarakterizə edən tarazlıq kəmiyyətləri

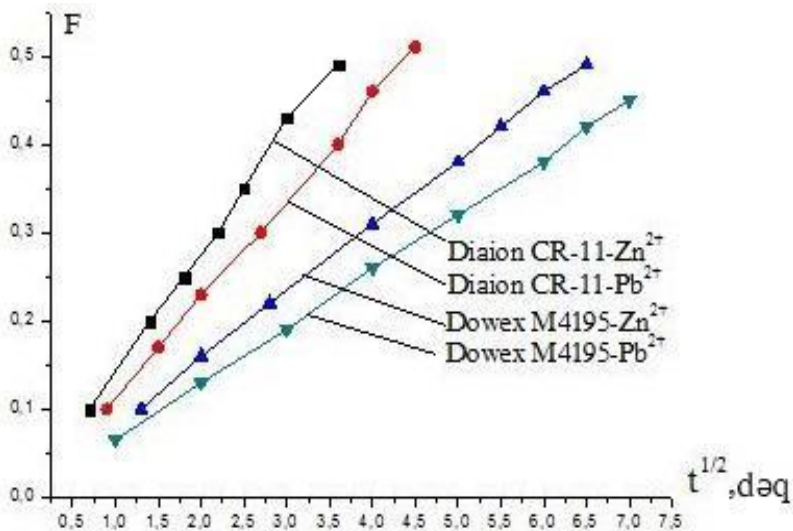
C_0 q/l	C_t q/l	$\lg C_t$	A, mq/q	$\lg A$	P, ml/q	K	$K_{Lenq.}$
0,10	0,00518	2,28567	9,48	0,9768	1830,5	0,82	12,10
0,25	0,01037	1,984	23,98	1,3798	2312,8	1,48	16,92
0,50	0,02072	1,6836	47,93	1,680	2313,1	2,07	20,52
0,75	0,03114	1,506	72,04	1,8575	2313,4	2,54	26,11
1,00	0,04144	1,3826	95,86	1,9816	2313,1	2,93	35,70
1,25	0,1212	0,9165	12,882	2,0526	931,35	1,53	19,49
1,50	0,240	0,62	126,00	2,100	525,0	1,60	15,15
1,75	0,40	0,398	135,0	2,13	337,5	1,33	13,15
2,00	0,5546	0,256	144,54	2,16	260,6	1,21	16,17
2,25	0,735	0,1337	151,5	2,18	206,12	1,10	22,53
2,50	0,8935	0,049	160,65	2,206	179,8	–	–

V.P.Meleşkonun həmkarları ilə birlikdə [38] sorbsiyanın kinetikasının xarici diffuziyanın daxili diffuziyanın nəzarətinə keçdiyi nöqtəni təyin etmək üçün işləyib hazırladıqları metoda görə, $-\ln(1-F)$ -in zamandan β əyilmə bucağı əmsallı düz xəttlə ifadə olunan asılılığı oblastı xarici diffuziyanın mövcüd olduğu sahədir. Nazik təbəqə kinetik mexanizmi sorbsiyanın əvvəlində müşahidə olunur. Ona görə də $\ln(1-F) = \beta t$ düz xətti $t \rightarrow 0$ halında kinetik ayrının törəməsindən tapılır. Nazik təbəqə kinetikasından qel kinetikasına keçid prosesin getmə sürətinin $0,5\beta$ -ya uyğun vəziyyətidir.

İonların sorbsiya sürəti “məhdud həcm” üsulu ilə öyrənilmiş, sorbsiya prosesləri ionların 1,0 qMe/l qatılıqlı uyğun duz məhlullarında aparılmışdır. Effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdiyi tənlikdən [126] istifadə etməklə hesablanmışdır: $F = Q_t / Q_{\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt \cdot n^2)$, bu formulda F – ionların doyma dərəcəsi; Q_t və Q_{∞} – t anına və doyma vəziyyətinə uyğun

sorbsiya olunan ionların miqdarı, r – şişmiş halda ionit dənəsinin orta radiusu, sm; $Bt = D \pi^2 t / r_0^2$ – ölçüsüz parametr və ya Furry homoxronluq ölçüsü. Effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri $D = Bt \cdot r_0^2 / t \cdot \pi^2$ tənliyindən, effektiv aktivləşmə enerjisinin qiymətləri – E_{akt} isə Arrenius tənliyindən effektiv diffuziya əmsallarının qiymətlərinin temperaturdan asılılığına əsasən $\ln D - (1/T) \cdot 10^3$ qrafikindən hesablanmışdır: $D = D_0 \exp(-E_{akm}/RT)$. Aktivləşmə entropiyasının qiymətləri isə R.M.Barrer və həmkarlarının təklif etdikləri tənlikdən hesablanmışdır: $D_0 = d^2 (ekT/h) \exp(\Delta S^0/R)$ [115], bu tənliklərdə d – diffuziyada ionun sıçrayış məsafəsi (bu kəmiyyət 0,5 nm qəbul edilir), D_0 – eksponensial ölü vuruq adlanır. Sorbsiya proseslərinin sürətini müəyyən mənada xarakterizə edən entropiya vuruğu – $\lambda^2 \cdot \exp(\Delta S/R)$ S.Qleston və həmkarlarının təklif etdiyi metodla $D = \lambda^2 ekT/h \cdot \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-E_{akt}/RT)$ formulu ilə hesablanmışdır [138].

Proseslərin kinetikasının öyrənilməsi bütün hallarda sorbsiya tarazlığının 2,5-3 saat ərzində yarandığını göstərir. Sərhədlənmə mərhələsinin təcrübədə təyini üçün sadə və etibarlı “kinetik yaddaş”, başqa sözlə arakəsmə metodundan istifadə edilmişdir. Arakəsmədən sonra bütün hallarda sorbsiya sürətinin ilkin sürətlə müqayisədə artması proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir. Aşağı doyma dərəcələrində $-\lg(1-F)$ -in zamandan asılılığı düz xətlə ifadə edilmir, doymanın yuxarı qiymətlərində isə ($F > 0,5-0,6$) asılılıq düz xətlə ifadə olunur. Doyma dərəcəsi F -in $t^{1/2}$ -dən asılılığının 0,4-0,5 qiymətlərinə qədər koordinat başlanğıcından çıxan düz xətlə ifadə olunması və Bio kriteriyasının mütləq qiymətləri üçün hesablanan kəmiyyətlər ($Bi > 50$) öyrənilən proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir (şəkil 3.1.5.).



Şəkil 3.1.5. Araşdırılan sistemlər üçün $F - t^{1/2}$ asılılıqları

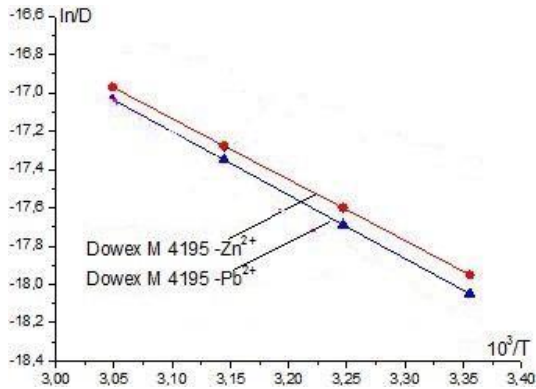
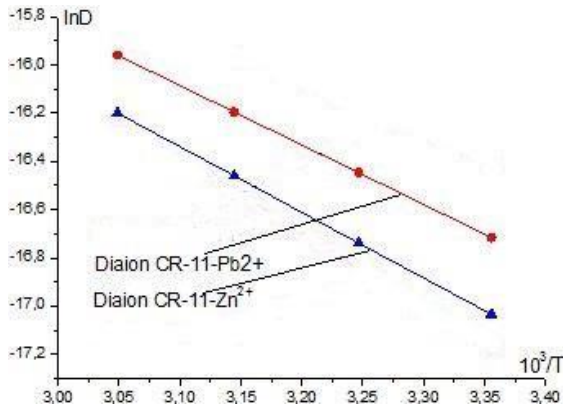
Temperaturun yüksəlməsilə ionların ionitlərlə sorbsiya sürətləri fərqli şəkildə artır: aktivləşmə enerjisi üçün hesablanan qiymətlər nə qədər böyük olursa, temperaturun yüksəlməsi ilə sorbsiya sürəti buna paralel olaraq daha intensiv dəyişir. Temperaturun 25⁰C-dən 55⁰C-yə yüksəlməsilə proseslərin sürəti təxminən 1,5-2,5 dəfə artır. Qeyd etdiklərimiz 3.1.6. şəkildə aydın görünür. Aktivləşmə enerjiləri üçün hesabladığımız qiymətlər daxili diffuziya oblastında gerçəkləşən sorbsiya prosesləri üçün xarakterikdir. Dowex M-4195 və Diaion CR-11-lə Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının sorbsiyasını xarakterizə edən kinetik və termodinamik parametrlərin (effektiv diffuziya əmsalları, eksponensialönü vuruq, aktivləşmə enerjisi və entropiyası, entalpiya, sərbəst enerji, dəyişmə sabiti və entropiya vuruğu) uyğun qiymətləri də proseslərin tarazlıq şəraiti, sürəti və kinetik mexanizmi haqda aydın təsəvvür yaradır (cədvəl 3.1.1., cədvəl 3.1.2.).

Proseslərin tarazlıq, kinetik və termodinamik parametrləri

$D_i \cdot 10^{-7}$ sm ² /san	$D_0 \cdot 10^{-3}$ sm ² /san	$E_{akt.}$ kC/ mol	$-\Delta S,$ C/mol·K	$-\Delta H^0,$ kC/mol	$-\Delta G^0,$ kC/mol	K	$\lambda \cdot 10^{-17} \frac{e^{AS/R}}{sm^2}$
Dowex M-4195-Zn ²⁺							
0,16	0,7068	26,50	34,00	11,25	1,12	1,57	4,18
Dowex M-4195-Pb ²⁺							
0,145	0,959	27,50	31,47	18,13	8,75	34,26	5,68
Diaion CR-11-Pb ²⁺							
0,55	0,2156	20,50	43,88	16,43	3,36	3,88	1,276
Diaion CR-11-Zn ²⁺							
0,40	0,35	22,5	39,86	13,57	1,69	1,98	0,078

Öyrənilən proseslərdə kimyəvi reaksiyanın rolunu müəyyən etmək məqsədi ilə ikinci tərtib kimyəvi reaksiyalar üçün təklif edilmiş S.Y.Yeloviç tənliyindən $-q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$ istifadə olunmuşdur. $\alpha\beta t$ hasili vahiddən çox böyük olduqda tənlilik $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t)$ şəklinə düşür. Tənlilik əsasən xətti formada istifadə olunur: $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha + \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$. Bu tənliliklə ion dəyişmə zamanı ikinci tərtib reaksiyalar modeli üzrə kinetik məlumatların işlənməsi üçün ionit səthinin energetik baxımdan bir-cinsli olmaması nəzərdə tutulur. Tənlilikdəki α parametri sorbentin səthinin dolma dərəcəsi sıfıra bərabər olduqda kimyəvi reaksiyanın sürətini, β parametri isə sorbentin səthinin dolma dərəcəsiindən və xemosorbsiyanın aktivləşmə enerjisindən asılılığını xarakterizə edir. $q_t - \ln t$ zaman anına uyğun sorbentin kütlə vahidinə düşən metal ionunun qatılığını (udulan ionun miqdarını) göstərir. $q_t - \ln t$ düz xətt asılılığından β -nın, ordinat oxundan kəsilən parçanın qiymətinə görə isə α -nın qiyməti tapılır. Öyrənilən ionların hər iki ionitlə tarazlıqlarının yaranma müddəti 180-270 dəqiqə aralığında dəyişir. Korrelyasiya əmsallarının məqbul qiymətləri ($R^2 > 0,95-0,96$) kimyəvi rəbitənin (xelatəmələgəlmənin) sorbsiya proseslərinin kinetikasında

kompleksmələgəlmənin əhəmiyyətli rolu olduğunu göstərir [5-6, 57, 93, 99, 111]. Kinetik ayrılərin başlanğıc hissələrində təcrübədən əldə edilən qiymətlərlə ikinci tərtib reaksiyalar üçün təklif edilən tənliklə alınan nəticələrin yaxından uzlaşması koordinasiya rabitənin yarandığına sübut ola bilər (şəkil 3.1.6.).



Şəkil 3.1.6. Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının araşdırılan ionitlərlə sorbsiyasının temperatur asılılığı

Termodinamik parametrlərin hesablanmasında ionit fazasının ideallığı qəbul edilmiş, başqa sözlə, sorbsiya olunmuş ionların ionit fazasında fəallıq əmsalları nəzərə alınmamışdır [51, 71, 77, 83, 91, 103-106, 183, 187]. Bütün hallarda qatılıq dəyişmə sabitinin qiymətləri ionitlərin doyma dərəcəsiindən asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Bu məsələ ilə bağlı elmi ədəbiyyatda diametral fərqli yanaşmalar olsa da, illər boyu bizim apardığımız araşdırmalarda sorbatın ilkin qatılığının dəyişməsi ilə qatılıq dəyişmə sabitinin dəyişməsinin şahidi olmuşuq. Eyni qatılıqlı məhlullardan sorbsiya zamanı ionitin sorbsiya etdiyi iona görə seçiciliyi nə qədər yüksək olursa, prosesin sürəti də buna paralel olaraq yüksəlir. Diffuziya əmsalları, sürət sabitləri və entropiya vuruqları üçün alınan qiymətlər əsasında proseslərin sürətləri haqda əsaslandırılmış mühakimə yürütmək mümkündür. Belə ki, yüksək sürətlə gedən proseslərdə termodinamik kəmiyyətlər minimal kəmiyyətlərlə xarakterizə olunur. Nisbətən zəif sürətlə gedən proseslər üçün aktivləşmə enerjisi böyük qiymətlərlə xarakterizə olunduğundan, belə reaksiyalarda temperaturun yüksəlməsi reaksiyanın sürətinə ciddi müsbət təsir göstərir. Bu mənəzərə $\ln D - \frac{1}{T} \cdot 10^3$ qrafik asılılığından daha aydın görünür. Aktivləşmə enerjisi üçün hesabladığımız qiymətlər daxili diffuziya oblastında gedən iondəyişmə prosesləri üçün xarakterikdir.

İonitlərin ionlarla dolmasına paralel istilik axını intensivliyinin azalması, fikrimizcə, sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin daxilinə diffuziyaları zamanı əlavə enerji sərfi ilə bağlıdır. Bütün hallarda sərbəst enerjinin mənfi qiymətləri – $\Delta G < 0$ proseslərin otaq temperaturunda özbaşına getməsinə şərtləndirir. Hesablamalardan alınan ən mühüm nəticə seçiciliyin yüksəlməsi ilə entropiyanın ədədi qiymətlərinin azalması və sistemin daha nizamlı vəziyyətə can atması faktıdır. Bütün hallarda istiliyin ayrılması və entropiyanın azalması ilə seçicilik entalpiya amili ilə idarə olunur. Dowex M-4195 Cu^{2+} ionu üçün seçici ionit kimi təklif edildiyindən, eyni şərtlər daxilində onun Zn^{2+} ilə birgə sorbsiyasında ionit birinciyə qarşı təxminən

15,6 dəfə, pH-ın 2,7-2,8 qiymətlərində isə 7 dəfə artıq seçicilik göstərir. Hər iki ionla işlənmiş ionitlərin desorbsiya və regenerasiya rejimlərinin öyrənilməsi ilə müəyyən olunmuşdur ki, müxtəlif qatılıqlı nitrat turşusu məhlullarından istifadə etdikdə, turşunun optimal qatılığında (0,4-0,5 N) minimal turşu sərfi ilə 92-95%-lik desorbsiya dərəcəsinə nail olmaq mümkündür. 92-95%-lik desorbsiya üçün Zn^{2+} ionunun desorbsiyasına Pb^{2+} ionunun desorbsiyası ilə müqayisədə təxminən 1,5 dəfə az turşu tələb olunur. Bu özünü proseslərin qrafik asılılığında da göstərir. Belə ki, Zn^{2+} ionunun Diaion CR-11-dən desorbsiya əyrisində əyrinin sol tərəfi daha kəskin olmaqla, sərf olunan desorbent miqdarı da xeyli az olur. Əksinə, Pb^{2+} ionunun desorbsiya əyrisində həm sol, həm də sağ tərəf xüsusilə xeyli yayğınlığı ilə fərqlənir. Bu isə artıqlamasıyla desorbent sərfinin qaçılmaz olduğunu göstərir.

Dowex M-4195 ilə Cu^{2+} - Pb^{2+} birgə qarışığının sorbsiyası zamanı mənzərə qismən də olsa dəyişir. Belə ki, Pb^{2+} ionları Cu^{2+} ionları ilə rəqabətə girəcək səviyyədə sorbsiya olunur. Bunu hər iki ionun sorbsiya tutumları və paylanma əmsalları da təsdiq edir. 0,5qMe/l ilkin qatılıqlı məhluldan (0,5q Cu^{2+} /l + 0,5q Pb^{2+} /l) sorbsiya zamanı hər iki ion ionitlə 80-85% aralığında udulur. Qurğuşunlu axıntı sularından və digər obyektlərdən bu ionun 1,0 q/l-ə qədər qatılığında Dowex M-4195-dən onun təmizlənməsində uğurla istifadə oluna bilər. Buna baxmayaraq hər iki ioniti öyrənilən ionların qatılığı 0,5-1,0 qMe/l-dən yüksək olmayan hallarda uğurla tətbiq etmək olar.

3.2. Müxtəlif funksional qruplu ionitlərlə bir sıra ikivalentli əlvan metal ionlarının müqayisəli sorbsiyası

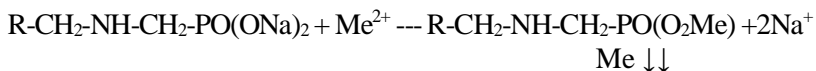
Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ilə öyrənilən ionlarla alınan nəticələri digər ionitlərlə alınan məlumatlarla müqayisə etmək üçün tərkibində fosfor saxlayan Duolite C-467 və iminodisirkə funksional qruplu Amberlite İRC-748 poliamfolitlərini də araşdırmaya cəlb edib, bu ionitlərlə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}

və Pb^{2+} ionlarının sorbsiyasını geniş spektrdə öyrənməklə, onların seçicilik sıralarını müəyyənləşdirmək məqsədi ilə ionitlərin ionogen qruplarının neytrallaşma dərəcəsi, mühitin turşuluğundan və məhlulların qatılığından asılı olaraq Diaion CR-11, Dowex M-4195, Amberlite IRC-748 və Duolite C-467 ionitləri ilə həmin ionların sorbsiyasının tarazlıq şəraiti öyrənilmiş, sorbsiya izotermələrini ifadə edən uyğun tənliklər təklif edilmişdir. Proseslərin kinetikasi öyrənilmiş, tarazlıq və kinetik parametrlər əsasında termodinamik kəmiyyətlər hesablanmışdır. Sadalanan bu araşdırmalar qüvvətli turşu xassəli KU-2x8 və zəif turşu xassəli KB-4P-2 ionitləri ilə də aparılmış, lakin alınan nəticələr haradasa ədəbiyyatda verilən məlumatları qeyd-şərtsiz təkrarladığından, bu məlumatları monoqrafiyaya daxil etməyə lüzum görmədik.

İonların qatılaştırılması, konkret ionun mürəkkəb sistemdən çıxarılması və digər ionlardan ayrılması üçün şəraitin seçilməsi və optimallaşdırılmasında, eləcə də texnoloji avadanlıqların hesablanması və layihələndirilməsində ion dəyişmə tarazlığı haqda məlumatların olması zəruri şərtidir. İon dəyişmənin tarazlıq şəraitinin öyrənilməsi son nəticədə izoterm tənliyinin çıxarılmasına və dəyişmə sabitinin və ya seçicilik əmsalının təyin olunmasına gətirib çıxarır. Bu səbəbdən də sorbsiyanın seçiciliyinin yüksəldilməsi ilə bağlı model məhlullardan araşdırmaların aparılması aktual problem kimi qəbul edilir.

Makroməsəməli amino-fosfon funksional qruplu Duolite C-467 sorbentinin matrisası polistirol əsaslı olub, tikici agent qismində divinilbenzoldan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə adətən 8% divinilbenzoldan istifadə olunsa da, qeyd olunan ionitin tərkibində nə qədər divinilbenzol olduğu haqda kataloqlarda məlumat verilmir Poliamfolitin funksional qrupları - $CH_2-NH-CH_2-PO(ONa)_2$ kimi təsəvvür edilir. Metal ionları ilə sorbsiya mexanizmləri isə ionitin ilkin formasından asılı olaraq H^+ və ya Na^+ ionlarının metal ionları ilə əvəzlənməsi və fosfor atomu ilə birləşmiş oksigen atomunun boş orbitalları ilə metal

ionlarının koordinasiya rabitə əmələ gətirməsi kimi qəbul edilir:

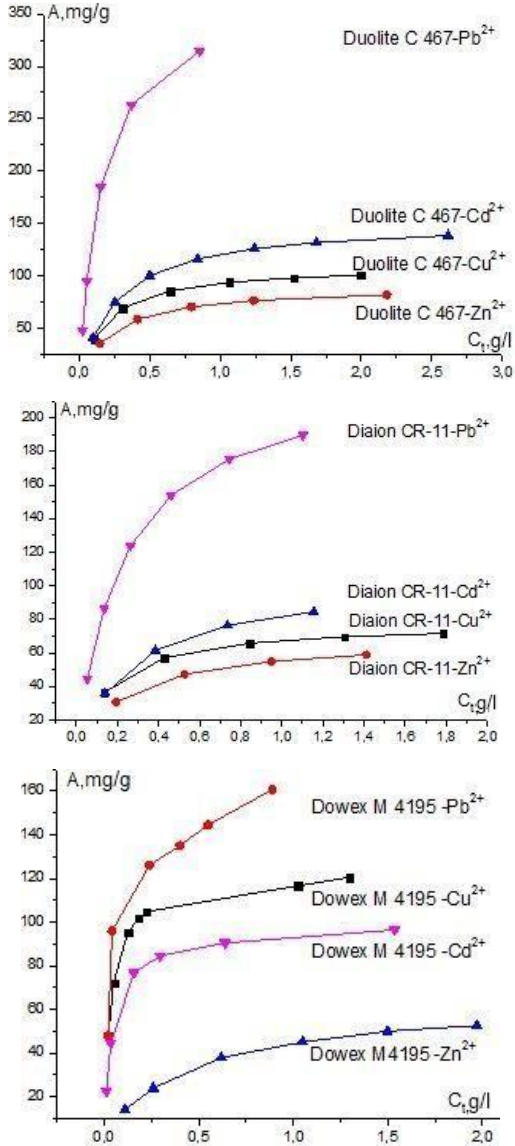


Kataloq məlumatlarına görə ionitin 1 litrinin kütləsi 740 q-dır. Regenerasiyası 1-2 N xlorid turşusu ilə həyata keçirilir. Na-formaya keçirmək üçün 1-2 N NaOH məhlulundan istifadə olunur. H-Na keçidi dönər olduğundan 11%-lik dönərlik qeyd olunmuşdur. Xelatəmələgətirici ionitlər üçün deprotonlaşmış forma koordinasiya-fəal olduğundan, onların sənayedə buraxılan formasından (Diaion CR-11, Amberlite İRC-748 və Duolite C- 467 $-\text{Na}^+$, Dowex₄ M-4195 isə SO^{2-}) istifadə olunmaqla, proseslər statik şəraitdə ionit:məhlul =1:100 nisbətində aparılmışdır. Öyrənilən ionların məhluldakı sorbsiyadan sonrakı qalıq qatılıqları kompleksometrik metodla piridilazonaftol-PAN (Cu^{2+}),erioxrom qarası T (Zn^{2+} və Cd^{2+}) və ksilenol narıncısından (Pb^{2+}) istifadə etməklə təyin edilmişdir [108]. İonitlərlə udulan ionların miqdarı onların başlanğıc və sorbsiyadan sonrakı qatılıqları arasındakı fərqə əsasən tapılmışdır. Proseslərin kinetikasi əvvəldə qeyd edildiyi kimi, “məhdud həcm” üsulu ilə 1,00 q Me/l başlanğıc qatılıqlı məhlullarla öyrənilmiş, effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri Q.Boyd və həmkarlarının təklif etdiyi tənlikdən hesablanmışdır [126]. Diaion CR-11, Amberlite İRC-748, Duolite C- 467, Dowex M-4195 uyğun olaraq $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-PO(ONa)}_2$ və $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-CH}_2\text{-N}(\text{matrisa})\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{SO}^{2-})$ funksional qrupları ilə xarakterizə olunduqlarından, ilk 3 poliamfolitlə sorbsiya Na^+ ionlarının Me^{2+} ilə əvəzlənməsi və Me^{2+} ionları ilə N atomları arasında koordinasiya rabitənin (Diaion CR-11 və Amberlite İRC-748), Duolite C-467 ilə isə fosfor atomuna birləşmiş oksigen atomunun sərbəst elektron cütü ilə metal ionu arasında koordinasiya rabitənin yaranması, Dowex M-4195 ilə Me^{2+} ionlarının sorbsiyası isə uyğun komplekslərin yaranması hesabına gerçəkləşir. Kataloq məlumatlarına görə Dowex M-4195 Cu^{2+} ionu üçün seçici sorbent kimi təklif edilsə də, bu ionit Pb^{2+}

ionuna qarşı da geniş qatılıq intervalında yaxşı sorbsiya qabiliy-

yəti nümayiş etdirir. İonit fazasında xelat tskillərinin əmələ gəlməsi, başqa sözlə, ionitlərin seçiciliyi əsasən funksional qrupların kimyəvi təbiətindən və sorbsiya prosesinin aparılma şəraitindən, sorbentlərin kinetik göstəriciləri, regenerasiyaya meyillilikləri, şişmə dərəcələri, mexaniki və termiki davamlılıqları isə polimer matrisanın xassələrindən asılı olduğundan [36-38, 45], bu amillər dəyərləndirilmişdir. Poliamfolitlərin əsasi təbiətli qrupları isə mühitin turşuluğundan asılı olaraq qismən və ya tamamilə dissosiasiyaya məruz qaldıqlarından, metal ionlarının ion dəyişmə hesabına sorbsiyasına cavabdeh olur. Poliamfolitlərin sorbsiya qabiliyyətlərini turşu qruplarının miqdarı, sorbsiya proseslərinin seçiciliyini isə aminqruplarının əsaslığı və liqand qruplarının stereokimyası müəyyənləşdirir [159, 195-197]. pH-ın kiçik qiymətlərində ionitlərin turşu qrupları zəif dissosiasiya etdiklərindən funksional qruplar uğrunda hidrogen ionları ilə metal ionları arasında rəqabətli sorbsiya gedir. Bundan başqa aminqruplarının protonlaşması üzündən metal ionları ilə ionitlərin funksional qrupları arasında effektiv qarşılıqlı təsir gerçəkləşə bilmir (şəkil 3.2.1.).

Öyrəndiyimiz bütün sistemlər üçün sorbsiya izotermiləri qurulmuş, təcrübədən alınan qiymətlər əsasında nəzərdən keçirilən modellərə (Lenqmyür, Freyndlix, Sips və Redlix-Peterson) daxil olan parametrlər hesablanmışdır. Təcrübə materiallarının analizi müəyyən kənarçıxmalarla öyrənilən proseslərin Lenqmyür tənliyi ilə kifayət qədər dəqiqliklə ifadə edilə bilməsinin mümkünlüyünü təsdiq edir. Bu isə onu göstərir ki, bu sistemlərdə monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün sorbsiya mərkəzləri bərabər enerji ilə xarakterizə olunur. Freyndlix tənliyi isə sorbsiya əyrilərinin yalnız başlanğıc hissələrini: (0,25-1,50 qMe/l) ödəyə bilir. Əyrilərin doyma sahələrində nəzəri hesablanan qiymətlərlə təcrübədən alınan nəticələr arasında kənarçıxmalar o qədər böyük olur ki, müqayisə aparmaq belə mənasını itirir. Sips ($A = K_s \cdot C_t^{1/n} / 1 + \alpha_s \cdot C_t^{1/n}$) və Redlix-Peterson ($A = K_{RP} \cdot C_t / 1 + \alpha_{RP} \cdot C_t^\beta$) tənliklərinə üç məchul parametr daxil olduğundan bu tənliklərlə hesablamlar aparmaq



Şəkil 3.2.1. Duolite C-467, Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitləri ilə Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ və Pb²⁺-ionlarının sorbsiya izotermələri

üçün minimallaşdırma prosedurundan istifadə olunmuş [117], nəzəri və təcrübi məlumatları adekvat ödəyən nəticə alınmışdır. Fikrimizcə, bunun səbəbi axırıncı iki tənliyin hibrid mexanizmi əsasında modelləşdirilməsi ilə bağlıdır. Duolite C-467 üçün: Pb>Cu>Zn>Cd, Diaion CR-11 və Amberlite İRC-748 üçün: Cu>Pb>Zn>Cd və Dowex M-4195 üçün: Cu>Pb>Zn>Cd seçicilik sıraları müəyyənləşdirilmiş, aminosfön qruplu poliamfolitin öyrənilən ionlar üçün daha effektiv sorbent olduğu aydın olmuşdur. Dəyişən qatılıqlar metodu ilə qurulmuş bütün izotermlər ionitlərin konkret iona olan seçiciliyindən asılı olaraq qabarıqlıqları ilə fərqlənir. İzotermlərdə ayrıların olmaması, udulmanın əsasən funksional qruplar hesabına gerçəkləşdiyini düşünməyə əsas verir. Freyndlix tənliyinə $-x/m=a \cdot C_t^n$ daxil olan a və n lg x/m-lg C_t qrafik asılılığından tapılmışdır. Göstərilən qrafik asılılıqda ordinat oxundan kəsilən parçanın uzunluğu a-nın, düz xəttin absis oxu ilə əmələ gətirdiyi bucağın tangensi isə n-in qiymətini verir. Göstərilən ardıcılıqla izotermlərin Lenqmyür və Freyndlix tənliklərinə uyğun formaları aşağıdakılardır:

$$\text{Duolite C-467} - \text{Pb}^{2+}: A=370,6(6,65 \pm 0,06)C_t/1+(6,65 \pm 0,06)C_t; \\ A=660,7 \cdot C_t^{0,7}$$

$$\text{Cu}^{2+}: A=109,6(5,60 \pm 0,05)C_t/1+(5,60 \pm 0,05)C_t; \\ A=95,5 \cdot C_t^{0,27}$$

$$\text{Zn}^{2+}: A=90,2(4,51 \pm 0,04)C_t/1+(4,51 \pm 0,04)C_t; \\ A=81,3 \cdot C_t^{0,62}$$

$$\text{Cd}^{2+}: A=152(3,87 \pm 0,04)C_t/1+(3,87 \pm 0,04)C_t; \\ A=125,9 \cdot C_t^{0,37}$$

$$\text{Diaion CR-11} - \text{Cu}^{2+}: A=77,8(6,46 \pm 0,03)C_t/1+(6,46 \pm 0,03)C_t; \\ A=74,13 \cdot C_t^{0,38}$$

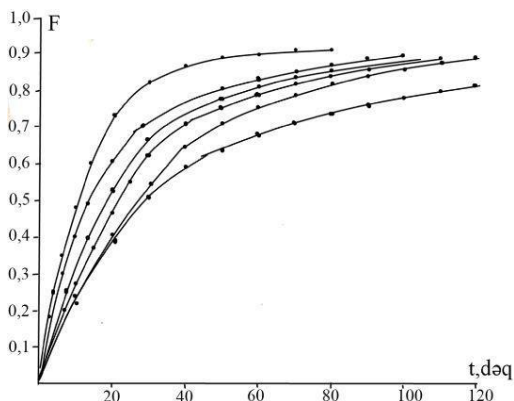
$$\text{Pb}^{2+}: A=227,9(4,50 \pm 0,04)C_t/1+(4,50 \pm 0,04)C_t; \\ A=234,4 \cdot C_t^{0,55}$$

$$\text{Zn}^{2+}: A=68,7(4,19 \pm 0,04)C_t/1+(4,19 \pm 0,04)C_t; \\ A=57,74 \cdot C_t^{0,36}$$

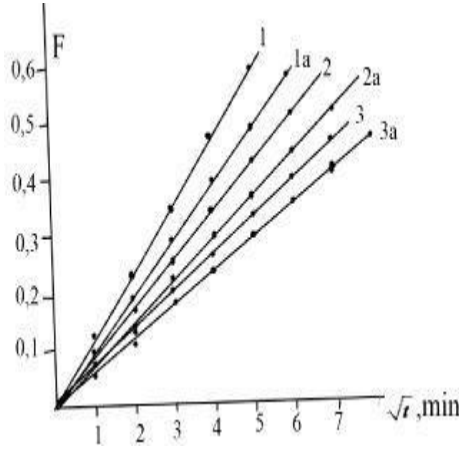
$$\text{Cd}^{2+}: A=104(3,75 \pm 0,06)C_t/1+(3,75 \pm 0,06)C_t; \\ A=93,3 \cdot C_t^{0,44}$$

Dowex M-4195 – Cu^{2+} : $A=120,4(29,5\pm 0,05)C_t/1+(29,5\pm 0,05)C_t$,
 $A=325,6 \cdot C_t^{0,75}$
 Zn^{2+} : $A=52,55(3,95\pm 0,06)C_t/1+(3,95\pm 0,06)C_t$,
 $A=50,12 \cdot C_t^{0,59}$
 Pb^{2+} : $A=160,65(21,1\pm 0,5)C_t/1+(21,1\pm 0,5)C_t$,
 $A=245,5 \cdot C_t^{0,70}$
 Cd^{2+} : $A=96,40(24,4\pm 0,4)C_t/1+(24,4\pm 0,4)C_t$,
 $A=83,2 \cdot C_t^{0,34}$
Amberlite İRC-748- Zn^{2+} : $A=99,70(10,56\pm 0,06)C_t/1+(10,56\pm 0,06)C_t$;
 $A=56,25 \cdot C_t^{0,19}$
Amberlite İRC-748- Pb^{2+} : - - - - - $A=276,80 \cdot C_t^{0,81}$

Amberlite İRC-748 ilə Pb^{2+} -ionunun sorbsiyası zamanı təcrübədən alınan nəticələr Lenqmyür tənliyinə deyil, udulan miqdar (A)-vP (paylanma əmsalı) asılılığına tabe olmaqla A-vP koordinat sistemində aydın ifadə olunan düz xəttlə xarakterizə olunur. Diaion CR-11-dən fərqli olaraq Amberlite İRC-748 ilə Pb^{2+} ionunun sorbsiyası zamanı fərqli mənzərənin müşahidə olunması, yəqin ki, axırının makrotorşəkilli strukturu və təxminən 2 dəfəyə yaxın toplam sorbsiya tutumu ilə bağlıdır (şəkil 3.2.2., şəkil 3.2.3.).



Şəkil 3.2.2. Öyrənilən ionlarla sink və qurğuşun (II) ionlarının sorbsiyasının kinetik ayrılırları: İşarələmə şəkil 3.2.1-də olduğu kimi yuxarıdan sağa doğru olduğu kimidir.



Şəkil 3.2.3. Öyrənilən ionitlərlə doyma dərəcəsinin $t^{1/2}$ -dən asılılığı:

- 1 – Diaion CR-11-Pb²⁺; 1a – Diaion CR-11-Zn²⁺;
 2 – Amberlite İRC-748-Zn²⁺; 2a – Amberlite İRC-748-Pb²⁺;
 3 – Dowex M-4195-Zn²⁺; 3a – Dowex M-4195-Pb²⁺.

Proseslərin kinetikasının öyrənilməsi bütün hallarda sorbsiya tarazlığının 2,5-3 saat ərzində yarandığını göstərir. Sərhədlənmə mərhələsinin təcrübədə təyini üçün “kinetik yaddaş”, başqa sözlə, arakəsmə metodundan istifadə edilmişdir. Arakəsmədən sonra bütün hallarda sorbsiya sürətinin ilkin sürətlə müqayisədə artması proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir. Aşağı doyma dərəcələrində $\lg(1-F)$ -in zamandan asılılığı düz xətlə ifadə edilmir, doymanın yuxarı qiymətlərində isə ($F > 0,5-0,6$) asılılıq düz xəttə tabe olur. Doyma dərəcəsi F -in $t^{1/2}$ -dən asılılığının 0,4-0,5 qiymətlərinə qədər koordinat başlanğıcından çıxan düz xətlə ifadə olunması və Bio kriteriyasının mütləq qiymətləri üçün hesablanan kəmiyyətlər ($Bi > 50$) öyrənilən proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir. Temperaturun yüksəlməsi ilə ionların poliamfolitlərlə sorb-

siya sürətləri fərqli şəkildə artır. Temperaturun proseslərin sürətinə müsbət təsiri kadmium və qurğuşun ionlarının sorbsiyası zamanı daha aydın müşahidə olunur: aktivləşmə enerjisi üçün hesablanan qiymətlər nə qədər böyük olursa, temperaturun dəyişməsilə sorbsiya sürəti buna paralel olaraq daha intensiv dəyişir. Bunlar 3.2.4.-cü şəkildən də aydın görünür. Aktivləşmə enerjiləri üçün aldığımız qiymətlər daxili diffuziya sahəsində gerçəkləşən sorbsiya prosesləri üçün xarakterikdir. Amberlite İRC-748-Pb²⁺ və Dowex M-4195-Cd²⁺ sistemləri üçün alınan qiymətlər fikirlərimizi təsdiq edir.

Öyrənilən ionların sorbsiyasının termodinamik parametrləri ionit fazasının ideallığı şərti qəbul edilməklə, başqa sözlə, sorbsiya olunmuş ionların ionit fazasında fəallıq əmsalları nəzərə alınmadan hesablanmışdır. Bütün hallarda ionların sorbsiyası istiliyin ayrılması ilə ($\Delta H < 0$) müşayiət olunur. Sorbsiyanın seçiciliyinin artması ilə entropiyanın azalması arasında müəyyən etdiyimiz əlaqə öyrəndiyimiz bütün sistemlərdə özünü doğruldur. Entropiya vuruğunun kiçik qiymətləri üçün sorbsiya tarazlığının daha sürətlə yaranması halı xarakterikdir. Entropiya vuruğunun qiymətləri [138]-ə uyğun hesablanmışdır. Duolite C-467 ilə entropiya vuruğunun daha kiçik qiymətlərlə xarakterizə olunması, sorbsiya tarazlığının sürətlə yaranması onun matrisasının makroməsəməli olması, müəyyən qədər də nisbətən böyük sorbsiya tutumuna malik olması ilə bağlıdır. Alınan nəticələr yüksək sürətlə və seçiciliklə gedən sorbsiya prosesləri üçün termodinamik kəmiyyətlərin minimal qiymətlərlə xarakterizə olunması gerçəkliyini təsdiq edir [22, 44-45, 55, 81, 115]. İstiliyin ayrılması və entropiyanın azalması ilə araşdırdığımız bütün sistemlərdə seçiciliyin entalpiya amili ilə idarə olunduğunu iddia etmək olar.

Kinetik göstəricilərinə görə ionitləri Duolite C-467 > Diaion CR-11 > Amberlite İRC-748 > Dowex M-4195 ardıcılığı ilə sıralamaq olar. Makroməsəməli Duolite C-467 ilə müqayisədə

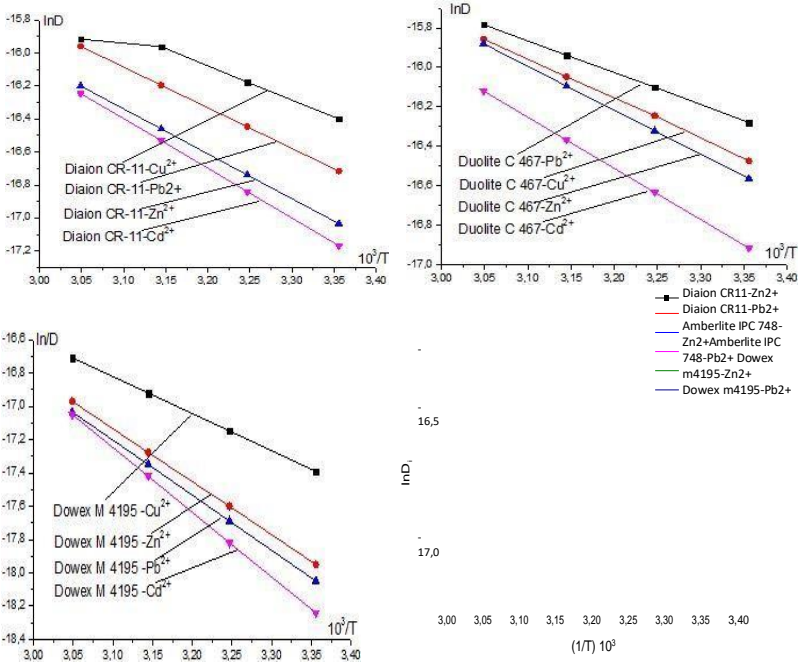
yüksək məsaməli Diaion CR-11-in nisbətən aşağı qiymətlərlə ifadə olunan kinetik parametrləri, fikrimizcə, onun kiçik dəyiş-ə tutumu ilə izah olunmalıdır. Bütün sistemlər üçün hesablanan yarımdəyişmə müddətinin qiymətləri də deyilənləri təsdiq edir. $t_{1/2}=r_0^2/D_1 \cdot \pi^2$ formulundan Duolite C-467, Dowex M-4195, Diaion CR-11 və Amberlite İRC-748 ionitləri ilə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiyasının yarımdəyişmə müddətləri ionit radiuslarının $r_0=0,063:2=0,0315$ sm qiymətləri üçün hesablanmış, uyğun olaraq dəqiqə ilə göstərilən qiymətlər alınmışdır: 23,96; 26,20; 37,27, 19,73; 59,90; 104,83; 139,77; 115,67; 22,36; 41,93; 47,92; 30,49; 64,51; 71,37; 79,87. Bu rəqəmərdən də görüldüyü kimi, Dowex M-4195 ilə proseslər digər ionitlərlə müqayisədə çox ləng gedir. Bunun əsas səbəbi bispikolilamin qruplarının zəif reaksiyayagirmə qabiliyyətləri ilə izah olunmalıdır. Ən yaxşı kinetik nəticələrin Duolite C-467 və Diaion CR-11-lə alınması, fikrimizcə, məntiqəuyğundur. Çünki Diaion CR-11-in matrisası yüksək məsaməli, Duolite C-467-ninki isə makroməsaməli olduğundan, onlarla diffuziya proseslərinin rahat ortamda baş verəcəyini əvvəlcədən də proqnozlaşdırmaq olardı. Amberlite İRC-748-in polimer zənciri isə makrotorşəkilli olduğundan metal ionlarının bir qədər burulmuş, qarmaqarışmış strukturun içərilərinə nüfuz etməsi, təbii ki, müəyyən çətinliklərlə bağlıdır. Bu isə nəticədə proseslərin sürətinə öz mənfi təsirini göstərməlidir. Amberlite İRC-748- Pb^{2+} sistemi istisna olmaqla, bütün ionitlərlə kationların sorbsiyası $C_t/A-C_t$ koordinatlarında yüksək korrelyasiya əmsalı ilə xətti asılılıqla ifadə olunur ($R^2=0,97-0,98$). Bu isə öz növbəsində göstərilən asılılıqdan udulmanın maksimal qiymətini – A_{\max} və dəyişmə sabitinin qiymətlərini etibarlı şəkildə hesablamağa imkan verir. Temperaturun 25°C -dən 55°C -yə yüksəlməsilə proseslərin sürəti təxminən 1,5-2,5 dəfə artır. Aktivləşmə enerjiləri üçün aldığımız qiymətlər daxili diffuziya oblastında gerçəkləşən sorbsiya prosesləri üçün xarakterikdir [35, 79, 199]. Öyrənilən ionitlərlə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorb-

siyasını xarakterizə edən kinetik və termodinamik parametrlərin (diffuziya əmsalları, eksponensialonu vuruq, entalpiya, sərbəst enerji, aktivləşmə enerjisi və entropiyası, dəyişmə sabiti və entropiya vuruğu) qiymətləri cədvəl 3.2.1-də verilmişdir:

Cədvəl 3.2.1.

Öyrənilən ionitlərlə Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiyasının kinetik və termodinamik parametrləri

$D_i \cdot 10^{-7}$ sm ² /san	$D_0 \cdot 10^{-3}$ sm ² /san	$E_{\text{akt.}}$, kC/mol	$-\Delta S^*$, C/mol.K	$-\Delta H^0$, kC/mol	$-\Delta G^0$, kC/mol	K	$\lambda_{\text{e}}^{2e(\Delta S^*/R)}$ $\cdot 10^{-17}$ sm ²
Duolite C-467-Pb ²⁺							
0,85	0,197	13,50	44,64	17,86	4,55	6,29	1,169
Duolite C-467-Cu ²⁺							
0,70	0,616	16,80	73,44	25,24	3,36	3,88	0,365
Duolite C-467-Zn ²⁺							
0,64	0,012	18,50	68,48	22,82	2,41	2,65	0,006
Duolite C-467-Cd ²⁺							
0,45	0,0275	21,60	61,00	20,81	2,64	2,90	0,0246
Dowex M-4195-Cu ²⁺							
0,28	0,049	18,50	56,21	27,48	10,73	75,94	0,29
Dowex M-4195-Zn ²⁺							
0,16	0,7068	26,50	34,00	11,25	1,12	1,57	4,18
Dowex M-4195-Pb ²⁺							
0,145	0,959	27,50	31,47	18,13	8,75	34,26	5,68
Dowex M-4195-Cd ²⁺							
0,12	4,88	32,00	17,95	7,07	1,72	2,0	28,88
Diaion CR-11-Cu ²⁺							
0,75	0,087	17,50	51,375	18,55	3,24	3,70	0,518
Diaion CR-11-Pb ²⁺							
0,55	0,2156	20,50	43,88	16,43	3,36	3,88	1,276
Diaion CR-11-Zn ²⁺							
0,40	0,35	22,5	39,86	13,57	1,69	1,98	0,078
Diaion CR-11-Cd ²⁺							
0,35	0,844	25,0	32,54	11,77	2,074	2,31	0,005
Amberlite IRC-748-Zn ²⁺							
0,26	0,578	24,8	35,69	15,76	5,12	7,91	3,42
Amberlite IRC-748-Pb ²⁺							
0,21	0,727	31,6	14,64	9,84	5,47	9,12	0,43



Şəkil 3.2.4. Öyrənilən ionların Diaion CR-11, Duolite C-467 və Dowex M-4195 ionitləri ilə udulmalarının temperaturdan asılılıq qrafikləri

Kimyəvi reaksiyanın rolu əvvəldə Diaion CR-11, Dowex M-4195 və sink, qurğuşun (II) ionları üçün nəzərdən keçirilsə də, bu amilin öyrənilən bütün sistemlərə necə təsir etdiyini müəyyən etmək məqsədi ilə yenidən ikinci tərtib kimyəvi reaksiyalar üçün təklif edilmiş S.Y.Yeloviç tənliyindən – $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$ istifadə olunmuşdur. $\alpha\beta t$ hasilı vahiddən çox böyük olduqda tənlik – $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t)$ şəklinə düşür. Tənlik əsasən xətti formada istifadə olunur: $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha + \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$. Bu tənliklə ion dəyişmə zamanı ikinci tərtib reaksiyalar modeli üzrə kinetik məlumatların işlənməsi üçün ionit səthinin energetik baxımdan bircinsli olması nəzərdə tutulur. Tənlikdəki α parametri sorbentin səthinin

dolma dərəcəsi sıfıra bərabər olduqda kimyəvi reaksiyanın sürətini, β parametri isə sorbentin səthinin dolma dərəcəsindən və xemosorbsiyanın aktivləşmə enerjisindən asılılığını xarakterizə edir. q_t -lnt zaman anına uyğun sorbentin kütlə vahidinə düşən metal ionunun qatılığını (udulan ionun miqdarını) göstərir. q_t -lnt düz xətt asılılığından β -nın, ordinat oxundan kəsilən parçanın qiymətinə görə isə α -nın qiyməti tapılır. Öyrənilən ionların ionitlərlə tarazlıqlarının yaranma müddəti 120-240 dəqiqə aralığında dəyişir. Korrelyasiya əmsallarının məqbul qiymətləri ($R^2 > 0,95-0,96$) kimyəvi rabitənin (kompleksəmələgəlmənin) sorbsiya proseslərinin kinetikasında xelatəmələgəlmənin əhəmiyyətli rolu olduğunu göstərir. Kinetik əyrilərin başlanğıc hissələrində təcrübədən alınan qiymətlərlə ikinci tərtib reaksiyalar üçün təklif edilən tənliklə alınan nəticələrin çox yaxından uzlaşması koordinasiya rabitənin yarandığına sübut ola bilər. Bütün hallarda qatılıq dəyişmə sabitinin qiymətləri ionitlərin doyma dərəcəsindən asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Eyni qatılıqlı məhlullardan sorbsiya zamanı ionitin sorbsiya etdiyi iona görə seçiciliyi nə qədər yüksək olursa, prosesin sürəti də buna paralel olaraq yüksəlir. Diffuziya əmsalları, sürət sabitləri və entropiya vuruqları üçün alınan qiymətlər əsasında proseslərin sürətləri haqqında əsaslandırılmış mühakimə yürütmək mümkündür. Belə ki, yüksək sürətlə gedən proseslərdə termodinamik kəmiyyətlər minimal qiymətlərlə xarakterizə olunur. Nisbətən zəif sürətlə gedən proseslər üçün aktivləşmə enerjisi böyük qiymətlərlə xarakterizə olunduğundan, belə reaksiyalarda temperaturun yüksəlməsi reaksiyanın sürətinə ciddi müsbət təsir göstərir.

Bu mənzərə $\ln D - \frac{1}{T} \cdot 10^3$ qrafik asılılığından daha aydın görünür. Aktivləşmə enerjisi üçün hesabladığımız qiymətlər daxili diffuziya sahəsində gedən iondəyişmə prosesləri üçün xarakterikdir. İonitlərin ionlarla dolmasına paralel istilik axını intensivliyinin azalması, fikrimizcə, sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin daxilinə diffuziyaları

zamanı əlavə enerji sərfi ilə bağlıdır. Bütün hallarda sərbəst enerjinin mənfi qiymətləri – $\Delta G < 0$ proseslərin otaq temperaturunda özbaşına getməsinə şərtləndirir. Hesablamalardan alınan ən mühüm nəticə seçiciliyin yüksəlməsi ilə entropiyanın ədədi qiymətlərinin azalması və sistemin daha nizamlı vəziyyətə can atması faktıdır. Bütün hallarda istiliyin ayrılması və entropiyanın azalması ilə seçicilik entalpiya amili ilə idarə olunur. Dowex M-4195 Cu^{2+} ionu üçün seçici ionit kimi təklif edildiyindən, eyni şərtlər daxilində onun Zn^{2+} ilə birgə sorbsiyasında ionit birinciyə qarşı təxminən 15,6 dəfə, pH-ın 2,7 -2,8 qiymətlərində isə 7 dəfə artıq seçicilik göstərir.

Məlum olduğu kimi, sorbentlərin attestasiyasının aparılması üçün onların şişmə dərəcələri, məsaməlilikləri, səthlərinin xüsusi sahəsi kimi göstəricilərin təyin edilməsinin xüsusi əhəmiyyəti vardır. İonitin təmasda olduğu həlledicinin və nəzərdə tutulan məhlulların sorbent dənələrinin daxilinə nüfuz etməsi onun şişməsinə səbəb olmaqla, kütləsinin və həcmının artmasına, polimerin strukturunun dəyişməsinə səbəb olur. İonitin şişmə dərəcəsinə asılı olaraq ionların hərəkətiliyi, deməli, sorbsiyanın sürəti, məhlulun elektrik keçiriciliyi, ionların hərəkəti ilə bağlı digər kinetik proseslər, eləcə də bərk fazanın seçiciliyi və dəyişmə tutumu kimi vacib göstəricilər tənzimlənir. Qeyd edilənlər ionitlərin istismar göstəriciləri içərisində şişmə dərəcəsinin vacib element olduğu gerçəkliyini ortaya qoyur. Sorbentlərin şişməsinin miqdarı göstəricisi kimi rütubət tutumu əmsalından istifadə olunur – $K_{\text{rüt}}$. Bu kəmiyyət 1q quru sorbentin özünə birləşdirdiyi suyun qramlarla miqdarını göstərir, qravimetrik və həcmi üsullarla müəyyən edilir. Sorbentin şişmə dərəcəsi onun dəyişmə tutumundan, sorbatın qatılığından, əks ionun təbiəti və yükündən, fəal qruplarla əks ionların arasındakı rəqabətin davamlılığından asılıdır:

$$K_{\text{rüt}} = (m - m_0) / m_0$$

Distillə suyundan ammoniyak-asetat bufer sistemə keçid zamanı Diaion CR-11 ionitinin qranulometrik tərkibindən asılı

olaraq şişmə dərəcəsinin yüksəlməsi müşahidə olunur. Bu hal aminopolikarboksil tipli sorbentlər üçün xarakterikdir. Məsələn, belə vəziyyət Chelex 100 və Amberlite IRC-748 ionitlərində də müşahidə olunub. Belə ki, bu ionitlər H^+ formadan Na^+ formaya keçirilərkən şişmə dərəcələri uyğun olaraq 30 və 100% artmışdır. Bu effekt yəqin ki, karboksil qrupları ilə sorbentin funksional qrupunun azot atomları arasındakı hidrogen rabitəsinin mövcudluğu ilə bağlıdır (betain quruluşlu). Nəticədə protonun hidrofiliyi azalır. Ammonyakasetat bufer məhlulunda protonların böyük hidrofiliyə malik NH_4^+ ionlarına dəyişməsi baş verir. Nəticədə sorbentin su molekulunu tutub saxlamaq qabiliyyəti (hidrofiliyi) yüksəlir. Bu isə öz növbəsində şişmə dərəcəsinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Qeyd edilməlidir ki, ionitlərin şişməsi dönr prosesdir. Ammonyak-asetat bufer məhlulundan müxtəlif qatılıqlı xlorid turşusu məhlullarına keçiddə isə sorbentin həcmi əvvəlki vəziyyətinə qədər azalır. Apardığımız təcrübələrdə müəyyən olunmuşdur ki, Diaion CR-11 – 3,43, Dowex M-4195 isə 1,66 şişmə əmsalları ilə xarakterizə olunur. Göründüyü kimi, Dowex M-4195 ilə müqayisədə Diaion CR-11 iki dəfə yüksək şişmə dərəcəsi ilə xarakterizə olunur. Bu Diaion CR-11-in yüksək məsələli matrisaya malik olması ilə izah olunmalıdır. Bu səbəbdən də bütün hallarda Diaion CR-11-lə sorbsiya tarazlığı daha sürətlə yaranır. Duolite C-467 polimafoliti də 3,5-ə bərabər daha yüksək şişmə dərəcəsi ilə xarakterizə olunduğundan, onunla da öyrənilən ionların sorbsiya tarazlıqları çox sürətlə yaranır. Şişmə dərəcəsinə təsir edən və ionitləri xarakterizə edən digər vacib göstərici onların strukturlarının məsələliliyidir. Bu göstərici $195,85^{\circ}C$ -də azot buxarlarının adsorbsiyası-desorbsiyası metodu ilə avtomatik qaz adsorbsiyası analizatorunda aparılır. Bizdə bu təcrübələri aparmaq üçün şərait olmadığından, qeyd etdiyimiz göstəricini və araşdırdığımız ionitlərin səthinin sahəsini müəyyən etmək mümkün olmamışdır.

3.3. Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının Diaion CR-11 vəowex M-4195 ionitləri ilə sorbsiyasının mikrokəlorimetrik öyrənilməsi

Metal ionlarının sorbsiyasının mexanizminin və kinetikasının öyrənilməsində digər metodlarla yanaşı, mikrokəlorimetrik metoddan da geniş istifadə olunur. Bir sıra məqələlərdə 3d metal ionlarının (əsasən mis, nikel, kobalt, nadir hallarda isə sink, manqan (II) ionlarının tərkibində fosfor saxlayan ionitlərlə və poliamfolitlərlə, karboksil kationitlərlə və KU-2 sulfokationiti ilə) mikrokəlorimetrik öyrənilməsi həyata keçirilmiş, proseslərin mexanizmi və kinetikasi ilə bağlı maraqlı məlumatlar bu sahənin mütəxəssislərinin mühakiməsinə təqdim edilmişdir [30, 48-49, 78, 100, 141]. Eyni və ya oxşar kimyəvi təbiətli ionitlərlə sorbsiya proseslərinin seçiciliyi və sürəti əhəmiyyətli dərəcədə polimer zəncirin quruluşundan və onun sərtliyindən asılı olduğundan, öyrəndiyimiz proseslərdə bu amillərə xüsusi diqqət verilmişdir. Hər iki ionit yüksəkmolekullu zəncirin sıxlığı, funksional qrupların vahid həcmdə qatılıqları (miqdarları) və təbii ki, sorbsiya tutumları ilə fərqlənir. Dowex M-4195 polimer zəncirinin quruluşuna görə makroməsəmli, Diaion CR-11 isə yüksəkməsəmli olmaqla fərqlənir. Bu hissədə mikrokəlorimetrik metodla öyrəndiyimiz ionların məlum ionitlərlə sorbsiyası zamanı funksional qrupların geniş doyma intervalında termoeffektlərin necə yaranması qanunauyğunluqları nəzərdən keçiriləcəkdir.

Araşdırmalar differensial MID-200 mikrokəlorimetrində, göstərilən metodikaya uyğun aparılmışdır: Bütün növ kompleksmələğətirici ionitlər üçün deprotonlaşmış forma koordinasiya-fəal forma olduğundan, Diaion CR-11 Na-formada, Dowex M-4195 isə sənayedə buraxılan formada-sulfat formasında təcrübələrə cəlb olunmuşdur. Qeyd etdiyimiz ion formalarında 0,200 q ionit nümunəsi 4,00 ml su ilə birgə şüşə ampulaya yerləşdirilmiş, nümunələrin tam şişməsi üçün 24 saat bu

vəziyyətdə saxlanmışdır. Bundan sonra 25⁰C-ə tənzimlənmiş kalorimetrin ölçmə özəyinə yerləşdirilərək, cihazın çıxış göstəricisinin baza xəttinə mikropipetin köməyiylə 1,00 ml 1,00-2,50 qMe/l qatılıqlı, termostatlaşdırılmış konteynerdə 25⁰C-ə qədər qızdırılmış uyğun metal duzunun məhlulu əlavə edilmişdir. İstilik ayrılması intensivliyinin – W hesablanması ballistik əyrinin gedişinə ikinci eksponentin təsiri nəzərə alınmaqla

$$W = A[g + K_1^{-1} \cdot dg/dt + K_1^{-1}(dg/dt)_{t=0} \exp(-K_2 t)]$$

tənliyinə görə aparılmışdır [48]. Tənlikdəki A, K₁ və K₂ – sistemi xarakterizə edən sabitləri, g – termoqramların baza xəttindən kənara çıxmanı, t – saniyə ilə zamanı göstərir.

İstilik ayrılmasını ölçməklə yanaşı, yuxarıda göstərdiyimiz şəraitdə 1, 2, 3 dəqiqə ərzində və bütün kalorimetrik təcrübələr ərzində ionitlər tərəfindən udulan ionların miqdarı təyin edilmişdir. Öyrənilən ionların tarazlıq məhlullarında qalıq miqdarları Thermo Scientific iCE 3500 markalı atom-absorbsion spektrometrində təyin edilmişdir. Qeyd edilən zaman müddətində udulan ionların miqdarı əvvəldə də qeyd etdiyimiz qaydada ilkin və sorbsiyadan sonrakı qatılıqlar arasındakı fərqə

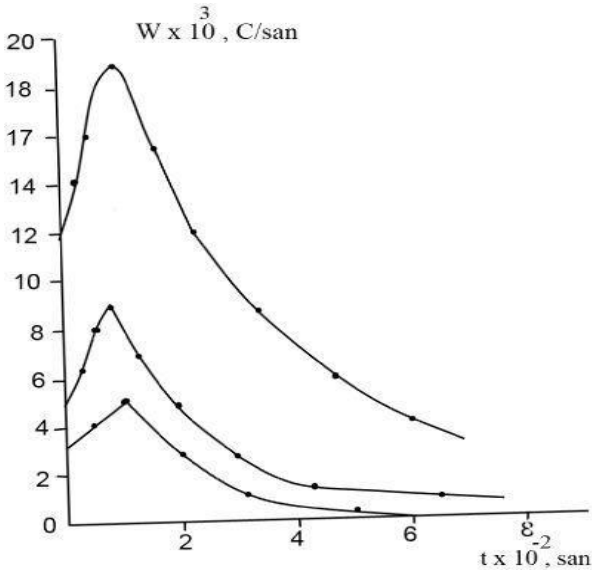
əsasən hesablanmışdır. Kalorimetrik ölçmələrin nəticələrinə əsasən sorbsiyanın müxtəlif t aralıqları üçün istilik ayrılması

payı η (bu kəmiyyət ionların udulma dərəcəsinə – F-ə mütənəsibdir) təyin edilmişdir. $Bt=(F/1,08)^2$ asılılığından istifadə edərək, effektiv diffuziya əmsallarının qiymətləri

$D_{\text{eff}}=(B \cdot r_0^2/\pi^2)$ tənliyindən hesablanmışdır. Bu formuldakı B – Bt -t düz xətt asılılığının əyilmə bucağından təyin edilən kinetik əmsal, r_0 – sm-lə ifadə edilən ionit dənəsinin radiusunu göstərir.

Məlumdur ki, iondəyişmənin entalpiyası ionit fazasının dolma dərəcəsiindən asılı olmaqla, alınan kəmiyyət həm işarəsini, həm də ədədi qiymətini dəyişə bilər. Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, proseslərin başlanmasından 2-3 dəqiqə sonra istilik axını intensivliyinin azalması ilə əyrilərin xarakteri bütün hallarda bir-birinə tamamilə oxşayır. Sorbsiya olunan ionların məhluldakı başlanğıc qatılıqları 1,0 q/l-dən 2,50 q/l-dək

yüksəldikdə poliamfolitlərin metal ionları ilə dolma dərəcələri 7,5%-dən 79,6%-ə qədər yüksəlir. Əgər inonitlərin aşağı dolma dərəcəsində sorbsiya əsasən ionitin səthində yerləşən funksional qrupların metal ionları ilə qarşılıqlı təması hesabına baş verirsə (bu zaman ciddi enerji sərfi tələb olunmur), doyma dərəcəsinin yüksəlməsi zamanı sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin dərinliklərinə nüfuz etməsinə ehtiyac duyulur. Bu isə öz növbəsində ancaq müəyyən enerji sərfi ilə bağlı ola bilər. Nəticədə hər iki ionitdə proseslərin ekzotermikliyi hiss ediləcək dərəcədə azalır. İstər ionitlərin seçiciliyi, istər də onların istilikayırma qabiliyyətləri hər iki ionitdə $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ sırası üzrə azalır. 1,00 qMe/l başlanğıc qatılıqlı məhlullardan sorbsiyanın yarımdeyişmə müddəti 1350-3000 saniyədən 3000-7500 saniyəyədək yüksəlir (şəkil 3.3.1.).



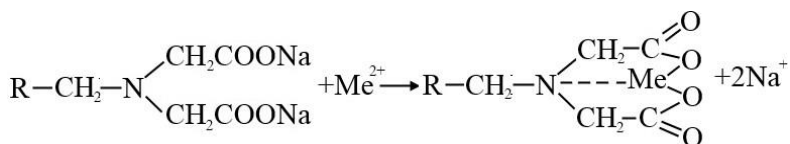
Şəkil 3.3.1. Quru Diaion CR-11 ilə Zn^{2+} -ionlarının termokinetik sorbsiya əyriləri. Məhlulun qatılığı: yuxarıdan aşağıya – 1,2-C₀-1,0 qMe/l, 3-2,5 qMe/l.

Pb^{2+} -ionu ilə də təxminən eyni mənzərə müşahidə olunur. Dowex M-4195 ilə hər iki ionun termokinetikasının öyrənilməsində müşahidə edilən əsas fərq Diaion CR-11-lə müqayisədə sorbsiya tarazlığının xeyli gec yaranmasında özünü göstərir. Araşdırdığımız ionların sorbsiya sürətlərinin və termokimyəvi göstəricilərinin zamanla dəyişməsi qanunauyğunluqlarını izlədikdə, bütün hallarda sorbsiya sürətinin azaldığını görürük. Termokinetikanın zamanla dəyişməsi isə həm öyrənilən ionitlər, həm də ionlar üçün fərqli mənzərələrlə xarakterizə olunur. Bəzi hallarda davam edən ekzoproses nisbətən qısa və az intensivlikli endoproseslə əvəzlənir. Ekzo- və endoproseslərin dövrləri ionitlərin təbiətindən asılı olduğu kimi, metal ionlarının xarakterindən də asılıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, nəzərdən keçirdiyimiz bütün proseslər ekzotermik olmaqla, iondəyişmə reaksiyaları üçün xarakterik entalpiya kəmiyyətləri diqqəti çəkir: $\Delta H < 0$. Kənarçıxma ancaq kadmium ionlarının Dowex M-4195 ilə sorbsiyası zamanı müşahidə olunmuşdur. Hətta bu halda belə, ekzoeffektin endoeffektə çevrilməsi zamanı belə, bu hadisə aydın formada müşahidə olunmur. Bütün öyrənilən sistemlər üçün elə dövrlər müşahidə olunur ki, istilikudulmanın intensivliyi istilikayırmannın intensivliyindən böyük olur. Müşahidə olunan bu effekt isə inteqral termokinetik ayrılarda çökək şəkildə özünü göstərir. Bu dövrlərdə funksional qrupların və metal ionlarının dehidratlaşması, polimer matrisasının deformasiyası ilə əlaqədar öyrənilən sistemlərin enerji səfləri daha aydın ifadə olunur. Sorbsiya tarazlığı yarandıqdan sonra belə, öyrəndiyimiz bütün sistemlər üçün hələ uzun müddət, çox kiçik intensivliklə xarakterizə olunsa belə, termoeffekt müşahidə olunur.

İonitlərin duz forması ilə müqayisədə turşu və əsas formalarının öyrənilən ionlara qarşı hansı münasibəti göstərəcəyini yoxlamaq məqsədi ilə onların göstərilən formaları ilə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının da mikroklorimetrik araşdırılması nəzərdən keçirilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, funksional qrupların ion for-

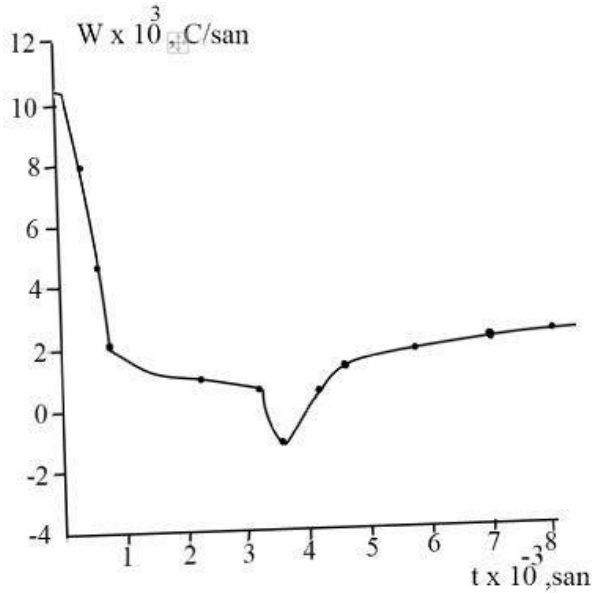
malarının dəyişməsi proseslərin entalpiyasına elə də ciddi təsir göstərmir. Ekzotermik olmaqla ayrılan istiliyin miqdarı turşu və əsas formalı ionitlərdə duz formada müşahidə olunan istilikdən daha çox olur: ($\Delta H_{\text{OH}^-} < \Delta H_{\text{Na}^+} < \Delta H_{\text{H}^+}$). Fikrimizcə, bunun səbəbi

hidroksil və natrium ionları ilə müqayisədə protonun dəyişməyə daha asan daxil olması və daha az enerji sərfi ilə əlaqədardır. Eyni zamanda ionların sorbsiyası zamanı entalpiyalar arasındakı fərqi izah edərkən deformasiya və hidratlaşma effektlərini də nəzərdən qaçırmaq olmaz. Əvvəldə də qeyd etdiyimiz kimi, iminodisirkə funksional qruplu ionitlərlə ikivalentli metal ionlarının sorbsiyası ion dəyişmə ilə yanaşı, imin azotu ilə metal ionları arasında, Dowex M-4195 ilə isə bis-pikolilamin azotları ilə metal ionları arasında koordinasiya rabitənin yaranması ilə izah olunur. Təklif olunan bu model kimyəvi rabitələrin yaranması ilə bağlı çağdaş təsvürlərlə uzlaşmaqla, çoxlu sayda araşdırmalarla instrumental metodların köməyiylə də öz təsdiqini tapmışdır [19, 110, 166, 172, 184-185, 194-195, 198, 202-204]. İQ-spektroskopik metodla aparılan analizlərlə 420-650 sm^{-1} tezliklərdə N-Me rabitəsinin varlığı çoxsaylı araşdırmalarda elmi ictimaiyyətin mühakiməsinə təqdim edilmişdir. Monoqrafiyamızda da bu haqda yetərinəcə məlumat vardır.



Bir qism müəlliflərə görə, sorbsiya proseslərinin ekzotermikliyinə koordinasiya qarşılıqlı təsirin (poliamfolitlərin funksional qruplarının azot, fosfor atomları ilə metal ionları arasında yaranan rabitə) ciddi təsiri mübahisə predmeti deyil. Lakin Cu^{2+} ionlarında digər ionlarla müqayisədə koordinasiya qarşılıqlı təsirin enerjisi daha böyükdür [26]. Araşdırdığımız bütün sorbsiya prosesləri üçün müşahidə etdiyimiz ümumi cəhət proseslərin əvvəlində ekzoproseslərin kəskin şəkildə sönməyə meyillənməsi və sonrakı 30-45 dəqiqə ərzində praktik olaraq proseslərin

intensivliyinin dəyişməməsi olmuşdur. Sorbsiya proseslərinin entalpiyasının ölçülməsi ilə bağlı son dövrlərdə belə bir fikir formalaşmış ki, kompleksmələğətirici ionitlərdə ölçülən entalpiya additiv kəmiyyət olub, təkcə başlanğıc maddələrin və reaksiya məhsullarının əmələgəlmə entalpiyasından asılı olmayıb, həm də koordinasiya mərkəzlərin yaranması üçün polimer zəncirin konformasiya dəyişikliyi ilə bağlı sistemin energetik sərfi ilə əlaqədardır. Bunu kompleksmələğətirici metal ionlarının elektron konfigurasiyası və məhlulda müqayisədə ionit fazasında “özlülüyn” yüksəlməsi hesabına metal kompleksmələğətirici kationun ionit daxilinə diffuziyasına qarşı müqavimətini dəf edən qüvvələrin varlığı diqtə edir (şəkil 3.3.2) [11-13].



Şəkil 3.3.2. Quru Dowex M-4195 ilə Pb²⁺-ionlarının 1,0 q Me/l qatılıqlı Pb(NO₃)₂ məhlulundan sorbsiyası zamanı tam termokinetik əyri

Kalorimetrik ölçmələrdən aldığımız məlumatlar əsasında poliamfolitlərlə Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının sorbsiyasının kinetikasının xarakteri və mexanizmi təyin olunmuş və sorbsiya prosesləri üçün xarakterik olan diffuziya əmsallarının və yarımdəyişmə müddətlərinin qiymətləri hesablanmışdır. Bütün sistemlər üçün $\eta=f(t^{1/2})$ xətti asılılığı müşahidə olunur. Bu işə öyrənilən ionların 1,00 qMe/l-dən az olmayan ilkin qatılıqlı məhlullarından sorbsiya zamanı ionların gel diffuziyasının aparıcı rola malik olduğunu düşünməyə əsas verir. Mikrokalorimetrik ölçmələrin nəticələrinə əsasən qeyd edilən ionların daxili diffuziya əmsalları üçün Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ilə aldığımız kəmiyyətlər uyğun olaraq belədir: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} : $7,5 \cdot 10^{-8}$; $5,5 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-8}$; $3,5 \cdot 10^{-8}$ və $3,44 \cdot 10^{-8}$; $2,75 \cdot 10^{-8}$; $1,86 \cdot 10^{-8}$; $1,35 \cdot 10^{-8}$ sm²/san. Dowex M-4195 ilə müqayisədə Diaion CR-11-də funksional qrupların daha bərabər və hamar paylanması, eləcə də yüksək məsaməlilik axırınıcı ilə sorbsiya sürətinin əhəmiyyətli dərəcədə yüksək olmasına və tarazlığın daha sürətlə yaranmasına səbəb olur (cədvəl 3.3.1.).

Cədvəl 3.3.1.

Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} və Pb^{2+} -ionlarının Dowex M-4195 və Diaion CR-11 ionitləri ilə sorbsiya proseslərinin termokinetik və termokimyəvi parametrləri

İonit	Cu^{2+}			Zn^{2+}		
	ΔH , C/mq-ion	$t_{1/2}$, dəq	W_{max} mVt/ mq-ion	ΔH , C/mq-ion	$t_{1/2}$, dəq	W_{max} mVt/m q ion
Dowex M-4195	-28,60	48,8	136,4	-18,44	90,2	84,3
Diaion CR-11	-18,55	22,4	84,8	-13,57	41,9	393,6

Cədvəl 3.3.1.-in davamı

İonit	Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	ΔH , C/mq-ion	$t_{1/2}$, dəq	W_{\max} mVt/mq-ion	ΔH , C/mq-ion	$t_{1/2}$, dəq	W_{\max} mVt/mq-ion
Dowex M-4195	-17,10	124	158,9	-23,46	61,0	242,8
Diaion CR-11	-11,77	47,9	342,8	-16,43	30,5	152,8

Cədvəldən görüldüyü kimi, polimer zəncirin strukturu proseslərin sürətini, eyni zamanda sorbsiyanın termokinetiasını da müəyyənləşdirir. Belə ki, Diaion CR-11 ilə öyrənilən ionların sorbsiyası təqribən 200-240 dəqiqədə başa çatdığı halda, Dowex M-4195 ilə bu proses 260-300 dəqiqədə yekunlaşır. Proseslərin kinetikasında əsaslı fərq başlanğıc mərhələdə özünü daha aydın büruzə verir. Belə ki, 25-50 dəqiqə ərzində Diaion CR-11 ilə ionların təxminən 50%-ə yaxını sorbsiya olunduğu halda, həmin müddət ərzində Dowex M-4195 ilə maksimum 22-25%-i sorbsiya olunur. Bütün deyilənləri yekunlaşdıraraq belə nəticəyə gəlmək mümkündür ki, araşdırılan ionitlər üçün maksimal termoeffekt prosesin başlanğıc mərhələsində, sorbsiya proseslərinin ionit dənələrinin səthində getdiyi zaman 2-3 dəqiqə ərzində müşahidə olunur. Sonra həm sorbsiyanın sürəti, həm də termoeffektin intensivliyi azalır, sorbsiya olunan ionların ionit dənələrinin daxilinə diffuziyası gerçəkləşməyə başlayır, müşahidə olunan mənzərə isə belə olur: polimer zəncirin sıxlığı nə qədər az olursa, metal ionlarının ionit dənələrinin daxilinə diffuziyası daha sürətlə gerçəkləşir.

Sonda bir daha sorbsiya proseslərinin ümumilikdə entalpiyasının təyində, eləcə də sorbsiyanın müxtəlif dövrlərində proseslərin energetikasını təyin edən bir sıra amillərin aydınlaş-

dırılmasında mikrokalorimetrik metodun son dərəcə etibarlı və informativ olduğunu qeyd etməkdə fayda olduğunu düşünürük.

3.4. KU-2x8 kationiti ilə Zn²⁺ ionlarının sorbsiyasının dinamikası

Tədqiqatlara başlayarkən bir sıra obyektiv səbəblər üzündən qüvvətli və zəif turşu xassəli KU-2x8 və KB-4Px2 markalı kationitlərin də araşdırmaya cəlb olunması nəzərdə tutulmuşdu. Lakin sonradan ədəbiyyat materialları ilə tanışlıq bu istiqamətdə xeyli araşdırma aparıldığını, ümumiyyətlə, qeyd edilən ionitlərlə Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının sorbsiyasının tarazlıq şəraitinin, proseslərin kinetikasının, bir sıra digər məsələlərin, işlənmiş ionitlərin desorbsiya şəraitinin öyrənilməsinə lüzum qalmadığı qənaətinə gəldik. KU-2x8 kationiti əsas xüsusiyyətlərinə görə (kationit tərkibində ancaq bir iondəyişdirici sulfogrup – R-SO₂OH saxlayır; kationit stiroulun 8% divinil-benzolla dənəvər sopolimerini sulfolaşdırmaqla sintez edilmiş, kationitin satış nümunəsinin 1 m³-nin kütləsi 800 kq, tam regenerasiya zamanı dinamik dəyişmə tutumu 1360 ekv/m³-dir) dinamik prosesləri öyrənmək baxımından çox əlverişli olduğundan, bu ionitlə Zn²⁺ və Pb²⁺ ionlarının dinamikasını öyrənməyi qərara aldıq. KB-4P-2 isə gel strukturlu olub, ancaq karboksil funksional qrupları saxlamaqla, KU-2x8 kimi monofunksionaldır. Kationiti metilmetakrilatı 2,5% divinilbenzolla suspenziyalı sopolimerləşmə yolu ilə sintez edib, sonradan sopolimerin efir qrupları sabunlaşdırılır. Kationit Na⁺-formada buraxılır. Keçən əsrin ortalarından məlum olan bu kationitin, demək olar ki, bütün xassələri (xarici ölkə analoqları ilə müqayisəli xarakteristikası, bir və iki valentli ionlara qarşı münasibəti, öyrənilən ionlara görə seçicilik sırası, ikivalentli ionlara qarşı seçiciliyinə görə onların birvalentli ionlardan ayrılma şəraitinin müəyyən edilməsi və digər bir sıra məsələlər) ədəbiyyatda kifayət qədər işıqlandırılıb. KU-2x8 ilə bağlı məlum bir faktı qeyd etməkdə fayda olacağını düşünürük.

Belə

ki,

sulfokationitlər istismara buraxıldıqdan az sonra onların funksional qruplarının kompleksməhləgətirən metal ionları ilə davamlı komplekslər əmələ gətirə bilmədiklərinə görə istismardan çıxarılmaları haqda məlumatlar elmi dövriyyədə dolaşmağa başladı. Səbəb kimi sorbsiya prosesində əsasən məhlulda arzu olunan komplekslərin yaranması və liqand sorbsiyanın əngəllənməsi göstərilirdi [85, 88]. Bununla əlaqədar son dövrlərdə üstünlük iminodisirkə funksional qruplu və ya tərkibində azot- fosfor saxlayan poliamfolitlərə verilir [72, 85, 101]. Bu siniflərə daxil olan ionitlərin funksional qrupları kompleksməhləgəlmə reaksiyaları vasitəsilə metal ionları ilə əlaqəyə girməklə, həm iondəyişmə, həm də kompleksməhləgəlmə hesabına daha qüvvətli rabitə yaradır. Bir az irəliyə gedərək qeyd etməyi lazım bilir ki, KU-2x8 ilə Zn^{2+} -ionlarının dinamikasının yazılımasında nəzərə çarpacaq uğur əldə edilmədiyindən, KB-4P-2, Diaion CR-11 və Amberlite IRC-748 ilə də bu proseslərin öyrənilməsinə əlavə vaxt ayrılmasına lüzum görmədik. KB-4P-2 ilə ikivalentli metal ionlarının sorbsiyası ilk baxışdan karboksil qrupuna bağlı Na^{+} -ionunun Me^{2+} -ionları ilə əvəzlənməsi kimi təsəvvür edilsə də, son dövrlərin instrumental araşdırmalarına görə, iondəyişmə proseslərini paralel olaraq kompleksməhləgəlmə reaksiyaları da müşayiət edir [88-90]. Buna görə də, iondəyişmə prosesləri üçün nəzərdə tutulmuş modelləri [14, 15, 38, 53, 66, 88] digər kompleksməhləgəlmə ilə mürəkkəbləşən proseslərə tətbiq edib, uğurlu nəticə ala biləcəyimizi düşünmədiyimizdən KB-4P-2 ilə sink və ya qurğuşun (II) ionlarının dinamikasını öyrənməməyə qərar verdik.

Dinamik şəraitdə sorbsiya zamanı hərəkətsiz kolonkadan aramsız məhlul buraxılır, ya da fasiləsiz şəkildə sorbent və məhlulun əks axın üzrə hərəkəti təmin edilir. Statik üsulla müqayisədə dinamik proseslərin üstünlüyü, məhlulun yeni payları ilə sorbentin işlənməyən hissəsini tamamilə doymuş vəziyyətə çatdırmaqla, daha dərin təmizlənmənin təmin edilməsidir. Statik üsuldən fərqli olaraq, dinamikada məhlulun

başlanğıc qatılığından asılı olmayaraq sorbentın dəyişmə tutumunun tam istifadə olunmasına (qabarıq izotermə xarakterizə olunan hallar üçün) nail olmaq mümkün olur. Çökük izotermə xarakterizə olunan proseslər üçün sorbsiya cəbhəsinin yayılması hesabına dəyişmə tutumunun tam istifadə olunmasına nail olmaq mümkün olmasa da, dinamik üsulun üstünlüyü mübahisəsiz qəbul edilir.

Dinamik proseslərin kinetikasının xarici və daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu hallar üçün təklif edilən tənliyin həlli Q.Yelkin, kimyəvi kinetika üçün isə Y.Leykin tərəfindən həll edilmişdir [53, 66]. Eyni zamanda $\ln F/(1-F)-f(t)$ koordinatlarında əyrinin formasına və $t_i-t_{0,5}-\ln(F/1-F)$ asılılığına görə təklif edilən modellər içərisində daha adekvat olanını seçməyə imkan verən meyarlar təklif edilmişdir. Qabarıq əyrilər üçün tangensin azalması xarici diffuziya, artması isə daxili diffuziya amilinin mövcudluğunu təsdiq edir [44-45].

Kolonkadan buraxılan məhlulun axın sürətini dəyişdirməklə (1; 2,0; 2,5; 5,0 ml/dəq) dinamik şəraitdə H^+ -formalı KU-2x8 kationiti ilə Zn^{2+} ionlarının sorbsiyası öyrənilmişdir. Statik təcrübələrdən 1q Zn^{2+}/l qatılıqlı məhlulla sorbsiya parametrlərinin daha əlverişli olduğu müəyyən edildiyindən, təcrübələr də göstərilən qatılıqlı məhlullarla aparılmışdır. Süzüntüdə Zn^{2+} ionlarının qatılığı erioxrom qarası T-dən indikator kimi istifadə etməklə kompleksometrik üsulla təyin edilmişdir [108]. 10,0 q kationit distillə suyunda şişmiş halda kolonkalara doldurulmuş, kationitin şişmə əmsalı 2,8-ə bərabər olduğundan, onun kolonkadakı həcmi $28 \pm 0,2$ ml olmuşdur. Kolonkanın diametri 1,0 sm olduğundan, məhlulların xətti axın sürətləri uyğun olaraq 0,0212; 0,0424; 0,053 və 0,106 sm/san olmuşdur.

Həm statik təcrübələrdən alınan nəticələr, həm də dinamik əyrilərin forması Zn^{2+} ionlarının KU-2x8 kationiti ilə sorbsiyasının kinetikasının daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu göstərir. Bu səbəbdən eksperimental məlumatların

məlum modellərdən biri ilə yazılmasının mümkünlüyünü Q.Yelkin və həmkarlarının təklif etdikləri tənliklə yoxlamağı qərara aldıq [66]:

$$V_t = \left(\alpha + \frac{m}{C_0} \right) V_{kol} - \frac{\omega}{\beta_{in} (K_i - 1) \exp\left(\frac{C_t}{C_0} K_i\right) - 1} \ln \frac{C_t}{C_0} \quad (3.4.1.)$$

Tənlikdə $V_t - t$ zamanına uyğun kolonkadan buraxılan məhlulun həcmi, ml; m – ionitin tutumu, mmol/ml; C_0 – kolonkadan buraxılan məhlulun başlanğıc qatılığı, mol/l; V_{kol} – kolonkadakı ionitin həcmi, ml; ω – kolonkadan buraxılan məhlulun həcmi sürəti, ml/san; β_{in} – daxili kütləötürmə əmsalı, l/san; K_i – seçicilik əmsalı, $C_t - t$ zamanına uyğun kolonkanın çıxışında komponentin (ionun) qatılılığıdır, mol/l.

Bu tənliyin başlanğıc postulatlarına əsasən, əgər dəyişmə sabiti sorbentin doyma dərəcəsindən qüvvətli şəkildə asılı deyilsə və həlledicinin daşınması prosesin energetikasına ciddi təsir göstərmirsə, öyrəndiyimiz sistemlərə tətbiq edilə bilər. Tənliyin sadəliyi və əsas müəyyənədiçi parametrlərin mövcudluğu, onun tətbiqini asanlaşdırır, istifadə imkanlarını xeyli genişləndirir.

Yuxardakı tənlikdə $C_t/C_0 = F$ (ionun doyma dərəcəsi) qəbul edib, bir neçə sadə çevirmə apardıqdan sonra tənliyin daha sadə formasını almaq olar:

$$V_t = \left[\alpha + \frac{m}{C} \left(V_{kol} - \frac{\omega}{\beta_{in} (K_i - 1) \left[\ln \frac{F}{K_i} \right]} \right) \right] \quad (3.4.2.)$$

Bu tənlikdə C_0 , V_{kol} və α – sabit kəmiyyətlər olub, ədədi qiymətləri eksperimentlərin qoyuluşunda məlum olur. $\alpha=0,4$ ədəbiyyatdan məlumdur [14]. Beləliklə, axırncı tənlikdə üç naməlum parametrin tapılması tələb olunur. K_i və m -in qiymətləri statik təcrübələrdən asanlıqla müəyyən edilsə də ($K_i=2,14$, $m=192$ mq/q; $2,8=68,57$ mq/ml), daxili kütləötürmə əmsalının – β_{in} qiymətinin müəyyənləşdirilməsi bəzi çətinliklərlə bağlıdır. Bu məsələyə həsr olunmuş materiallardan β_{in} -in hesablanması yanaşmalarda aydın mənzərə müşahidə edilmədiyindən, dayaq nöqtəsi kimi öz baxışımıza üstünlük verdik. Bu məqsədlə doyma

dərəcəsinin $F=0,01$ qiymətinə uyğun β_{in} -in qiymətləri hesablanmışdır. $F=0,01$ sıçrayış anına uyğun gəldiyindən, süzüntüdə Zn^{2+} -in qatılığı F -in həmin qiymətinə uyğun təyin edilmişdir. Təcrübədən alınan məlumatlar məhlulun axın sürətinin yüksəlməsi ilə daxili kütləötürmə əmsalının artdığını göstərir. Ola bilsin ki, bu fakt prosesə müəyyən dərəcədə xarici diffuziya amilinin təsiri ilə əlaqədardır. Hesablamalar göstərir ki, $\ln \beta_{in} - \ln u$ asılılığı xətti xarakter daşıyır (u – məhlulun xətti axın sürəti, sm/san) və $\ln \beta_{in} = 1,051 \ln u - 5,92$ tənliyi ilə ifadə edilə bilər. 1,05-ə bərabər $\ln u$ -ya məxsus əmsal öyrənilən sürət intervalında proseslərin daxili diffuziyanın nəzarətində olduğunu təsdiq edir [14]. Axın sürətinin 1,0-2,5 ml/dəq intervalında $\ln u - \ln \beta_{in}$ asılılığı xətti xarakterli olsa da, sürətin 5,0 ml/dəq-yə yüksəldilməsi ilə xəttilik aradan qalxır. Fikrimizcə, bu axın sürətinin artmasına paralel olaraq xarici diffuziya amilinin aparıcı rolunun güclənməsi ilə bağlıdır.

Daxili kütləötürmə əmsalının öyrənilən temperatur intervalında (25-55°C) dəyişməsi yüksək korrelyasiya əmsalı ilə ($V_{kor} = 0,9997$) Arrenius tənliyinə tabe olur. Aktivləşmə enerjisinin hesablanmış qiyməti də (24,5 kC/mol) daxili diffuziyanın nəzarətində olan proseslər üçün xarakterikdir. Alınan nəticələrlə regression analiz metodu ilə ümumiləşdirici tənlik alınmışdır:

$$\ln \beta_{in} = (1,051 \ln u - 0,796(1/T) - 5,92$$

Bu tənlik vasitəsilə sabit qatılıq (C_0) və eyni radiuslu sorbentlə öyrənilən temperatur və axın sürəti intervalında daxili kütləötürmə əmsalının dəyişməsinə nəzərdən keçirmək olar. Tutum prosesin başlanğıc parametrlərinin dəyişməsi ilə (u və T) praktik olaraq dəyişmir və 190-192 mq/q qalır.

Sorbsiya proseslərini dinamik şəraitdə apardıqda ən mühüm parametrlərdən biri sıçrayışa qədərki həcm kəmiyyətidir ($V_{sıçr}$). Dinamik çıxış əyrilərinin başlanğıc və son nöqtələrinin analitik təyin edilmələri praktik bir sıra çətinliklərlə bağlıdır. $V_t = f(F)$ əyrilərinin başlanğıc nöqtələri adətən analitik çətin təyin edilən qatılıqlara, tam doyma anı isə $C_t = C_0$ -a uyğun olduğundan, bunların $\pm 3\%$ -dən yüksək dəqiqliklə təyin edilməsi də

xeyli çətindir. Bu səbəbdən çıxış əyrisinin başlanğıc və sonuna uyğun doyma dərəcəsini seçmək üçün $F=0,05$ və $F=0,95$ -ə uyğun simmetrik kəsişmə qaydasını tətbiq etmək olar.

$F=0$ halında ikinci tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$V \equiv \alpha + \frac{\omega}{\beta_{in}} + \frac{\omega}{\beta_{in}(K_i - 1)} \ln F \quad (3.4.3.)$$

Onda sıçrayış anı ($F=0,05$) aşağıdakı kimi ifadə edilə bilər:

$$V_{sıçr} = \alpha + \frac{\omega}{\beta_{in}} + \frac{\omega}{\beta_{in}(K_i - 1)} \ln F \quad (3.4.4.)$$

Öyrəndiyimiz sistemdə doyma dərəcəsinin 0,01-ə uyğun qiymətini analitik təyin etmək mümkün olur. $F=0,05$ -ə uyğun β_{in} -ə görə çıxış əyrisi hesablandıqda xətanın səviyyəsi xeyli yüksək olur. Hesablamalar göstərir ki, sıçrayış kəmiyyətini təyin etmək üçün seçicilik sabitinin dəqiq təyin edilməsinin böyük əhəmiyyəti vardır.

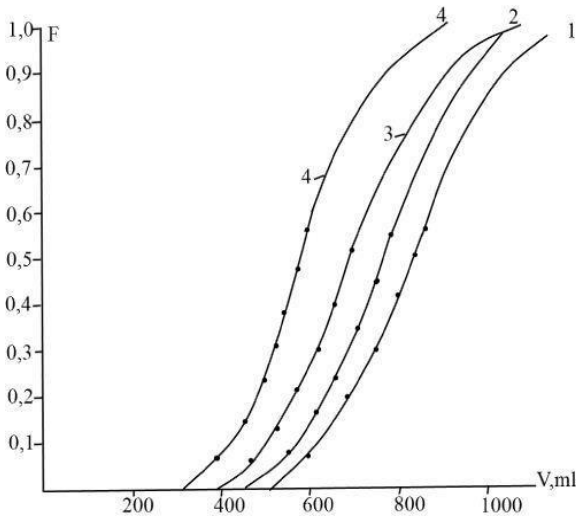
Təcrübədən alınan dinamik çıxış əyrilərinin nəzəri təklif edilmiş modellərə müəyyən (bəzən bunu yüksək dəqiqliklə üst-üstə düşmə kimi dəyərləndirənlər də tapılır) dərəcədə uyğunluğu əksər hallarda həqiqət sərhədlərini xeyli aşır. Belə yanaşmalara bəzən çox nüfuzlu mütəxəssislərin də məqalələrində rast gələndə sadəcə təəssüflənməkdən başqa əlindən heç nə gəlmir. İstər ölçüsüz qatılıq-ölçüsüz zaman, istər asimptotik əyrilər ailəsi koordinatlarında, istərsə də istifadə etdiyimiz bu metodda nəzəri çıxış əyriləri ilə təcrübədən alınan əyrilər arasında doymanın müəyyən müddətindən sonra kənaraçıxma o qədər böyük olur ki, yaranan fərqi müzakirə etmək belə mənasını itirir. Çıxış əyrilərindən istifadə edərək hər axın sürətinə uyğun ionit təbəqəsinin müdafiə müddəti – t, başqa sözlə, sorbentlə doldurulmuş kolonkanın sıçrayışa qədərki işləmə müddəti $t=V_t/W.S$ (2.12) formulu ilə hesablanmışdır [38]. Eksperimental əyrilərlə nəzəri hesablanmış əyrilərin tutuşdurulması göstərir ki, nəzəri hesablamaların eksperiment məlumatlarına uyğunluğu doyma dərəcəsinin maksimum 0,50-0,55 qiymətlərinə qədər özünü doğruldur. F-in 0,55-dən yüksək

qiymətlərində nəzəri hesablamaların nəticələri ilə ekperiment məlumatları arasındakı fərq təcrübə xətasından bir neçə tərtib yüksək olur. F-in 0,55-dən yüksək qiymətlərində kənarçıxmaya gəlincə, yəqin ki, bu bir neçə amilin təsirinin nəticəsi kimi qiymətləndirilməlidir (cədvəl 3.4.1., şəkil 3.4.1.).

Cədvəl 3.4.1.

KU-2x8 kationiti ilə Zn^{2+} ionlarının sorbsiyası zamanı
Q. Yelkin tənliyinin parametrləri və dinamik kəmiyyətlər

ω , ml/san	u, sm/san	-ln u	β_{in}	-ln β_{in}	t, dəq	F = 0,01 V_t , ml	F = 0,01 V_t , ml
						nəzəri	təcrübi
0,0166	0,0212	3,85	$5,17 \cdot 10^{-5}$	9,87	312	313	320
0,0332	0,0424	3,16	$9,945 \cdot 10^{-5}$	9,216	128	255	265
0,0416	0,053	2,94	$1,197 \cdot 10^{-4}$	9,03	75	187	200
0,0832	0,106	2,486	$2,35 \cdot 10^{-4}$	8,356	31	155	170



Şəkil 3.4.1. Müxtəlif axın sürətlərində sorbsiyanın dinamik çıxış əyriyləri: 1-1; 2-2; 3-2,5; 4-5 ml/dəq

Hesablamanın nəticələrinin bilavasitə asılı olduğu daxili kütləötürmə əmsalı β_{in} və seçicilik əmsalının K_i prosesin sonuna yaxın dəyişməsi, fikrimizcə, yaranan uyğunsuzluğun başlıca səbəbi olmalıdır. Lakin ədalət naminə qeyd edilməlidir ki, prosesin müxtəlif anlarında daxili kütləötürmə əmsalının qiymətlərini hesablamaq həm nəzəri, həm də praktik baxımdan xeyli çətindir.

3.5. Öyrənilən proseslərin sorbsiya izotermələri

Sorbent və məhlul fazalarında metal və ya qeyri-metal ionlarının tarazlıq halında paylanmaları sorbsiya izotermələri ilə yazılmaqla, həmin izotermələrdən sorbentın araşdırılan iona qarşı seçiciliyi, həmin iona görə sorbentın maksimal sorbsiya tutumu, bərk və məhlul fazalarında udulan ionun paylanma xüsusiyyətləri təyin edilir. Sorbsiya izoterməsinin görünüşünə görə sorbsiya səthinin xarakteri və sorbent-sorbat qarşılıqlı təsirinin özünəməxsusluğu haqda mühakimə yürütmək mümkündür. Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının Dowex M-4195 və Diaion CR-11 ionitləri ilə sorbsiya izoterməlerini çəkmək üçün uyğun ionit-məhlul qarışığı dəyişdirilən qatılıqlar metodu ilə 24 saat ərzində pH=6,5-7,0 aralığında davamlı qarışdırmaqla təmasda saxlanmışdır. Turşuluğun seçilən həddi proseslərin ammoniyak-asetat bufer məhlulunda aparılması ilə bağlıdır. İonitlərin turşu-əsas xassələrini öyrənməklə məhz bu turşuluqda ionitlərin funksional qruplarının koordionasion-fəal formada, başqa sözlə, ionlaşmış halda olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Sorbsiya izotermələrinin başlanğıc bölgələrində (Henri bölgəsi) Zn^{2+} və Pb^{2+} ionlarının başlanğıc qatılıqlarının yüksəlməsilə udulma maksimum qiymətinə çatmaqla izotermələr doyma həddinə yaxınlaşır. C.A.Giles və həmkarlarının sorbsiya izotermələri ilə bağlı təsnifatına əsaslanaraq aldığımız bütün izotermələrin L sinfinə, başqa sözlə, Lengmyür tipinə aid olduğunu iddia edə bilərik [115]. Əvvəlcədən iddia etmək olar ki, hər iki sorbentın səthində monomolekulyar təbəqə

yanır, bütün fəal sorbsiya mərkəzləri bərabər enerji ilə xarakterizə olunur. Diaion CR-11 ilə sorbsiya izotermələrində müəyyən dərəcədə müşahidə olunan pilləlilik, fikrimizcə, fəal mərkəzlərin enerjilərinə görə bir-birindən fərqlənmələri ilə izah olunmalıdır. Belə ki, məhlulda sorbatın qatılığı yüksəldikcə sorbentın azot atomları ilə metal ionlarının koordinasiya rabitədə birləşmə ehtimalları xeyli gücləndiyindən, bu effekt səthdəki fəal mərkəzlərin bərabər enerji ilə xarakterizə olunmamaları ilə izah olunmamalıdır. Təbii ki, $-\text{COONa}$ funksional qrupları ilə metal ionlarının əvəzlənmə reaksiyalarının enerjiləri, azotla komplekslərin əmələgəlmə reaksiyalarının enerjiləri bir-birindən fərqlənməlidir. İzotermələrin birinci mərhələsi daha fəal mərkəzlərin tutulmasına, ikinci mərhələ isə enerji baxımından nisbətən zəif mərkəzlərin dolmasını xarakterizə edir. Dowex M-4195 ancaq bir bis-pikolilamin funksional qrupu ilə xarakterizə olunduğundan və yaqın ki, səthi bərabər enerjili fəal mərkəzlərlə örtüldüyündən bu ionitlə hər iki ionun sorbsiya izotermələrində nəzərəçarpacaq pilləlilik müşahidə olunmur. Hər iki ionit çox da yüksək olmayan sorbsiya tutumları ilə xarakterizə olunduğundan, onlarla ciddi seçicilik sırası müəyyənləşdirmək də müəyyən çətinliklər törədir. İzotermələrdə çox nəzərəçarpacaq dərəcədə olmasa da, pilləlilik Lenqmyür təsəvvürlərindən baxıldıqda sorbentlərin səthində enerjilərinə görə bir-birindən fərqlənən fəal qrupların olduğunu göstərir. Təbii ki, birinci sınıma aid oblast daha fəal mərkəzlərin dolmasına, sonrakı oblast isə nisbətən zəif oblastların dolmasına xidmət edir. Sorbsiya izotermələrini müqayisə etdikdə izotermələrin ümumi görünüşü və onların yerləşmə xüsusiyyətləri hər iki ionitlə Pb^{2+} -ionlarının daha seçici və fəal sorbsiya olduğunu göstərir. Diaion CR-11-lə Pb^{2+} -un maksimal sorbsiyası 190-200 mq/q, Dowex M-4195 ilə 160 mq/q səviyyəsində qərarlaşır. Hər iki ionitlə Zn^{2+} ionlarının sorbsiyası yüksək səviyyədə deyil. Bu həm özünü ionitlərin seçiciliyində, həm də sorbsiya tutumlarında aydın göstərir (cədvəl 3.5.1.).

Araşdırılan modellərin uyğun parametrləri

Model	Parametrlər	Diaion CR-11		Dowex M-4195	
		Zn ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
Lenqmyür	K _L	4,21	4,52	3,95	21,10
	α _L	68,7	227,9	52,55	160,65
	R ²	0,969	0,985	0,965	0,991
Freyndlix	K _F	57,75	234,4	50,12	245,5
	n	0,36	0,55	0,59	0,70
	R ²	0,897	0,909	0,878	0,895
Sips (Lenqmyür- Freyndlix)	K _S	5,7	13,8	3,5	53,4
	α _S	1,4	13,3	2,2	29,7
	n	0,96	1,39	1,28	1,28
	R ²	0,973	0,975	0,985	0,976
Redlix- Peterson	K _{RP}	3,7	7,9	0,7	8,2
	α _{RP}	3,3	60,1	0,7	6,6
	β	0,92	0,80	1,09	0,87
	R ²	0,952	0,977	0,872	0,992
Tot	q _m	1,60	1,90	1,1	3,0
	α _t	0,46	0,03	6,83	1,80
	t	0,61	0,67	2,01	1,64
	R ²	0,955	0,976	0,865	0,988

Əvvəldə də qeyd etdiyimiz kimi, sorbsiya izotermələrini miqdari xarakterizə etmək üçün bir sıra modellər təklif edilir. Lenqmyür və Freyndlix modelləri ilə yanaşı Sips (Lenqmyür-Freyndlix tənliklərinin birləşdirilmiş forması), Redlix-Peterson və Tot tənlikəri. Lenqmyür və Freyndlix tənliklərinə daxil olan sabitləri tapmaq üçün bu tənliklərin xətti formasından istifadə olunur. Ümumiyyətlə, qeyd edilən formada tənliklərdən istifadə etmək elə bir çətinlik yaratmır. Sips, Redlix-Peterson və Tot tənliklərinə isə üç naməlum parametr daxil olduğundan, bu tənliklərin həlli üçün minimallaşdırma prosedurundan istifadə olunur. Tənliklərin parametrlərinin və korrelyasiya əmsallarının qiymətləri cədvəl 3.5.1.-də verilmişdir.

göstərir ki, Freyndlix modeli istisna olmaqla qalan modellərin korrelyasiya əmsalları bir-birləri ilə müqayisə olunan səviyyədədir. Öyrəndiyimiz ionların hər iki ionitlə seçilən qatılıq intervalında udulma prosesləri üstün formada Lenqmyür mexanizminə tabe olur. Başqa sözlə, hər iki ionitin səthində monomolekulyar sorbsiya təbəqəsi yaranır və bütün fəal mərkəzlər əsasən bərabər enerji və sorbsiya entalpiyası ilə xarakterizə olunur. Lakin Tot, Sips (Lenqmyür-Freyndlix) və Redlix-Peterson empirik modelləri üçün hesablanmış korrelyasiya əmsallarının yüksək qiymətləri araşdırdığımız ionitlərin səthinin hər halda kimyəvi baxımdan bircinsli olmadığını göstərir. Başqa sözlə, bu modellərə görə mühakimə yürütdükdə ionitlərin səthində müxtəlif enerjili sorbsiya mərkəzlərinin mövcud olduğu, sorbsiya mexanizminin isə hibrid xarakterli olduğu anlaşılır. Öyrəndiyimiz ionitlərin səthlərinin kimyəvi cəhətdən bircinsli olmaması Redlix-Peterson tənliyinə daxil olan β -nın qiymətindən də anlaşılır. Bu kəmiyyət vahiddən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. İonitlərin səthindəki kimyəvi qeyri-bircinslilik müəyyən dərəcədə hər iki sorbentin matrisasında sintez prosesində tamamilə reduksiya olunmamış tərkibində azot saxlayan qrupların mövcudluğu ilə izah olunmalıdır. Sorbsiya olunan ionun sorbentin səthinə hərisliyinin miqdarı xarakteristikası kimi dəyərləndirilən K_F kəmiyyəti öyrəndiyimiz ionitlərin Zn^{2+} ionu ilə müqayisədə Pb^{2+} ionuna qarşı daha həris olduğunu təsdiq edir. Bu hesablamalar Cu^{2+} və Cd^{2+} ionları ilə də aparıldığından, həmin nəticələri ümumiləşdirərək öyrənilən ionlar üçün $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ seçicilik sırasını müəyyənləşdirməyə nail olduq. Bir sıra cəhətlərinə görə bu ardıcılıq İrvinq-Vilyams sıralamasından fərqlənsə də [22], müəyyən etdiyimiz bu qanunauyğunluq daha geniş sayda ionlar toplusunu əhatə etməklə, bəzi sinif ionitlər üçün də doğrudur və çoxlu sayda mənbədə öz əksini tapmışdır [2-4, 23, 29, 119, 182, 186, 200, 205]. Sink və kadmium ionları üçün K_F -in qiymətləri o qədər də qənaətbəxş olmayıb, ionitlərin bu ionlara qarşı həris olmadıqlarını təsdiq edir. Eyni fikir Lenqmyür sabiti K_L haqqında da öz

qüvvəsini saxlayır. Diaion CR-11 üçün hər iki ionun sorbsiyasında bu parametr bir-birinə çox yaxın qiymətlərlə xarakterizə olunur: $K_L(\text{Pb}^{2+})=4,50$ və $K_L(\text{Zn}^{2+})=4,19$. Dowex M-4195-də isə nisbətən fərqli mənzərə müşahidə olunur. Pb^{2+} ionu üçün hesablanan 21,1 ədədi sink ionu üçün hesablanan 3,95-dən orta hesabla 5 dəfədən də artıq qiymətlə xarakterizə olunur. Sips, Redlix-Peterson və Tot modelləri ilə öyrənilən prosesləri ciddi izah edə bilməyən nəticələr əldə etmədiyimizdən, onlara toxunmamağa üstünlük verdik. Təcrübədən alınan nəticələrin bu modellərlə yoxlanması zamanı uyğunsuzluqların yaranması etiraf olunmalıdır.

Ümumiyyətlə, hər iki ionitin Zn^{2+} ionu ilə müqayisədə Pb^{2+} ionuna qarşı daha çox hərisliyini Freyndlix tənliyindən alınan nəticələr də bilavasitə təsdiq edir.

3.6. Metal ionları ilə işlənmiş kompleksmələğətirici ionitlərin desorbsiya rejimi və onların regenerasiyası

Sorbsiya proseslərinin iqtisadi baxımdan səmərəliliyi metal ionları ilə işlənmiş ionitlərin desorbsiyası və ionitlərin tam regenerasiyası ilə bağlı olduğundan, sonda bu proseslərin öyrənilməsi həm nəzərdə tutulan məsələnin iqtisadi əsaslandırılmasını, həm də ionitlərin yenidən istifadəsinin mümkünlüyünü şərtləndirir. İonitlərin sonradan istifadəsi üçün onların desorbsiya rejimlərinin gerçəkləşdirilməsi üçün ədəbiyyatda kifayət qədər məlumatlar mövcuddur. Kationitlərin desorbsiyasında, adətən uyğun turşulardan, anionitlərin desorbsiyasında isə qələvilərdən istifadə olunur. Desorbsiyanı xarakterizə edən desorbsiya əyrilərinin görünüşü və forması ionit fazasından nəzərdə tutulan ionun yuyulması haqda əvvəlcədən maraqlı rəy formalaşdırmağa imkan verir. Süzüntüyə keçən ionun miqdarı (ordinat oxunda) – desorbsiya üçün istifadə olunan reagentin miqdarı (absis) koordinat sistemlərində qurulmuş asılılıqlarda əyrilərin görüntüsünə əsasən desorbsiyanın effektivliyi haqda mühakimə yürüdüülür. Belə ki, desorbentin ilk porsiyalarından

etibarən kəskin və çox nazik piklə xarakterizə olunan əyrilərdə bu prosesin çox effektiv, əksinə yaygın parabolik əyri ilə xarakterizə olunan asılılıqlarda isə heç də arzuolunan prosesin getmədiyi anlaşılır. Desorbsiya proseslərini həm statik, həm də dinamik şəraitdə aparmaq mümkün olsa da, istər daha etibarlı nəticələr almaq, istərsə də işlənmiş ioniti daha təmiz şəkildə əvvəlki vəziyyətinə qaytarmaq baxımından dinamikada aparılan proseslərə daha çox üstünlük verilir.

Qurğuşun (II) ionları ilə işlənmiş ionitlərin desorbsiyası üçün xlorid turşusu əlverişli olmadığından (çünki xlorid turşusu ilə desorbsiya zamanı yaranan $PbCl_2$ çöküntüsü ionitlər arasındakı boşluqları doldurmaqla həm mənfi hidrodinamik effekt yaratmaqla desorbent axın sürətinə, həm də ümumən desorbsiya prosesinin ümumi mənzərəsinin pozulmasına gətirib çıxarır), desorbent qismində nitrat turşusu seçilmişdir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, bu turşudan istifadə etdikdə oksidləşmə-reduksiya prosesləri baş verməsin deyə, onun qatılığına xüsusi diqqət yetirilməlidir. Proseslər otaq şəraitində aparıldığından, temperaturun ciddi təsiri olmayacağı fikrinə üstünlük verdik. Sink ionları ilə işlənmiş Diaion CR-11-in desorbsiyası üçün isə 1-2 mol/l qatılıqlı HCl məhlulundan, Dowex M-4195-inki üçün isə eyni qatılıqlı sulfat turşusundan istifadə olunmuşdur (bu ionit sənayedə də sulfat formada buraxıldığından, əlavə prosesdurlardan istifadəni əvvəlcədən önləmək məqsədi ilə desorbsiya sulfat turşusu ilə aparılır). Desorbsiya təcrübələrini aparmaq üçün ionitlər əvvəlcədən 1,00 q Me/l qatılıqlı uyğun metal duzlarının məhlulları ilə doyurulmuş, ionit təbəqəsi duz fonundan təmizlənməsi üçün distillə suyu ilə bir neçə dəfə yuyulmuşdur.

Optimal desorbsiya şəraiti kimi – ionitlərin tam regenerasiyası və yuyulmaların sayı seçilmişdir. Bu məqsədlə əvvəlcə 1 mol/l qatılıqlı, sonra isə 2 mol/l qatılıqlı elyuent məhlullarından istifadə olunmuş, süzüntüyə keçən sink və qurğuşun ionlarının miqdarı həm kompleksometrik, həm də atom-absorbsion spektroskopiyaya metodu ilə təyin edilmişlər. Təcrübədə alı-

nan dinamik desorbsiya əyriləri $C_t = \varphi(t)$ koordinat sistemlərində qurulmuş (C_t – nəzərdə tutulan komponentin t zaman anına uyğun kolonkadan çıxış anında qatılığı), hər eksperimental nöqtədə desorbsiya dərəcəsinin qiyməti – $F = (\sum C_t \cdot V_i) / TDST \cdot q$ (3.6.1) formulu ilə hesablanmışdır [65]. Bu formuldakı C_t – kolonkadan çıxışdakı V_i nümunəsindəki metal ionunun qatılığını, mq/ml; V_i – nümunənin həcmi, ml; TDST – ionitin tam dinamik sorbsiya tutumunu; q – təcrübə üçün götürülmüş ionitin miqdarını, q – göstərir. Dinamik desorbsiya əyrilərinin hesablanması üçün ölçüsüz təyinedici parametr qismində $V_{təy.} = t \cdot W / V_{ionit}$ formulundan istifadə olunmuşdur. Bu formuldakı W – kolonkadan buraxılan məhlulun həcmi axın sürətini, ml/dəq; V_{ionit} isə kolonkaya doldurulan ionitin həcmi göstərir. Bu kəmiyyət kolonkadan buraxılan məhlulun həcmi axın sürətinin ionitin həcminə olan nisbətini göstərir. Bu parametr eyni zamanda desorbsiya prosesləri üçün çox vacib miqdari göstərici olub, $V_{təy.} > 4-5$ olduqda, desorbsiya prosesinin effektiv olmadığını göstərir.

$F = \varphi(V_{təy.})$ əyrilərinin $\ln(1-F) = \varphi(V_{təy.})$ koordinatlarında analizi göstərir ki, təcrübədən alınan nəticələr F -in 0,95 qiymətinə qədər koordinat başlanğıcından çıxan düz xətt asılılığına tabe olur. Göstərilən formullarla alınan nəticələr eksperiment məlumatlarının tətbiq olunan riyazi asılılıqlarla adekvat yazılması seçilən yanaşmanın doğruluğunu təsdiq edir.

Aparılan təcrübələr göstərmişdir ki, orta hesabla 5 ml/dəq axın sürəti ilə 45 dəqiqə ərzində hər iki ioniti udduqları ionlardan təmizləmək mümkündür. Regenerasiya nəzəriyyəsinə də məlum olduğu kimi [17, 36, 38, 58], elyuentin qatılığının yüksəlməsi həm regenerasiya müddətinin qısalmasına, həm də süzüntüdə ionların daha sürətlə qatılaşmasına imkan verir. Bizim apardığımız təcrübələrdə də göstərilən qanunauyğunluqdan kənar çıxma müşahidə olunmamışdır. Gözlədiyimiz kimi, hər iki ionun desorbsiyası zamanı daha asan və rahat desorbsiya sink ionları ilə müşahidə olunmuşdur. Bu özünü desorbsiyanın qrafik asılılıqla-

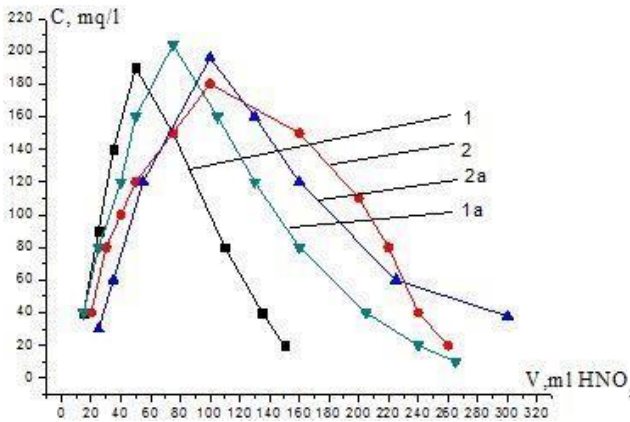
rında daha aydın göstərir. Sərf olunan desorbentın daha az miqdarı, desorbsiya əyrisinin sol hissəsinin çox kəskin sıçrayışı, elyuentin ilk porsiyalarından udulan sink ionlarının xeyli hissəsinin elyuata keçməsi və prosesə daha az zaman sərf olunması dediklərimizi təsdiq edir. Müşahidə etdiyimiz digər məqam Diaion CR-11 ilə müqayisədə Dowex M-4195-in daha asan desorbsiya olunması ilə bağlıdır. Bu özünü desorbsiya qrafiklərinə də aydın göstərir. Fikrimizcə, bunun səbəbi ionitlərlə metal ionlarının rabitələrində axtarılmalıdır. Bu rabitələrin xarakteri bir-birindən xeyli dərəcədə fərqlənir. Diaion CR-11 ilə metal ionları $(-\text{COO})_2\text{Me}^{2+}$ və $=\text{N}-\text{Me}$ koordinasiya rabitə ilə, Dowex M-4195 ioniti ilə isə bis-pikolilamin – $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{matrisa})-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ qruplarının piridin iki azot atomu ilə təkcə koordinasiya rabitə hesabına gerçəkləşdiyindən, ikinci halda koordinasiya rabitəsinin qurulmasına daha az enerji sərf olunur. Digər tərəfdən sorbsiya proseslərinin nəzəriyyəsinə həsr olunmuş fundamental mənbələrə görə də kompleksməhləgətirici ionit sorbsiya etdiyi ion qarşı nə qədər yüksək hərislik göstərsə, həmin ionitin tam regenerasiyası buna paralel olaraq çətinləşir [17, 38, 58].

Öyrəndiyimiz sistemlər üçün $V_{\text{təy.}}$ -in hesablanan qiymətləri 2-2,5 aralığında dəyişdiyindən, seçdiyimiz şərtlər daxilində desorbsiya proseslərinin effektiv olduğunu söyləyə bilərik. Ümumiyyətlə, desorbsiyaya təsir edən amillər arasında desorbentın qatılığı, qismən də kolonkadan buraxılan elyuentin axın sürəti istisna olmaqla, qalan parametrlərin təsiri o qədər də əhəmiyyətli deyil.

1,5-2,0 mol/l qatılıqlı nitrat, xlorid və sulfat turşusu məhlullarından qatı desorbentın istifadə edilməsi məqsədə uyğun deyil. Bu turşuların lüzumsuz sərfinə səbəb olmaqla, metal ionlarının sonrakı qatılardırılması üçün də arzuolunmazdır. Daha aşağı qatılıqlı turşulardan istifadə edilməsi isə (0,25-0,5 mol/l) metal ionlarının elyuatda qatılığının azalmasına və desorbsiyaya sərf olunan zamanın artmasına səbəb olur. Məlumdur ki, qüvvətli turşu xassəli kationitlərə nisbətən zəif turşu xassəli ionitlər istər

qüvvətli, istərsə də zəif kationlara görə turşu məhlulları ilə daha asan regenerasiya olunur [14, 17, 38]. Turş mühitdə zəif turşu xassəli kationitlərin protonlarının dissosiasiyası tamamilə aradan qalxır və hətta durulaşdırılmış turşu məhlulları istifadə etdikdə belə udulmuş bütün ionlar tamamilə məhlula keçir. Bu zaman regenerasiya dərəcəsi tətbiq edilən desorbent qatılığından asılı olmur – desorbent durulaşdırıldıqca prosesin aparılması üçün tələb olunan məhlulun yalnız həcmi mütənasib şəkildə artır.

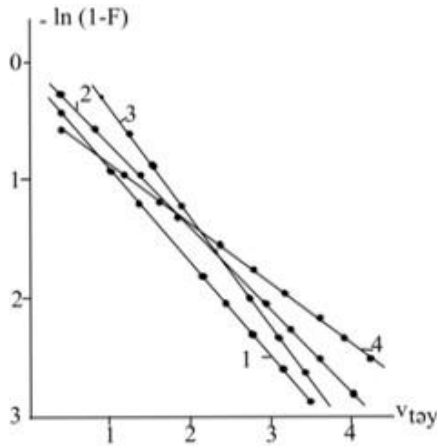
Sorbent dənələri ölçülərinin metal ionlarının ionitlərdən desorbsiyasına təsiri öyrənilərkən müəyyən olunmuşdur ki, böyük ölçülü dənələrdən kiçik ölçülü dənələrə keçərkən, prosesin effektivliyi əhəmiyyətli dərəcədə artır. Belə ki, 0,85-1,0 mm diametrlə dənələrdən 0,45-0,65 mm diametrlə dənələrə keçərkən desorbsiyaya əyrisinin pikində metal ionlarının qatılığının kəskin artımı müşahidə olunmaqla, aşağı qatılıqlı elyuatın həcmi xeyli azalır. Desorbent kolonkada axın sürəti 2,5-dən 10 ml/dəq-dək artırıldıqda fraksiyalar üzrə metal ionlarının miqdarı azalmaqla elyuatın ümumi həcmi artır və pikdə metal ionlarının miqdarı azalır (şəkil 3.6.1.).



Şəkil 3.6.1. Zn²⁺-ionları ilə işlənmiş 1 (Diaion CR-11), 1a (Dowex M-4195) və Pb²⁺ ionları ilə işlənmiş 2 (Diaion CR-11), 2a (Dowex M-4195) ionitlərin regenerasiya əyriyələri

Kolonkada sorbent təbəqəsinin hündürlüyü artırıldıqda desorbsiyanın effektivliyi artır. Nəzərdən keçirdiyimiz formul­lar eksperimental dinamik əyrilərini adekvat yazmaqla bərabər, praktik məqsədlər üçün kifayət qədər dəqiqliklə bu ionitlərdən metal ionlarının desorbsiya şəraitini proqnozlaşdırmağa imkan verir. Desorbsiya şəraitinin seçilməsində əsas amillərdən olan qatılıq, axın sürəti, elyuatın həcmi kimi parametrləri müxtəlif variasiyalarda dəyişdirməklə göstərilən formulların köməyi ilə optimal şəraiti seçmək mümkündür.

Beləliklə, bütün qeyd edilənləri yekunlaşdıraraq belə bir nəticəyə gəlmək mümkündür ki, seçdiyimiz və istifadə etdiyimiz modellərə uyğun olaraq müəyyən etdiyimiz tarazlıq və kinetik parametrlər texnoloji məhlullardan metal ionlarının miqdarı çıxarılması üçün bir sıra zəruri parametrlərin hesablanması imkan verir. Bu parametrlər sırasına birinci növbədə sorbentin miqdarı və onun işlənmə müddətini (sorbsiya-desorbsiya tsikllərinin sayını), kolonkadan məhlulun buraxılma sürətini, kolonkadasorbent təbəqəsinin optimal hündürlüyünü, sorbentin ölçülərini, desorbentini optimal qatılığını aid etmək olar (şəkil 3.6.2.).



Şəkil 3.6.2. Zn^{2+} və Pb^{2+} -ionları ilə işlənmiş Diaion CR-11 (1, 1a), Dowex M-4195 (2, 2a) ionitlərinin 2,50 mol/l nitrat turşusu ilə

desorbsiyalarının $-\ln(1-F) - V_{\text{tay}}$ grafik asılılığı

İonitlərdən sink və qurğuşun (II) ionlarının elyuentin həcmindən asılı elyuatda toplanması desorbsiya əyriləri və 2,5 mol/l qatılıqlı turşularla desorbsiya zamanı $-\ln(1-F) - V_{\text{təy}}$ asılılıqları şəkillərdə verilmişdir. Şəkillərdən də aydın görünür ki, hər iki ionitdən Zn^{2+} -ionunun desorbsiya rejimi Pb^{2+} ionu ilə müqayisədə bütün parametrlərinə görə daha əlverişli və iqtisadi baxımdan sərfəlidir.

3.7. Sink və qurğuşun (II) ionlarını Gümüşlü polimetal filizi yatağı konsentratından öyrənilən ionitlər vasitəsilə ayırmağın nəzəri və praktik əsaslarının yoxlanması

Alınan nəticələrin konkret obyektə yoxlanılması üçün Gümüşlü polimetal filizi yatağı mineralından və onun konsentratından qurğuşun (II) və zink ionlarının sorbsiya vasitəsilə çıxarılması prosesi nəzərdən keçirilmişdir. İlkin olaraq filizin özü kimyəvi analiz edilmiş, qurğuşun (II) və sinkin miqdarına aydınlıq gətirilmişdir. Bizə təqdim edilmiş filiz nümunəsində qurğuşunun və sinkin miqdarlarının uyğun olaraq 1,0-1,20 və 0,35% olduğu həm kompleksometrik, həm də atom-absorbsion spektroskopiyaya metodu vasitəsilə aparılan təcrübələrlə təsdiq edilmişdir. Filizdə qurğuşunun miqdarının sinklə müqayisədə 3 dəfə artıq olması birincinin daha effektiv sorbsiya olunacağına əvvəlcədən zəmanət verir. Gümüşlü filiz saflaşdırma kombinatı işçilərindən aldığımız ilkin, ikinci və üçüncü qatılaşdırma mərhələsinin nümunələrində qurğuşunun miqdarının uyğun olaraq təxminən 3-3,2; 10,8-11,2 və 18,5-20,2% olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Göstərilən qatılıqlar sorbsiya proseslərini aparmaq üçün əlverişli olmadığından, filizin məhlula keçirilməsi və alınan məhluldan qurğuşun (II) və sink ionlarının sorbsiyası (çıxarılması) və onların əsas sorbsiya parametrlərinə görə ayrılma imkanları nəzərdən keçirilmişdir. Konsentrat nümunələri ilə işləmək onların məhlula keçirilməsi zamanı konsentratın tərkibində qalan flotoreagentlərin varlığı ilə

xeyli çətinləşir. Filiz nümunəsinin flotasiyası zamanı dimetil-ftalat, Na-dietilditiokarbamat, Na-ditiofosfat, izoamilksantogenat, K-etilksantogenat, K-butilksantogenat, K-izopropilksantogenatlardan istifadə edildiyindən, zənginləşdirilmiş nümunədə onların hissediləcək miqdarları qalır. Üzvi tərkibli bu birləşmələrin təmizlənməsi ciddi problem yaratdığından, onların təmizlənməsi üçün isə xeyli vaxt və enerji sərf olunacağını, konsentrat nümunələrini flotoreagent artığından təmizləməyin bizim araşdırma mövzumuza aid olmadığını və bu problemin o qədər də asan olmayacağını nəzərə alıb, ancaq ilkin filiz nümunəsi məhlulundan qurğuşun və sinkin ayrılması məsələsi üzərində dayanmağa üstünlük verdik.

Ədəbiyyat məlumatlarına görə, Gümüşlü yatağı filizinin mineraloji tərkibi azalan sıra üzrə qalenit, sfalerit, nadir hallarda pirit, xalkopirit, argentit, serussit, anqlezit və çox nadir hallarda isə parıldayan filizlər və kovellin, xalkozin, malaxit və limonitdən ibarətdir. Filiz mineralının ümumi miqdarının 80-85%-nin qalenit, qeyri-filiz minerallarından isə kvars, barit, dolomit, ankerit və kalsitin xeyli miqdarının olduğu göstərilir. Filiz qatı nitrat turşusu ilə işləndikdə bu turşuda həll olmayan hissə analiz üçün götürülən kütlənin təqribən yarısını təşkil edir. Fikrimizcə, bu hissə şlam, silisi-um 4-oksit və barium-sulfatdan ibarətdir. Həll olan hissə çöküntüdən ayrıldıqdan sonra, məhlulda əsasən nəzərdə tutulan ionların və kalsiumla maqneziumun miqdarı təyin edilmişdir. Həm bu ionların (Ca^{2+} və Mg^{2+}), həm də bunlarsız qurğuşun (II) və sink ionlarının hər iki ionitlə sorbsiyası öyrənilmiş, ionitlərin udduğu və məhlulda qalan miqdara əsasən hər iki ionun paylanma əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır. Təmiz qurğuşun (II) və sink məhlullarından hər iki ionitlə sorbsiya zamanı ionitlərin Pb^{2+} -ionlarını effektiv sorbsiya etdiyini qeyd etmişdik. Hər iki ionun birgə olduğu mürəkkəb məhlullardan sorbsiya zamanı maraqlı mənzərə müşahidə olunur. Belə ki, sanki Zn^{2+} -ionları sorbsiya olunmayıb, tamamilə məhlul fazasında qalırlar. Dowex M-

4195 ilə qurğuşun (II) ionlarının təxminən 72-75%-i, Diaion CR-11 ilə isə 66-68%-i ionit fazasına keçirlər. Bu baxımdan öyrəndiyimiz obyektədən alınan məhluldan sink və qurğuşun (II) ionlarını ayırmaq lazım gələrsə, hər iki ionitdən uğurla istifadə etmək mümkündür. Əvvəldə də qeyd etdiyimiz kimi, binar sistemlərdə ayrılma əmsalının qiyməti 30-dan yüksək olduqda, ayırmanı effektiv saymaq olar. Dowex M-4195 ilə bu iki ionun ayrılmasını xarakterizə edən ayrılma əmsalının qiyməti 44,6, Diaion CR-11 ilə isə 36,4 olmuşdur. Bu proseslər pH-ın 5-6 qiymətlərində aparılmış, sorbsiyanın iqtisadi dəyərini yüksəltməmək üçün ammonium-asetat bufer əlavəsindən istifadə olunmamışdır. Qeyd edilən real məhlulla işlənmiş ionit nümunələri sorbsiyadan sonra məhluldan ayrılmış, bir neçə dəfə distillə suyu ilə yuyulduqdan sonra 2,5 mol/l nitrat turşusu ilə işlənərək, alınan məhlulda sink və qurğuşun (II) ionlarının miqdarı atom-absorbsion spektroskopiyaya metodu ilə yoxlanmışdır. Hər iki ionitin desorbsiyası zamanı Zn^{2+} -ionlarının Pb^{2+} -ionu ilə müqayisədə daha sürətlə və effektiv ilk olaraq elyuata keçməsi ayırmanı xeyli asanlaşdırır. Sorbsiyanın nəticələri ilə analizin nəticələrinin 4-5% xəta ilə bir-birlərini təqib etmələri alınan nəticələrin doğruluğunu təsdiq edir.

NƏTİCƏ

1. İlk dəfə araşdırdığımız Diaion CR-11 və Dowex M-4195 ionitlərinin turşu-əsas dissosiasiya sabitləri hesablanmış və göstərilmişdir ki, bu ionitlərin monomer analoqları ilə müqayisədə ionitlərin turşu-əsas xassələrinə polimer matrisanın mövcudluğu onların turşu xassələrinin yüksəlməsinə səbəb olur.

2. İonitlərlə öyrənilən ionların maksimal sorbsiyasına cavabdeh olan ammoniyak-asetat bufer məhlullarının optimal pH intervalları təyin edilmiş, paylanma və seçicilik əmsallarının qiymətləri hesablanmışdır. Öyrəndiyimiz ionlarla yanaşı, sorbsiyası öyrənilən digər ionlardan mis (II) ionlarının bu ionitlərə qarşı daha həris olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

3. Öyrəndiyimiz sorbent-sorbət sistemləri üçün ilk dəfə məlum nəzəri modellərə uyğun sorbsiya izotermələrinin analizi aparılmış, alınan izotermələrin tam həcmdə Lenqmyür, başlanğıc hissələrinin isə Freyndlix tənliyinə tabe olduğu müəyyən edilmişdir. Bu isə ionitlərin səthinin müəyyən mənada kimyəvi bircinsli olduğunu, fəal sorbsiya mərkəzlərinin isə eyni enerji ilə xarakterizə olunduğunun göstəricisidir.

4. Səth komplekslərinin şərti davamlılıq sabitlərinin qiymətləndirilməsi nəticəsində göstərilmişdir ki, qurğuşun (II) ionları sink ionları ilə müqayisədə hər iki ionitin funksional qrupları ilə daha davamlı komplekslər əmələ gətirir.

5. Proseslərin kinetikasi öyrənilmiş, uyğun kinetik parametrlər hesablanmış, kinetik mexanizm müəyyənləşdirilmiş, 1,00 qMe/l-dən az olmayan ilkin qatılıqlı məhlullardan sorbsiyanın daxili diffuziyanın nəzarətində olduğu müəyyənləşdirilmiş, kinetik məlumatlar əsasında prosesləri xarakterizə edən termodinamik parametrlər hesablanmışdır. Öyrəndiyimiz proseslərdə az seçici ionun (sorbentin əks ionu) daha seçici iona (məhluldan sorbsiya olunan ion) dəyişməsi zamanı istiliyin ayrılması və entropiyanın azalması ilə seçiciliyin entalpiya amilindən asılılığı hesablamalarla təsdiq edilmişdir. Məlum

nəzəri modellərə əsaslanmaqla sorbsiya proseslərinə kimyəvi reaksiyanın təsiri qiymətləndirilmişdir.

6. Alınan nəticələri müqayisə etmək məqsədilə amino-fosfon və iminodisirkə funksional qruplu Duolite C-467, Amberlite IRC-748 poliamfolitləri və Cu^{2+} , Cd^{2+} ionları da araşdırmaya cəlb olunmuş, proseslərin tarazlıq şəraiti öyrənilmiş, bütün hallar üzrə sorbsiya izotermələri qurulmuş, onları xarakterizə edən hesablama formulları təklif edilmiş, proseslərin kinetik mexanizmləri müəyyənləşdirilməklə kinetik və termodinamik parametrlər (daxili diffuziya əmsallarının qiymətlərinin $n \cdot 10^{-8} \text{ sm}^2/\text{san}$ tərtibində, aktivləşmə entropiyasının isə mənfi qiymətləri), yarımdeyişmə müddətlərinin qiymətləri hesablanmış, nəzərdən keçirilən ionitlərlə ionların seçicilik sıraları müəyyənləşdirilmiş, ionitlərin kinetik qabiliyyətlərinin matrisələrindən asılılıqları ilə bağlı mühakimə yürüdülmüş, kinetik baxımdan Duolite C-467 və Diaion CR-11 poliamfolitlərinin daha səmərəli olduğu əsaslandırılmışdır.

7. Mikrokalorimetrik metodla termokinetik məlumatlar əsasında ionit-sink və qurğuşun (II) ionları sistemlərini xarakterizə edən bütün kinetik parametrləri hesablamağın mümkünlüyü göstərilmiş, entalpiya üçün nəzəri və təcrübələrdən alınan qiymətlərin yaxşı korrelyasiyası müəyyən edilmişdir. Proseslərin entalpiyasının temperaturdan ciddi asılılığı müəyyən edilmiş, bunun da dəyişmə sabitinin temperaturdan asılılığına əsasən entalpiyanın Vant-Hoff tənliyindən hesablanmasını əngəllədiyi müəyyənləşdirilmişdir.

8. Hər iki ionun və mis (II), sink, kadmium və qurğuşun (II) ionlarının birgə olduğu məhlullardan onların rəqabətli sorbsiyası öyrənilmiş, hər iki ionitlə mis (II) ionlarının üstün sorbsiyası, Diaion CR-11 poliamfoliti ilə mis (II) > qurğuşun (II) > sink > kadmium, Dowex M-4195 ioniti üçün isə mis (II) > sink > qurğuşun (II) > kadmium seçicilik sıraları müəyyən edilmişdir.

9. H^+ -formalı qüvvətli turşu xassəli KU-2-8 kationiti ilə

Zn²⁺-ionlarının dinamik çıxış əyrilərinin Q.Yelkin tənliyi ilə yazıla bilməsinin mümkünlüyü yoxlanmış, təcrübədən alınan əyrilərlə nəzəri hesablanmış əyrilərin müəyyən xəta çərçivəsində doymanın 0,50-0,55 qiymətlərinə qədər özünü doğrultduğu müəyyən edilmişdir.

10. Qurğuşun (II) ionları ilə əlavə problem yaranmaması məqsədi ilə bu ionlarla işlənmiş ionitlərin desorbsiyası (regenerasiyası) 1-3 mol/l nitrat turşusu məhlulları ilə öyrənilmiş, udu lan ionların 95%-ə qədərinin elyuata keçdiyi müəyyənləşdirilmişdir.

11. Gümüşlü filizi yatağı konsentratı məhlulundan Zn²⁺ və Pb²⁺-ionlarının birgə olduğu sistemlərdən hər iki ionitlə ionların sorbsiyası, onları bir-birindən ayırma imkanları öyrənilmiş, Dowex M-4195 ilə sorbsiya zamanı ionitin qurğuşuna yüksək hərisliyi hesabına ayırmanın mümkünlüyü qeyd edilmiş, Diaion CR-11 ilə isə poliamfolitin hər iki iona görə paylanma əmsallarının yaxınlığından bunun mümkün olmadığı göstərilmişdir. Ayırma zamanı F.Helferix prinsipinin (ionlar qarışığının dəyişməsi zamanı daha hərəkətli ionun sürətinin zəifləməsi, nisbətən zəif ionun isə sürətlənməsi) özünü doğrultduğu təsdiq olunmuşdur.

ƏDƏBİYYAT

1. Heydərova F., Cəfərli M. Amberlit və Daueks tipli kationitlərin İQ-spektrləri // AMEA Naxçıvan bölməsinin Xəbərləri, 2013, cild 9, №4, s. 54-59
2. Heydərova F., Cəfərli M. Qüvvətli və zəif turşu xassəli kationitlərlə əlvan metal ionlarının sorbsiyası // AMEA Naxçıvan bölməsinin Xəbərləri, 2014, cild 10, №2, s. 39-43
3. Məmmədova F., Cəfərli M., Abbasov Ə. Poliamfolitlərlə metal ionlarının sorbsiya rejimi //AMEA Naxçıvan Bölməsinin “Xəbərlər”i, 2015,cild 11,№4, s.5-12
4. Аббасов А.Д., Мамедова Ф.С., Гейдарова Ф.Ф. Процессы комплексообразования ионов цветных металлов с хелатообразующими полиамфолитами / XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Казань: 2014, с. 319
5. Абовский Н.Д., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции платины (II) и платины (IV) на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами и на сильноосновном анионите из солянокислых растворов // Ж. прикл. химии, 2007, т. 80, вып. 7, с. 1094-1098
6. Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Енютина М.В. Температурная зависимость сорбционной емкости ионита в системе глицин-нитрат никеля-ионит АНКБ-35 в интервале 298-338К // Ж. физич. химии, 2009, т. 83, №6, с. 1165-1168
7. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Закономерности сорбции ионов цинка и кадмия эфирами целлюлозы из водно-спиртовых растворов электролитов // Ж. физич. химии, 1999, т. 73, № 8, с. 1460-1464
8. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Зибарова Ю.Ф. и др. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986, 200 с.
9. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990, 256 с.
10. Блохин А.А., Пак В.И., Кириллова М.А. Влияние температуры на равновесие и кинетику сорбции рения на амфолите ВП-14КР // Ж. прикл. химии, 1995, т. 68, вып. 3, с. 446-448

11. Блохин А.А., Пак В.И., Сиращева М.К. К вопросу о термодинамике ионообменной сорбции рения сильноосновными анионитами из нитратно-сульфатных растворов // Ж. прикл. химии, 1984, т. 57, № 9, с. 1958-1963
12. Бондарева Л.П., Гапеев А.А., Челноков Д.А. Термодинамические характеристики гидратации бифункциональных полимерных сорбентов / XIX International conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. М.: 2013, с. 372
13. Вальдман А.И., Копылова В.Д., Бойко Э.Т. Влияние температуры на энтальпию и термокинетику комплексообразования ионов меди и никеля фосфорсодержащими катионитами / Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж: 1991, с. 184
14. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983, 237 с.
15. Гапеев А.А. Равновесие и динамика ионообменной и молекулярной сорбции на аминокислотном полиамфолите. Дис. на соиск. канд. хим. наук, Воронеж, 2013, 128 с.
16. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962, 491 с.
17. Гольфарб А. С. Удаление металлов из сточных вод. М.: Химия, 1980, 300 с.
18. Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцынкевич Р.В. Синтез и сорбционные свойства новых волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов // Ж. прикл. химии, 2011, т. 84, вып. 8, с. 1270-1275
19. Гребенюк В.Д., Вербич С.В., Сорокин Г.В., Жигинас Л.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов полиамфолитом АНКБ-35 / Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции "Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов". Воронеж: 1996, с. 263
20. Гуськов В.Ю. Сорбционные и термодинамические свойства сорбентов на основе пористых полимеров: Дис. на соиск. канд. хим. наук, Уфа: 2012, 157 с.
21. Денисова Т., Шрамкова Т., Швец Д. Сорбция ионов тяжелых металлов из водных сред природными материалами / Меж-

- дународная конференция “Функционализовани материали: синтез, властивости та застосування”, Буд. Киев. Нац. ун-та, 2002, с. 142-143
22. Джайлс Ч. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел: Пер.с англ. / Ч.Джайлс, Б.Инграм, Дж.Клюни и др. / Под ред. Г.Парфит, К.Рочестр. М.: Мир, 1986. 488 с.
 23. Джейкок М., Нарфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984, 269 с.
 24. Дружинина Т.В., Килюшик Ю.А. Закономерности процесса сорбции ионов меди аминогидроксилсодержащим волокситным комплекситом // Ж. прикл. химии, 2012, т. 85, вып. 7, с. 1073-1077
 25. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988, 544 с.
 26. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983, 390 с.
 27. Жадовский И.Т. Исследование термодинамических и кинетических характеристик ионообменной сорбции катионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} и катионов Na^+ на железомарганцевых конкрециях: Дис. на соиск. канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2012, 140 с.
 28. Загородний А.А., Мухаммед М. Двухтемпературное разделение ионов в условиях недостижения равновесия на примере системы Cu^{2+} - Zn^{2+} -Amberlite IRC-718 / Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции “Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов”, Воронеж, 1996, с. 220
 29. Зареченский В.М. Сорбционные свойства комплексобразующего волкнистого сорбента Тиопан-1 по отношению к ионам кадмия, кобальта и цинка // Ж. прикл. химии, 1999, т. 72, вып. 1, с. 72-75
 30. Зауэр Е.А. Микрокалориметрическое исследование сорбции меди (II) на карбоксильном катионите КБ-4 // Ж. физич. химии, 2008, Т. 82, № 8, с. 1539-1541
 31. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г. В. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.:

- Наука, 2007, 320 с.
32. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Дроздова Н.В. Извлечение ионов Со (II) из водных растворов термически активированным доломитом // Ж. прикл. химии, 2014, т. 87, вып. 3, с. 303-308
 33. Иванов А.В., Вакштейн М.С., Хасанова Е.М. и др. Сорбция ионов переходных металлов и свинца на карбоксиметилцеллюлозном сорбенте СМ-52 // Вестн. МГУ. Сер. 2, 2003, 44, № 6, с. 412-416
 34. Иванов А.В., Смирнова Н.Ю., Вакштейн М.С. Разделение ионов металлов на карбоксильных сорбентах с применением техники хроматофокусирования // Ж. физич. химии, 2007, т. 81, № 4, с. 704-709
 35. Иванов М.В. Термодинамика и кинетика сорбции катионов металлов на железомарганцевых конкрециях как основа получения новых фильтрующих материалов: Дис. на соиск. канд. хим. наук, Санкт-Петербург: 2007, 145 с.
 36. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П.Никольского и П.Г.Романкова. Л.: Химия, 1982, 416 с.
 37. Ионный обмен. Под ред. Я.Маринского. М.: Мир, 1968, 567 с.
 38. Ионообменные методы очистки веществ / Под. ред. Г.А.Чикина, О.Н.Мягкого. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984, 372 с.
 39. Кертман С.В., Балакин В.М., Выдрин Т.С. и др. Термомическое изучение сорбции переходных металлов полиамфолитами АНКФ-80-7п и АНКФВ-80-7п // Ж. физич. химии, 1991, т. 65, № 11, с. 3136-3138
 40. Кертман С.В., Кертман Г.М., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н. Влияние природы и количества мостикообразователя на энтальпию и скорость сорбции ионов меди (II) карбоксильным катионитом КБ-2 // Ж. физич. химии, 1996, т. 70, № 3, с. 522-525
 41. Кичигин О.В. Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов полимерных хелатных сорбентов с ионами многовалентных металлов // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2005, № 1, с. 46-48
 42. Ковалев И.А., Веницианов Е.В., Фомановский А.А. и др. Выбор сорбентов для динамического концентрирования элементов из растворов / Тезисы докладов VIII Всероссийской

- конференции “Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов”. Воронеж: 1996, с. 198-199
43. Ковалев И. А., Сорокина Н.М., Цизин Г. И. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 2000, т.41, №5, с. 309-314.
 44. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы. Л.:Химия, 1986, 280 с.
 45. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1970, 336 с.
 46. Колобов П.Ю. Кислотно-основное равновесие и сорбция ионов переходных металлов карбоксильным катионообменником КБ-2Э с различным количеством кросс-агента: Дис. на соиск. канд. хим. наук. Воронеж: 2003, 126 с.
 47. Кононова О.Н., Горяева Н.Г., Кононов Ю.С. Сорбция тиоцианат-ионов на нонитах комплексообразующего типа // Ж. физич. химии, 2011, т. 85, № 6, с. 1142-1147
 48. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др. Исследование сорбции ионов 3d-металлов фосфорсодержащими ионитами // Ж. физич. химии, 1984, т. 58, № 1, с. 167-171
 49. Копылова В.Д., Каргман В.Б., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. Энтальпия и термокинетика сорбции ионов 3d-металлов иминодиуксусными ионитами / Теория и практика сорбционных процессов, 1991, вып. 21, с. 58-64
 50. Копырин А.А., Балмасов Г.Ф., Блохин А.А. Исследование селективных свойств анионита АН-105-12П и амфолита ВП-18КР в процессе сорбционного концентрирования рения (VII) из азотнокислых растворов // Ж. прикл. химии, 1996, т. 69, вып. 12, с. 1962-1966
 51. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Селеменев В.Ф., Бейлина Д.С. Термодинамические характеристики сорбции цистеина на сульфокатионите КУ-2-8 // Ж. физич. химии, 2001, т. 75, № 7, с. 1292-1295
 52. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985, 455 с.
 53. Лейкин Ю.А., Золотарев П.П. К вопросу о динамике ионного

- обмена, лимитированной химической кинетикой / Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991, с. 9
54. Лейкин Ю.А., Мейчик Н.Р., Соловьев В.К. Кислотно-основное равновесие полиамфолитов с пиридиновыми и фосфоновокислотными группами // Ж. физич. химии, 1978, т. 52, № 6, с. 1420-1424
 55. Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И., Тихонова Л.А., Муса Н. Кинетика сорбции анионных комплексов ртути (II) на ионитах АВ-17 и АНКС // Ж. физич. химии, 1997, т. 71, № 2, с. 321-323
 56. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 2007, 448 с.
 57. Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции рения на макропористом и гелевом слабоосновных анионитах Purolite A170 и Purolite A172 из серноокислых растворов // Ж. прикл. химии, 2012, т. 85, № 7, с. 1061-1065
 58. Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Особенности десорбции рения из слабоосновных анионитов Purolite A170 и Purolite A172 растворами аммиака // Ж. прикл. химии, 2012, т. 85, вып. 7, с. 1066-1072
 59. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1985, 264 с.
 60. Маторина Н.Н., Шепетюк Л.В., Кагиянц Л.В. и др. Влияние химической неоднородности на сорбционные свойства иминодиацетатных ионитов // Ж. физич. химии, 1978, т. 52, № 7, с. 1735-1738
 61. Маторина Н.Н., Шепетюк Л.В., Карлина Л.В. и др. Изучение сорбционных свойств иминодиацетатных ионитов. II. Поглощение Cu (II) и Ni (II) амфотерным ионитом АНКБ-50 // Ж. физич. химии, 1978, т. 52, № 7, с. 1709-1712
 62. Маторина И.Н., Кагиянц С.М., Крючкова О.В., Чмутов К.В. Изучение сорбционных свойств иминодиацетатных ионитов. VII. Поглощение редко земельных элементов амфотерным ионитом АНКБ-10 // Ж. физич. химии, 1978, т. 52, № 8, с. 2005-2008
 63. Маторина И.Н., Шепетюк Л.В., Карлина Л.В. и др. Изучение

- сорбционных свойств иминодиацетатных ионитов. VI. Поглощение редкоземельных элементов амфотерным ионитом АНКБ-50 // Ж. физич. химии, 1978, т. 52, № 8, с. 2000-2004
64. Маторина И.Н., Шепетюк Л.В., Карлина Л.В. и др. Кислотно-основные свойства иминодиацетатных ионитов / Сорбция и хроматография, Минск, 1979, с. 122-125
65. Мейчик Н.Р., Ахорртор В.Я., Быков В.В. Метод описания динамики десорбции ионитов АНКБ-35 и КУ-2-8, отрабатывавших в процессах очистки сточных вод от меди и никеля / Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж, 1991, с. 49-51
66. Мейчик Н.Р., Лейкин Ю.А., Антипов М.А. и др. Исследование закономерностей сорбции бора из природных термальных вод анионитом // Ж. прикл. химии, 1987, т. 60, вып. 9, с. 1970-1974
67. Меквабишвили Т.В. Физико-химические основы сорбции и десорбции некоторых металлов на комплексообразующих ионитах / Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции "Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов". Воронеж, 1996, с. 66
68. Мельников А.М. Изучение ионообменных равновесий и кинетики сорбции ионов платины (II, IV) и родия (III) в хлоридных и сульфато-хлоридных растворах с целью их разделения и концентрирования: Дис. канд. хим. наук, Красноярск, 2013, 165 с.
69. Мельников А.М., Кононова О.Н., Павленко Н.И., Крылов А.С. Ионообменные равновесия при совместном извлечении платины (II, IV) и родия (III) из солянокислых растворов // Ж. физич. химии, 2012, т. 86, № 6, с. 1129-1135
70. Мирошникова З.П., Шамрицкая И.П. Изучение комплексообразования ионов меди (II) с функциональными группами анионита АН-22 / Теория и практика сорбционных процессов, 1981, вып. 14, с. 53-55
71. Мозговой О.С., Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х. Термодинамические свойства пористого полимера на основе метакриловой кислоты / XIX International conference on chemical thermodynamics in Russia. Moscow: 2013, p. 386

72. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 171 с.
73. Накомото К. ИК- и КР-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991, 536 с.
74. Натареев С.В., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Кочетков А.Е. Ионообменная сорбция катионов тяжелых металлов катионом Lewatit S-100 // Изв. вузов. Химия и хим. технол., 2010, т. 53, № 8, с. 30-33
75. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. Особенности сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред // Ж. прикл. химии, 2010, т. 83, вып. 10, с. 1642-1645
76. Общая органическая химия / Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса, т. 8. Азотсодержащие тетрациклы / Под ред. П.Т.Сэммса. М.: Химия, 1985, 752 с. (17с).
77. Орешков А.Б., Катушкина Н.В., Коликов В.М. Термодинамика сорбции неорганических анионов на полимерных фильтрующих элементах из меламино-формальдегидной смолы // Ж. прикл. химии, 1992, т. 65, вып. 6, с. 1296-1299
78. Перелыгин В.М., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Кертман С.В. Калориметрическое исследование влияния сшивки на сорбцию ионов меди сульфокатионитами // Ж. физич. химии, 1992, т. 66, № 7, с. 1956-1958
79. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Ярошенко Н.А. Кинетика сорбции соединений урана (VI) цирконий-кремнеземными наносорбентами // Ж. физич. химии, 2014, т. 88, № 6, с. 1014-1019
80. Плохов С.В., Матасова И.Г., Уткин В.А., Водзинский В.Ю. Особенности ионообменного извлечения цинка (II) из промывных вод после гальванического цинкования // Ж. прикл. химии, 2002, 75, № 6, с. 967-970
81. Полещук И.Н., Пимнева Л.А. Кинетика сорбции Ba^{2+} , Cu^{2+} , Y^{3+} на комплексобразующем катионите КРФ-10п // Ж. прикл. химии, 2002, т. 75, № 2, с. 208-210
82. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, 208 с.
83. Полуляхова Н.Н. Изучение термодинамики и кинетики ионного обмена катионов металлов на новом фильтрующем материале / Вестник Тюменского гос. ун-та, 2011, № 5, с. 142-148

84. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических веществ. Таблицы спектральных данных. М.: Мир, 2006, 438 с.
85. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Наука, 1980, 336 с.
86. Салихов Д.В. Физико-химическое исследование комплексообразование Cu (II), Co (II) и Ni (II) полимерными сорбентами и их применение в анализе объектов окружающей среды: Дис. на соиск. канд. хим. наук. Курск: 2001, 159 с.
87. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов: Справочное пособие. Л.: Химия, 1980, 96 с.
88. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980, 272 с.
89. Сильверстейн К., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 593 с.
90. Скороходов В.И., Радионов Б.К., Горяева О.Ю. Сорбция комплексных ионов цинка ионитами из хлоридных растворов // Ж. прикл. химии, 2004, т. 77, вып. 9, с. 1456-1461
91. Смирнова Л.Г., Михайлов И.Н., Севрюгин В.А., Павлов В.И. Термодинамика сорбции ионов на синтетических катионитах / Структура и динамика молекулярных систем, 2007, вып. № 1, с. 475-478
92. Солдатов В.С., Сосинович З.И., Ким Т.И. Кислотно-основное свойства волокнистого карбоксильного ионита // Ж. физич. химии, 1996, т. 70, № 7, с. 1332-1334
93. Таусарова Б.Р., Тайбагарова К.С., Гамалей И.В., Ергожин Е.Е. Комплексообразующие свойства растворимых полиэлектролитов с азот-, фосфорсодержащими группами / Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж: 1991, с. 176
94. Тимофеев К.Л., Набойченко С.С., Лебедь А.Б., Акулич Л.Ф. Кинетика сорбции цинка, кальция и магния из водных растворов аминокислотным ионитом Lewatit TP 207 // Цветные металлы, 2013, № 8, с. 59-64
95. Тростянская Е.Б., Нефедова Г.З. Нерастворимые поликомпл-

- лексоны // Ж. аналит. химии, 1965, т. 20, № 8, с. 775-780
96. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: 1989, 208 с.
 97. Фрѐлих П. Эмпирический критерий для прогноза кинетического механизма ионообменных процессов // Теория и практика сербционных процессов, вып. 14, Изд-во Воронежского ун-та, 1981, с. 19-25
 98. Фурман Э.Г., Дадабаева А.Ю., Мокрышев А.И. Исследование структуры и механизма сорбции на амфолите АНКБ-10 методом инфракрасной спектроскопии // Ж. физич. химии, 1977, т. 46, № 10, с. 2499-2501
 99. Хазель М.Ю., Селеменев В.Ф., Слепцова О.В. и др. Процессы комплексообразования в фазе полиамфолитов при сорбции ионов никеля из сложных многокомпонентных растворов // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2008, № 1, с. 55-63
 100. Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. Теория и практика. М.: Химия, 1989, 176 с.
 101. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971, 279 с.
 102. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Петрухин О.М. и др. Сравнение сорбционной способности гетероцепных и привитых аминокарбоксильных полимеров // Ж. неорг. химии, 1988, т. 33, вып. 10, с. 2617-2621
 103. Черемисина О.В., Чиркст Д.Э., Пономарева М.А. Термодинамика сорбции комплексных соединений церия на анионите // Ж. физич. химии, 2013, т. 87, № 9, с. 1582-1589
 104. Черемисина О.В., Чиркст Д.Э., Пономарева М.А. Термодинамическое исследование сорбции церия на анионите из сульфатных сред // Ж. физич. химии, 2013, т. 87, № 2, с. 294-300
 105. Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е., Черемисина О.В. и др. Термодинамическое исследование сорбции железа (III) на глине // Ж. прикл. химии, 2003, т. 76, вып. 6, с. 922-925
 106. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.В. и др. Изотерма обмена катионов никеля и натрия на железомарганцевых конкрециях // Ж. прикл. химии, 2006, т. 79, вып. 7,

- с. 1101-1105
107. Юшкова О.Г., Мясоедова Г.В., Мельник Т.А. и др. Синтез и свойства новых полимерных материалов с иммобилизованными гетарилформазановыми группами. с. 136-138
 108. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.
 109. Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т., Виткина Д.Е. и др. Кислотно-основные свойства фенолформальдегидных сорбентов // Ж. физич. химии, 2012, т. 86, № 5, с. 921-927
 110. Шепетюк Л.В., Маторина И.Н., Бакаева Т.И., Чмутов К.В. Изучение сорбционных свойств винилпиридинового амфолита АНКБ-2. II. Поглощение редкоземельных элементов // Ж. физич. химии, 1978, т. 52, № 7, с. 1739-1743
 111. Abbasov A.D., Mamedova F.S., Heydarova F.F. Thermodynamic characteristics of sorption of metal-ions by bifunctional ion exchangers / XX International conference on Chemical Thermodynamics in Russia: RCCT-2015. Nizhni-Novgorod: 2015, p. 323
 112. Abbasov A., Heyderova F., Mehmetova F. The sorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions with cationites containing different functional groups / 44th World Chemistry Congress. İstanbul: 2013, p. 1532
 113. Abbasov A.D., Jafarli M.M., Memmedova F.S., Heyderova F.F. Thermodynamic characteristics of sorption of metal-ions by ion exchangers // Tomsk State Un-ty, J. of Chemistry, 2016, № 1, p. 71-78
 114. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Series on chemical engineering. London: Imperial College Press, 1998, 913 p.
 115. Adsorption from solution at the solid/liquid interface/ Edit by G.D.Parfiff and C.H.Rochester. Academic Press, 1983, 475 p.
 116. Agrawal A., Sahu K.K., Rawat J.P. Kinetic studies of the exchange of bivalent metal ions on Amberlite IRC-718-an iminodiacetate resin // Solvent extraction and ion exchange, 2003, vol. 21, № 5, p. 763-782
 117. Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Jhonson P.A. Comprasion of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu // Bioresource Technology, 2003, vol. 88, № 2, p. 143-152
 118. Atzei D., Ferri T., Sadun C., Sangiorgio P., Caminiti R.

- Structural characterization of complexes between iminodiacetate blocked on styrene-divinylbenzene matrix (Chelex 100 resin) and Fe(III), Cr(III) and Zn(II) in solid phase by energy-dispersive X-ray diffraction // *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, vol. 123, № 18, p. 2552-2558
119. Baker H., Khalili F. Analysis of the removal of lead(II) from aqueous solutions by adsorption onto insolubilized humic acid: temperature and pH dependence // *Anal. chim. acta*, 2004, 516, № 1-2, p. 179-186
 120. Balasubramanian R., Perumal S.V., Vijayaraghavan K. Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc and cadmium onto Indonesian Peat // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, vol. 48, № 4, p. 2093-2099
 121. Berber-Mendoza M.S., Leyva-Ramos R., Alonso-Davila P. et al. Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 2006, vol. 81, № 6, p. 966-973
 122. Beisuz R., Pesavento M., Gonzalo A., Valiente M. Sorption of proton and heavy metal ions on macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function temperature // *Talanta*, 1998, vol. 47, № 1, p. 127-136
 123. Biesuz R., Zagorodni A. A., Muhammed M. Estimation of deprotonation coefficients for chelating ion exchange resins. Comparison of different thermodynamic model // *J. Phys. Chem. B.*, 2001, vol. 105, № 20, p. 4721-4726
 124. Bilba D., Bejan D., Tofan L. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis // *Crotica Chemica Acta*, 1998, vol. 71, № 1, p. 155-178
 125. Borba C.E., Silva E.A., Spohr S. et al. Ion exchange equilibrium prediction for the system Cu^{2+} - Zn^{2+} - Na^+ // *J. Chem. and Eng. Data*, 2010, vol. 55, № 3, p. 1333-1341
 126. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics // *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, vol. 69, № 11, p. 2836-2848
 127. Bowles K.C., Apte S.C., Batley G.E. et al. A rapid Chelex column method for determination of metal speciation in natural

- waters // *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 558, № 1-3, p. 237-245
128. Camel V. Solid phase extraction of trace elements. A review // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003, vol. 58, № 7, p. 1177-1233
 129. Chen C.-Y., Chang C.-Y. Adsorption properties of a chelating resin containing hydroxyl group and iminodiacetate acid for copper ions // *J. Appl. Polym. Science*, 2004, vol. 94, № 4, p. 2123-2130
 130. Chen Chuh-Yean, Chen Chuh-Yung. Stability constants of water-soluble and latex types of chelating polymers containing iminodiacetic acid with some transition-metal ions // *European Polymer Journal*, 2003, vol. 39, № 5, p. 991-1000
 131. Chincai Y. Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data // *Separation and Purification Technology*, 2000, v. 19, p. 237-242
 132. Chromatography. Products for analysis and purification / Sigma-aldrich.com/supelco, 2003/2004, p. 453
 133. Culfaz Mujgan, Yagiz Melek. Ion exchange properties of natural clinoptilolite: lead-sodium and cadmium-sodium equilibria // *Separation and Purification Technol.*, 2004, vol. 37, № 2, p. 93-105
 134. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // *Chemosphere*, 2004, vol. 56, № 1, p. 91-106
 135. Daniele P.G., Stefano C.D., Ginepro M., Sammartano S. Salt effects on the protonation of polymethacrylate and Na⁺, K⁺, Ca²⁺ complex formation // *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 163, № 1, p. 127-137
 136. Deepatana A., Valix M. Comparative adsorption isotherms and modeling of nickel and cobalt citrate complexes onto chelating resins // *Desalination*, 2008, vol. 218, № 1-2, p. 334-342
 137. Dragan E. S., Dinu M. V., Lisa G. et al. Study on metal complexes of chelating resins bearing iminodiacetate groups // *European Polymer Journal*, 2009, vol. 45, № 7, p. 2119-2130
 138. Glasstone S., Laidler K., Eyring H. *The Theory of Rate Processes* // N.Y. and London: Princeton University, 1941, 501 p.
 139. Gregor H.P., Hamilton M.J., Becher J., Bernstein F. *Studies*

- on ion exchange resins. XIV. Titration, capacity and swelling of methacrylic acid resins // *J.Phys. Chem.*, 1955, vol. 59, № 9, p. 874-881
140. Grote M., Schildmann-Humberg P. Microdeterminations of capacity values by pH titration: a critical analytical investigation // *İnd. Eng. Chem. Res.*, 1995, vol. 34, № 8, p. 2712-2718
 141. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Applications to polymers and plastics. Vol. 3. Elsevier Science B.V., 2002, 859 p.
 142. Harju L., Krook T. Determination of equilibrium constants of alkaline earth metal ion chelates with Dowex A-1 chelating resin // *Talanta*, 1995, vol. 42, № 3, p. 431-436
 143. Högfeldt E., Szabadka Ö., Marton A., Varga E. Description of the protonation equilibria of complex forming resin by Donnan and by the site interaction models: a comparison of calculation methods // *Reactive and Functional Polymers*. 1998, vol. 38, № 2-3, p. 113-126
 144. İnglezakis Vassilis J., Loizidou Maria M., Grigoropoulou Helen P.J. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility // *Colloid and Interface Sci.*, 2004, vol. 275, № 2, p. 570-576
 145. Jafarli M.M., Abbasov A.D. Sorption of Zn^{2+} and Pb^{2+} ions by resins with different functional groups // *J.Chemical Problems*, 2015, vol. 13, № 4, p. 360-366
 146. Jong T., Parry D. Adsorption of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(II) and As(V) on bacterially produced metal sulfides // *J.Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 275, № 1, p. 61-71
 147. Jyo Akinori, Kuqara Jameson, Trobradoviç Haris, Yamabe Kazunori. Fibrous iminodiacetic acid chelating cation exchangers with a rapid adsorption rate // *İnd. and Eng. Chem. Res.*, 2004, vol. 43, № 7, p. 1599-1607
 148. Kaushpediene D., Snukishkis J., Gefeniene A. Kinetics of cadmium (II) sorption by an iminodiacetic ion exchanger in the presence of nonionic surfactant // *Desalination*, 2003, vol. 154, № 1, p. 67-77
 149. Leyva-Ramos R., Berber-Mendoza M.S., Salazar-Rabago J. et al. Adsorption of lead (II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers / *Adsorption*, 2011, vol. 17, № 3, p. 515-526

150. Leinonen H., Lehto J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetate acid chelating resin Chelex 100 // *Reactive and Functional Polymers*. 2000, vol. 43, № 1-2, p. 1-6
151. Ling P., Liu F., Li L. et al. Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: Simulation of physico-chemical structures and elucidation of interaction mechanisms // *Talanta*, 2010, vol. 81, № 1-2, p. 424-432
152. Li L., Liu F., Jing X., Ling P., Li A. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling // *Water Research*, 2011, vol. 45, № 10, p. 1177-1188
153. Lin L., Juang R. Ion-exchange kinetics of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions with two chelating resins // *Chemical Engineering Journal*, 2007, vol. 132, № 1-2, p. 337-343
154. Machida M., Aikawa M., Tatsumoto H. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations/ *J. Hazardous Mater.*, 2005, 120, № 1-3, p. 271-275
155. Maheria Kalpana, Chudasama Uma. Studies on kinetics, thermodynamics and sorption characteristics of an inorganic ion exchanger-Titanium phosphate towards Pb(II), Bi(III), and Th(IV). *J. Indian Inst. Sci.* 2006,86,№ 5, p. 515-525
156. Malla M.E., Alvarez M.B., Batistoni D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger // *Talanta*, 2002, vol. 57, №2, p. 277-287
157. Manouchehri N., Bermond A. Study of trace metal partitioning between soil-EDTA extracts and Chelex-100 resin // *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 557, № 1-2, p. 337-343
158. Mas Rosemal H.M.H., Nor A.A., Chong W.R. et al. The sorption of cadmium (II) ions on mercerized rice huck and activated carbon/ *Turkish J. of Chem.*, 2011, vol. 35, № 6, p. 939-950
159. Matsumiya Hioaki, Masai Hideharu, Terazono Yukiko et al. Chelating adsorbent for heavy metal ions prepared by loading anion-exchange resin with thiacalix [4] arenetetrasulfonate// *Bull. Chem. Soc. Jap.* 2003. 76. № 1, p. 133-136
160. Mika A.M., Childs F. Acid-base properties of poly (4-

- vinilpyridine) anchored within microporous membranes // *J. Membrane Science*, 1999, V. 152, № 1, p. 129-140
161. Miyajima T., Mori M., Ishiguro S. Analysis of complexation equilibria of polyacrylic acid by a Donnan-Based concept // *J. of Colloid and Interface Science*. 1997, vol. 187, № 1, p. 259-266
 162. Miyajima T., Mori M., Ishiguro S. et al. On the complexation of Cd(II) ions with polyacrylic acid // *J. of Colloid and Interface Science*. 1996, vol. 184, № 1, p. 279-288
 163. Mouginit Y., Morlay C., Cromer M., Vittori O. Potentiometric study of copper (II) and nickel (II) complexation by a cross-linked poly (acrylic acid) gel // *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 407, № 1-2, p. 337-345
 164. Nesterenko E. P., Nesterenko P. N., Paull B. Zwitterionic ion-exchangers in ion chromatography. A review of recent developments // *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 652, № 1-2, p. 3-21
 165. Nesterenko P.N., Shpigun O. A. High-performance chelation chromatography of metal ions on sorbents with grafted iminodiacetic acid // *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2002, vol. 28, № 10, p. 726-735
 166. Noureddine C., Lekhmici A., Mubarak M.S. Sorption properties of the iminodiacetate ion exchange resin, Amberlite IRC-718, toward divalent metal ions // *J. Appl. Polym. Science*, 2008, vol. 107, № 5, p. 1316-1319
 167. Papandreou A.D., Stournaras C.J., Panias D., Paspaliaris I. Adsorption of Pb^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{3+} on coal fly ash porous pellets // *Miner. Eng.*, 2011, vol. 24, № 13, p. 1495-1501
 168. Papini M.P., Saurini T., Bianchi A. et al. Modeling the competitive adsorption of Pb, Cu, Cd and Ni onto a natural heterogeneous sorbent material (Italian "Red Soil") // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, № 17, p. 5032-5041
 169. Patel R., Johri S., Varshney A. Kinetics parameters and sorption of metal ions on newly synthesized chelate forming ion exchange resin // *J. Indian Chem. Soc.* 2002, vol. 79, № 8, p. 705-706
 170. Pehlivan Erol, Altun Turkan. Ion exchange Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 // *J. Hazardous Mater.* 2007, vol. 140, № 1-2, p. 299-307

171. Pehlivan Erol, Altun Turkan. The study of various parameters effecting the ion exchange of Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution of Dowex 50 W synthetic resin // *J. Hazardous Mater.* 2006, vol. 134, № 1-3, p. 149-156
172. Pesavento M., Biesuz R., Gallorini M., Profumo A. Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on chelating resin containing iminodiacetate groups // *Anal. Chem.*, 1993, vol. 65, № 18, p. 2522-2527
173. Pesavento M., Biesuz R. Sorption of divalent metal ions on an iminodiacetic resin from artificial seawater // *Analytica Chimica Acta*, 1997, v. 346, № 3, p. 381-391
174. Petrus R., Warchol J. Ion exchange equilibria between clinoptilolite and aqueous solutions of $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$ and $\text{Na}^+/\text{Pb}^{2+}$ // *Microporous Mater.* 2003, vol. 61, № 1-3, p. 137-146
175. Phelps D.S.C., Ruthven D.M. The kinetics of uptake of Cu^{2+} ions in Ionac SR-5 cation exchange resin // *Adsorption*, 2001, vol. 7, № 3, p. 221-229
176. Prasad M., Saxena S. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low-cost mineral adsorbent // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2004, vol. 43, № 6, p. 1512-1522
177. Pustam A. N., Alexandratos S. D. Engineering selectivity into polymer-supported reagents for transition metal ion complex formation // *Reactive and Functional Polymers*, 2010, vol. 28, № 8, p. 545-554
178. Rawat J.P., Singh D.K. The kinetics of Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , La^{3+} and Th^{4+} exchange in iron (III) antimonite // *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1976, vol. 40, № 5, p. 897-899
179. Redlich O., Peterson D.L. A useful absorption isotherm // *J. Phys. Chem.*, 1959, vol. 63, № 6, p. 1024-1026
180. Rengan R. Chelating resins: Sorption characteristics in chloride media // *J. Radio Anal. Nucl. Chem.*, 1997, vol. 219, № 2, p. 211-215
181. Ren Xuemei, Shao Dadong, Yang Shitong et al. Comparative study of Pb(II) sorption on XC-72 carbon and multi-walled carbon nanotubes from aqueous solutions // *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 170, № 1, p. 170-177
182. Repo E., Warchol J.K., Kurniawan T.A. et al. Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DPTA-modified chitosan:

- kinetic and equilibrium modeling // *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 161, № 1-2, p. 73-82
183. Ruqueza E.C., de Aquiar A.P., de Aquiar M.R.M.P. et all. Thermogravimetric study of some crosslinked copolymers based on poly (acrylonitrilecodivinylbenzen) // *Thermochemica Acta*. 2007, vol. 456, № 2, p. 128-133
 184. Samczynsky Z. Ion exchange behavior of selected elements on Chelex 100 resin // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2006, vol. 24, № 5, p. 781-794
 185. Sharma P., Singh A.V. Synthesis of tamarind iminodiacetic acid (TIDAA) cation exchanger and its application in metal removal from Agucha open cast mine ware, Bhilwara (Rajasthan), India // *Desalination*, 2005, vol. 186, № 1-3, p. 21-27
 186. Sheng P.X., Ting Y.-P., Chen J.P. Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu and Cd) from aqueous solutions by the marine alga sargassum sp. in single- and multiple metal systems // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, № 8, p. 2438-2444
 187. Sing T.S., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina // *Separation and Purification Technology*, 2004, vol. 36, № 1, p. 139-147
 188. Soldatov V.S. A simple method for determination of the acidity parameters of ion exchangers // *Reactive and Functional Polymers*, 2000, vol. 46, № 1, p. 55-58
 189. Soldatov V.S. Potentiometric titration of ion exchangers // *Reactive and Functional Polymers*, 1998, vol. 38, № 2-3, p. 73-112
 190. Srivastava V.Ch., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash // *Colloids and Surfaces. A*. 2008, 312, № 2-3, p. 172-184
 191. Szabadka Ö. Studies on chelating resins-I. General equation for the calculation of the protonation constants of chelating resins // *Talanta*, 1982, v. 29, № 3, p. 177-181
 192. Szabadka Ö. Studies on chelating resins-II. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups // *Talanta*, 1982, vol. 29, № 3, p. 183-187

193. Valverde J.L., De Lucas A., Carmona M. et al. Equilibrium data of the exchange of the exchange of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions for H^+ on the cation exchanger Lewatit TP-207 // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 2004, vol. 79, № 12, p. 1371-1375
194. Vassileva E., Furuta N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in online preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters // *Spectrochimica Acta. Part B*, 2003, vol. 58, № 8, p. 1541-1552
195. Wang C-C., Chen C-Y., Chang C-Y. Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application // *J. Appl. Polym. Science*, 2002, vol. 84, № 7, p. 1353-1362
196. Wang F., Wang L.-J., Li J.-S. et al. Synthesis of modified D 401 chelating resin and its adsorption properties for Pb^{2+} // *J. Cent. South University Technol.*, 2009, vol. 16, № 2, p. 575-580
197. Wei J., Tang X., Wang X., Yan J. Pore structure and water-swelling behavior of porous resins based on methyl acrylate and different divinylbenzene isomers // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, vol. 96, № 7, p. 2071-2078
198. Wolowicz A., Hubicki Z. Selective adsorption of palladium (II) complexes onto the chelating ion exchange resin Dowex M 4195-kinetic // *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2010, vol. 28, № 1, p. 124-159.
199. Wu Feng-Chin, Tseng Ru-Ling, Juang Ruey-Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics // *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 153, № 1-3, p. 1-8
200. Xiao B., Thomas K.M. Competitive adsorption of aqueous metal ions on an oxidized nanoporous activated carbon // *Langmuir*, 2004, vol. 20, № 11, p. 4566-4578
201. Yang R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003, 425 p.
202. Yuchi A., Sato T., Mizuno H., Wada H. Adsorption mechanism of trivalent metal ions on chelating resins containing iminodiacetic acid groups with reference to selectivity // *Anal. Chem.*, 1997, vol. 69, № 15, p. 2941-2944

203. Yu Z., Qi T., Qu J., Chu R. Removal of Ca(II) and Mg(II) from potassium chromate solution on Amberlite IRC 748 synthetic resin by ion exchange // J. of Hazardous Materials, 2009, vol. 167, № 1-3, p. 406-412
204. Zanoi Z., Nicol M.J. Ion – exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748 // Hydrometallurgy, 2009, vol. 99, № 3-4, p. 175-180
205. Zhao Donglin, Sheng Guodong, Hu Jun et al. The adsorption of Pb(II) on Mg₂Al layered double hydroxide//Chem. Eng. J.,2011, vol.171, №1, p.167-174
206. Zhao Mei-qing, Ma Zhi-chuan, Wu Yin-su, Liu Jing-ze. The investigation of adsorption of Zn²⁺ and Cd²⁺-ions in activated coals, modified KMnO₄ // J. Northeast Norm. Univ. Natur Sci. Ed., 2010, 42, № 2, p. 97-100
207. Zuyi T., Jinlong N. Effective diffusion coefficients of copper in macroporous chelating ion exchange resin D 751 // Solvent Extraction and ion exchange, 1973, vol. 7, № 6, p. 1063-1076.