

Мавлуда ХИДИРОВА,

O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail:movludaxidirova298@gmail.com

Tel: (99)948 08 89

Dilbar SHAXIDOVA

O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.d
E-mail:d_Shaxidova@mail.ru
Tel: (94) 695 82 60

Dilfuza ATOBAYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti mustaqil tadqiqotchi
E-mail:dilfuzaatobayeva@gmail.com
Tel: (97) 785 84 89

Muzaffar МАНКАМОВ,

O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d
E-mail:muz_m77.ru
Tel: (97) 343 47 16

Toshkent Tibbiyot Akademiyasi Tibbiy va biologik kimyo kafedrasini f.f.d (PhD) B.Y.Matmurodov Taqrizi asosida.

**STUDY OF SORPTION OF Cu²⁺ IONS BY POLYAMPHOLYTIC FIBROUS ION EXCHANGES BASED ON
«NITRON» FIBER**

Annotation

In the work, by chemical modification of the local "Nitron" fiber, a fibrous ionite with polyampholyte properties was obtained. Its structure was determined by analyzing its IR spectra. The kinetics of static sorption of Cu²⁺ ions from aqueous solutions was studied spectrophotometrically, the main parameters of sorption were determined, and the thermodynamic functions of the process were calculated. In the dynamic method, it was determined that the exchange capacity of ionite for Cu²⁺ ions is maximum 320 mg/g.

Key words: fiber, modification, ionite, spectrophotometry, sorption, ion exchange capacity.

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu²⁺ ВОЛОКНИСТЫМИ ИОНИТАМИ ПОЛИАМФОЛИТНОГО ХАРАКТЕРА
НА ОСНОВЕ ВОЛОКНА «НИТРОН»**

Annotation

В работе химической модификацией волокна «Нитрон» местного производства, были получены волокнистые иониты имеющий полiamфолитный характер. Идентификацию полученного ионита проводили анализом его ИК-спектров. Исследованием кинетики сорбции ионов Cu²⁺ полученным ионитом из водных растворов методом спектрофотометрии определены основные параметры сорбции и рассчитаны термодинамические функции процесса. Установлено, что максимальная обменная емкость ионита в динамических условиях по ионам Cu²⁺ равна к 320 мг/г.

Ключевые слова: волокно, модификация, ионит, спектрофотометрия, сорбция, ионообменная емкость.

**«NITRON» TOLASI ASOSIDAGI POLIAMFOLIT XOSSALI TOLASIMON IONITNING Cu²⁺ IONLARINI
SORBTSIYASINI TADQIQ QILISH**

Annatatsiya

Ishda maxalliy «Nitron» tolasini kimyoviy modifikatsiya qilish orqali poliamfolitlik xossalasiga ega bo'lgan tolasimon ionit olingan. Uning tuzilishi IQ-spektrlarini taxlil qilish orqali aniqlangan. Suvli eritmalaridan statik usulda Cu²⁺ ionlarini sorbtsiya qilish kinetikasi spektrofotometrik usulda o'r ganilib, sorbtsiyaning asosiy parametrleri aniqlangan, jarayonning termodinamik funksiyalari hisoblab topilgan. Dinamik usulda ionitning Cu²⁺ ionlari bo'yicha almashinuv sig'imi maksimal 320 mg/g ga teng ekanligi aniqlangan.

Kalit so'zlar: tola, modifikasiya, ionit, spektrofotometriya, sorbtsiya, ionalmashinuv sig'imi.

Kirish. Xozirda oqava suvlar tarkibidagi og'ir metallarni ajratib olish yoki ular kontsentratsiyasini kamaytirishda ionalmashinuv materiallardan (ionitlar) foydalanan eng samarali usullaridan biri xisoblanadi. Ionitlarning turlari ko'p bo'lib, ular orasida tolasimon ionitlar alohida o'ringa ega. Chunki, ularning sirt yuzasi donador ionitlarga qaraganda katta bo'lib, bu ionalmashinuv jarayonini tezlashishiga hamda almashinish sig'imi boshqa ionitlarga nisbatan yuqoriq bo'lishiga olib keladi. Tolalsimon ionitlarning muhim afzallik tomonidan yana biri ulardan nafaqat ipsimon balki turli o'lchamga ega matolar ko'rinishidagi ionitlar ishlab chiqarish imkoniyatining mayjudligidir [1-4]. Ionalmashinuvchi tolalar odatda tabiiy yoki sintetik tolalarini kimyoviy modifikatsiyalash usuli bilan olinadi [5,6]. Respublikamizda sanoat miqiyosida sintetik «Nitron» tola ishlab chiqarilib, uning tarkibidagi sian guruxlarini xar xil reagentlar bilan modifikatsiyalash yordamida turli tuzilishga ega bo'lgan ionitlar olish imkoniyatlari mavjud. Xozirda ushbu tola asosida turli ionitlar olingan bo'lib [7, 8] bu soxada izlanishlar davom etmoqda. Ushbu ishning maqsadi «Nitron» tolasini kimyoviy modifikatsiyalash yordamida poliamfolit xususiyatiga ega bo'lgan yangi tolasimon ionit sintez qilish hamda uning suvli eritmalaridan Cu²⁺ ionlarini sorbtsiya qilish qobiliyatini tadqiq qilishdir.

Foydalanilgan reagentlar va tajribalar olib borish metodikasi. Foydalanilgan reaktivlar: «Nitron» tola-akrilonitril (90% dan yuqori) va boshqa monomerlar asosidagi sopolimer ("Navoiazot" OAJ, O'zbekiston). Etilendiamin (NH₂C₂H₄NH₂)-rangsiz suyuqlik, "toza" markali (Rossiya). Gidroksilaminning sulfatli tuzi (NH₂OH·H₂SO₄) – oq kristall modda, "analiz uchun

“toza” markali (Rossiya). Fosfit kislotasi (H_3PO_3)- oq kristall modda, “toza” markali (Rossiya). Ishda foydalanilgan erituvchilar ishlatalishidan oldin standart usullar yordamida tozalandi.

Ionit olish metodikasi: Ionitlar olishda avval «Nitron» tolasi gidroksilamin ishtirokida faollashtirildi. Buning uchun tola gidroksilaminning sulfatl tuzi va natriy gidroksi suvli eritmasida 100 °C haroratda 5-6 daqiqa davomida ishlov berildi. So‘ngra uni 90 °C haroratda 3 soat davomida avval etilendiamin bilan kimyoiy modifikatsiyalash amalga oshirildi. So‘ngra ushbu modifikatsiyalangan tola fosfit kislotasining 40ml 60 % hamda 20ml 20% formalin eritmalar bilan 5 soat davomida 100 °C haroratda ishlov berildi. Modifikatsiyalangan tola distillangan suvda yaxshilab yuvildi hamda massasi o‘zgarmay qolgunicha quritildi.

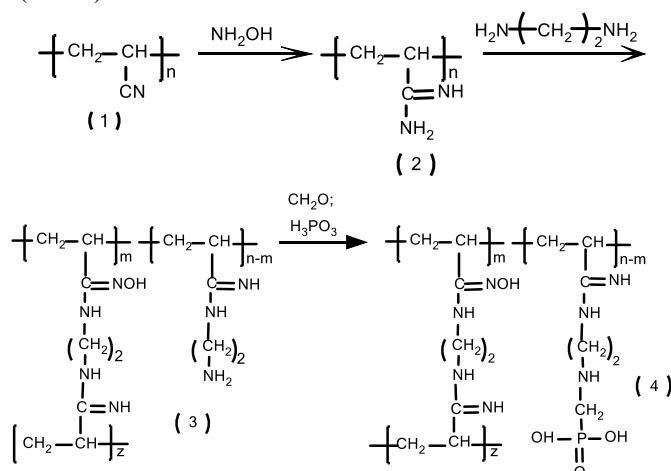
Ionitning statistik almashinuvchi sig‘imi (SAS) quyidagi tenglama yordamida hisoblandi:

$$SAS = \frac{(200 \cdot K_1 - 200/25 \cdot a \cdot K_2) \cdot 0,00365 \cdot 1000}{36,5 \cdot g}$$

Bu yerda: a- titrash uchun sarflangan $0,1N$ NaOH, ml; K_1 - HCl ni $0,1N$ ga keltirish uchun tuzatish koeffitsenti; K_2 - NaOH ni $0,1N$ ga keltirish uchun tuzatish koeffitsenti; $0,0036 \cdot 0,1 N$ HCl titri; $36,5$ - HCl ning molekular massasi; g - anionit og'irligi, g.

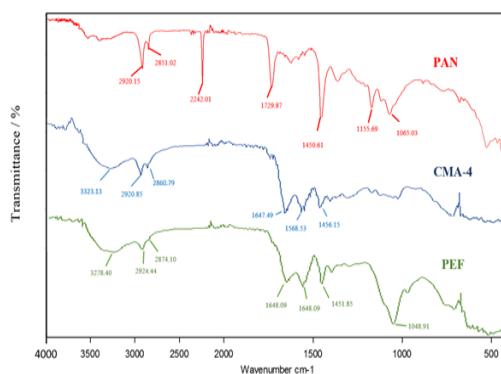
Ionlarning eritmada Cu^{2+} ionlarini sorbtsiyasi statik sharoitda spektrofotometrik usulda aniqlandi. Bunda eritmada Cu^{2+} ionlarini ammiak ishtirokida intensiv xavo rangli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks hosil qilishidan foydalanib, 749 nm to‘lqin uzunligida eritma optik zichligini aniqlash orqali metall ionining konsentratsiyasi topildi.

Olingen natijalar va ularning taxlili. Ma'lumki, «Nitron» tolasi tarkibidagi nitril guruhlari qiyin reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun ham tola avval uni gidroksilamin bilan ishlov berish yordamida faollashtirildi, so'nga uni reagentlar bilan kimyoviy modifikatsiya qilindi (1-rasm).



1-rasm. «Nitron»tolasini kimyoviy modifikatsivalashning reaksiya sxemasi

1-rasmdan ko‘rinib turibdiķi, «Nitron» tolasini (I) gidroksilamin bilan kimyoiy reaksiyasi natijasida tola tarkibidagi nitril guruhlari faol amidoksim guruhlariga (II) aylanadi (8). Ushbu usul bilan faollashtirilgan tola etilendiamin bilan reaksiyaga kiritildi, natijada etilendiaminnig ma’lum miqdori tolaning asosiy zanjirlarini bir biri bilan bog’lasa, qolgan qismi esa tola tarkibida reaksiyon qobiliyatli amin guruxlari mayjud funksional guruhlar hosil qiladi (III). Tolaning asosiy zanjirlari orasida etilendiamin yordamida choklar hosil qilishdan maqsad uning erib ketishini oldini olishdir. So’nggi bosqichda tola formaldegid va fosfit kislotasi bilan ishlov berildi. Natijada tarkibida fosfit, birlamchi va ikkilamchi amin hamda imin guruhlari tutgan tolasimon poliamfolit (IV) hosil bo’ladi. Ushbu poliamfolit tolosi etilendiamin va fosfit kislotalari asosida sintez qilingani uchun ham ular PEF deb nomlandi. PEF poliamfolitining identifikatsiyasi uning IQ-spektrini taxlit qilish orqali amalga oshirildi. 2- rasmda ionit olishda foydalilanilgan “Nitron” tolsi, uni gidroksilamin bilan modifikasiyalash asosida olingan tola hamda tolasimon ionitlarning IQ-spektrlari keltirilgan.



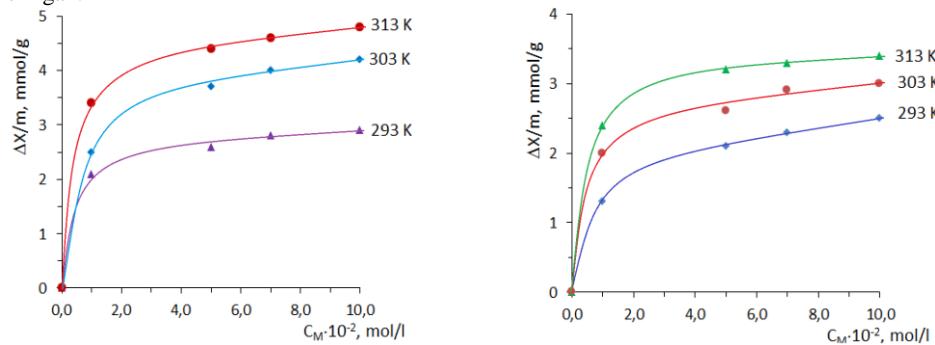
2-rasm. «Nitron» tolasi hamda sintez qilingan ionitlarning IQ-spektrlari

2-rasmdan ko'rinib turibdiki nitron tolasini etilendiamin bilan modifikatsiyasidan olingan tolani fosfit kislotasi bilan formalin ishtirokida kimyoviy o'zgartirishdan oldingi va keyingi IQ-spektrlari kel yutilish chiziqlari tirilgan. Modifikatsiyadan oldingi nitron tolamizni IQ-spektrini ko'radigan bo'lsak -CN guruxining 2242 cm^{-1} da deformatsion tebranishi va 1729 cm^{-1} da

$\text{C}=\text{O}$ va COO^- ning 1450 cm^{-1} da guruxiga taluqli, 2920 cm^{-1} - 2860 cm^{-1} da $-\text{CH}_2$ va $-\text{CH}$ guruxlariga tegishli valent tebranishlar kuzatilgan. Nitron tolasini gidroksilamin va etilendiamin bilan modifikatsiyasidan keyingi IQ spektrlarini kuzatadigan bo'lsak 3323 cm^{-1} va 1647 cm^{-1} da yutilish chiziqlar $=\text{NH}$ va $-\text{NH}_2$ guruhlarining valent tebranishlariga, va 1568 - 1456 cm^{-1} yutilish chiziqlarida $>\text{NH}$ guruhga taluqli deformatsion tebranishlar va fosfit guruhga mos keluvchi valent tebranishlar 1230, 1068 va 713 cm^{-1} mos ravishda $\text{P}=\text{O}$, va $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ guruxlarining valent tebranishlarini ko'rishimiz mumkin.

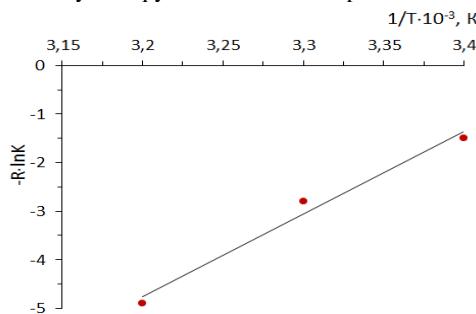
Ma'lumki, sorbentlarning ionalmashuv xossasini belgilab beruvchi funksional guruhlari miqdorini potensiometrik titrlash yordamida SAS qiymatini aniqlash orqali aniqlanadi. Shuning uchun ham sintez qilingan poliamfolit HCl va NaOH eritmalarini bilan titrланib, SAS qiyatlari hisoblab topildi. Olingan natijalar ushbu poliamfolit HCl bo'yicha 2,7 mg-ekv/g, NaOH bo'yicha esa 5,2 mg-ekv/g SASga ega ekanligini ko'rsatdi. Bu natijalar ishda olingan ionit xaqiqatdan ham poliamfolit xususiyatiga ega ekanligini isbotlaydi.

Poliamfolitni ishqor eritmasi bilan ishlov berish orqali uning tarkibidagi fosfit guruxlari faollashtirish orqali (PEF-K) kationit xossasini, kislota bilan ishlov berish orqali ularni (PEF-A) anionitlik xossalarini kuchaytirgan holda foydalananish mumkin. Shuning uchun ham ishda poliamfolitning xar ikki xolatida ham eritmadan Cu^{2+} ionlarini sorbsiya qilish qobiliyati tadqiq qilindi. 3- va 4-rasmlarda PEF-K va PEF-A ionitlarining turli haroratlarda CuSO_4 suvli eritmasidan metall ionlarini sorbsiya qilish izotermalari keltirilgan.



3-rasm. PEF-K ioniting eritmadan Cu^{2+} ionlarini sorbsiya qilish izotermasi 4-rasm. PEF-A ioniting eritmadan Cu^{2+} ionlarini sorbsiya qilish izotermasi

3- va 4-rasmlardan ko'rinish turibdiki, ionit har ikki xolatidan ham eritmadan Cu^{2+} ionlarini o'z-o'zicha sorbsiya qilish qobiliyatiga ega. Shuningdek rasmlardan PEF-K ioniting sorbsiya qiyomi PEF-A ionitiga nisbatan yuqoriroq ekanligini ham kuzatish mumkin. Haroratni ko'tarilishi esa xar ikki xolatda ham metall ionlarini sorbsiya qiyatlari ortishiga olib kelmoqda. Bu jarayonning kimyoviy bog'lanish hisobiga sodir bo'lishi bilan borishidan darak beradi. Tadqiqotlar natijasida olingan natijalar asosida $\Delta G = -RT\ln K$ tenglamadan foydalangan xolda grafik usulida (5-rasm) ΔG hamda $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan esa ΔH va ΔS kabi sorbsiya jarayonining termodinamik funksiyalari qiyatlari xisoblab topildi.



5-rasm. $R \ln K$ ning $1/T$ ga bog'liqligi

1-jadvalda PEF-K va PEF-A ionitlarining suvli eritmadan Cu^{2+} sorbsiyasini tadqiq qilish natijasida xisoblab topilgan sorbsiya jarayoni asosiy parametrlari hamda termodinamik funksiya qiyatlari keltirilgan.

1-jadval.

PEF sorbentiga Cu^{2+} ionlarining sorbsiyasida termodinamik funksiyalarning o'zgarishi.

T, K	Γ_∞ mmol/g	K	$-\Delta G$, kJ/mol	ΔH , kJ/mol	$-\Delta S$, kJ/mol·K
PEF-A anioniti uchun					
293	2,5	2,3	0,676		0,05571
303	3,0	3,5	2,014	17,0	0,04946
313	3,4	4,0	3,410		0,04342
PEF-K kationiti uchun					
293	3,4	11,1	5,843		0,1404
313	4,0	14,7	6,773	47,0	0,1328
323	4,8	15,9	7,194		0,1272

1-Jadvaldan ko'rinish turibdiki, demak Cu^{2+} ionlarining natriy ionlariga almashinish jarayoni o'z-o'zicha, erkin energiya va sistema entropiyasi kamayishi xamda entalpiyaning esa ortishi bilan boradi.

Mis ionlari konsentratsiyasi va eritmani PEF- sorbenti joylangan kolonkadan o'tish vaqtini dinamik almashinuv sig'imiga (DAS) ta'siri o'rganildi.

2-jadval

Ioniting Cu²⁺ionlari bo'yicha DAS qiymatiga eritma pH muhitining ta'siri

Cu ²⁺ konsentratsiyasi, g/l	Eritmaning o'tish tezligi, ml/daq.	DAS, Cu ²⁺ bo'yicha, mg/g	pH
1,0	6	220	12
0,5	6	250	12
0,1	6	320	12
0,5	2	318	12
0,5	4	308	12
0,5	6	250	12
1,0	5	160	4,2
0,5	5	163	4,2
0,1	5	168	4,2

PEF-sorbentining sorbsion qobiliyati eritmani o'tish tezligi 3-4 marta oshirilsa ham amalda yuqori bo'lib qolaverdi va suv tozalash sharoitlarida mos kelishi mumkin.

Xulosalar. Ushbu keltirilgan ma'lumotlarda poliakrilonitril asosida avval polimerlar kimyosi kafedrasida sintez qilingan nitron tolani etilendiamin bilan modifikatsiyasidan olingen anionitiga fosfit guruhi kiritish orqali tarkibida azot va fosfor tutgan poliamfolit xususiyatlari PEF-ionalmashinuvchi materiali olindi. Shu poliamfolit xususiyatlari PEF-sorbentiga Cu²⁺ ionlari statik sharoitda yutilishi jarayonining kinetikasi o'rGANildi, olingen natijalari asosida termodinamik funksiyalarining o'zgarishi hisoblandi. Shuningdek boshlang'ich eritmada mis ionlari konsentratsiyasi va haroratning ortishi bilan mis ionlarini sorbentga yutilishi ortishi kuzatildi va jarayon kimyoVi sorbtsiya ekanligi aniqlandi. Sorbtsiya jarayoning muvozanat konstanta qiymati birdan katta bo'lib, bu PEF-sorbenti Cu²⁺ ionini sorbtsiyasi jarayoni o'z-o'zicha borishdan dalolat beradi.

ADABIYOTLAR

1. Fenglin Huang, Yunfei Xu, Shiqin Liao, Dawei Yang, You-Lo Hsieh and Qufu Wei. Preparation of Amidoxime Polyacrylonitrile Chelating Nanofibers and Their Application for Adsorption of Metal Ions Materials 2013, 6,-R. 969-980.
2. Tahaei P, M. Abdouss, M. Edrissi, A. M. Shoushtari, M. Zargaran. Preparation of chelating fibrous polymer by different diamines and study on their physical and chemical properties // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2008, 39, No. 11.- P. 839-844.
3. Nataraj S. K., Yang K. S., Aminabhavi T. M Polyacrylonitrile-based nanofibers -A state of the art review // Progress in Polymer Science 37 (2012)- P. 487-513.
4. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology II Applications. Springer Dordrecht Heidelbtrg: New York London. - 2012. - Vol. II. -R. 438.
5. Inamuddin Dr., Mohammad Luqman. Ion Exchange Technology. Theory and Materials. Springer Dordrecht Heidelbtrg: New York London. - 2012, - Vol. I. -R. 560.
6. Geller B. E. Poliakrilonitrilne volokna. Perspektivi razvitiya proizvodstva. // Xim. volokna. - 1997. - №6, - S. 3-7.
7. Gafurova D. A. Shaxidova D.N., Muxamediyev M.G., Muxamedov G.I. Ximicheskaya modifikatsiya poliakrilonitrilnix volokon gidrosilaminom s selyu polucheniya ionoobmennix sorbentov // Uzbekskiy ximicheskiy jurnal. 2014. №1.- S. 27-33.
8. Gafurova D. A., Shaxidova D. N., Muxamediyev M. G., Muxamedov G. I. Mexanizm kataliticheskogo vliyaniya gidrosilamina na reaksiyu poliakrilonitrlila s azotsoderjashimi osnovaniyami. // Jurnal fizicheskoy ximii. – Moskva. - 2014, -T. 88, -№ 11, -S. 1851-1854