



UDK:543. 432:545. 82:546. 562

Jasur TURSUNQULOV,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: jasur.dell@mail.ru
Nigora QUTLIMUROTOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professor v.b
Samariddin RAHIMOV,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsent v.b.

O'zFA Umumiy va noorganik kimyo instituti doktoranti, PhD Sh.Y.Nomozov taqrizi asosida

EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZIRCONIUM (IV) IONS WITH A SOLUTION OF 1-(2-HYDROXY-1-NAPHTHOYASO)-2-NAPHTHOL-4-SULFIC ACID

Annotation

An extraction-spectrophotometric method for the determination of zirconium (IV) ions with a solution of 1-(2-hydroxy-1-naphthoiazoo)-2-naphthol-4-sulfonic acid in chloroform were developed. The influencing factors on the distribution coefficient of zirconium (IV) ions were studied: the nature of the solvent, ionic strength, the ratio of the volumes of the aqueous and organic layers. Found the optimal volume of org.:wat. phase 4:1; distribution coefficient 0.92. The determination of zirconium is not interfered with (μg): Y (8.9), Nd (9.3), Mo (9.6), Tc (9.8), Sr (8.7), Ru (10.1) and Rh (10.3) do not intrude.

Key words: Extraction-spectrophotometry, distribution coefficient, 1-(2-hydroxy-1-naphthoiazoo)-2-naphthol-4-sulfonic acid.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЦИРКОНИЯ (IV) РАСТВОРОМ 1-(2-ГИДРОКСИ-1-НАФТОЙАЗО)-2-НАФТОЛ-4-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Аннотация

Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения ионов циркония (IV) раствором 1-(2-гидроксид-1-нафтойазо)-2-нафтол-4-сульфокислотой в хлороформе. Изучены влияющие факторы на коэффициент распределения ионов циркония (IV): природа растворителя, ионной силы, соотношения объемов водного и органического слоев. Найден оптимальный объем ор.:вод. фаз 4:1; коэффициент распределения 0,92. Определению циркония не мешают (мкг): Y (8,9), Nd (9,3), Mo (9,6), Tc (9,8), Sr (8,7), Ru (10,1) и Rh (10,3) не вторгаются.

Ключевые слова: Экстракционно-спектрофотометрия, коэффициент распределения, 1-(2-гидроксид-1-нафтойазо)-2-нафтол-4-сульфокислота.

SIRKONIY(IV) IONNI 1-(2-GIDROKSI-1-NAFTOYAZO)-2-NAFTOL-4-SULFOKISLOTA ERITMASI BILAN EKSTRAKTSION SPEKTROFOTOMETRIK ANIQLASH

Annotatsiya

Sirkoniy (IV) ionini 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislotaning xloroformdagi eritmasi yordamida ekstraksiya - spektrofotometrik usuli ishlab chiqildi. Sirkoniy (IV) ionini ajratishga ta'sir qiluvchi omillar: erituvchining tabiati, ion kuchining ta'siri, suvli va organik qavat hajmining nisbati 4 : 1, taqsimlanish koeffitsiyenti 0.92 ekanligi va Y (8.9 mkg), Nd (9.3 mkg), Mo (9.6 mkg), Tc (9.8 mkg), Sr (8.7 mkg), Ru (10.1 mkg) va Rh (10.3 mkg) ionlarining halaqit bermasligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: Ekstraksiya-spektrofotometriya, taqsimlanish koeffitsienti, 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislotasi.

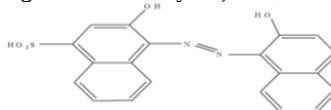
Kirish. Sirkoniy nodir element bo'lib, yadro reaktorlarida yoqilg'i elementlari, ligerlovchilar sifatida, analitik standartlar, elektron komponentlar, mis qotishmalarini elektro'tkazuvchanligini biroz yo'qotish bilan yanada mustahkam va issiqqa chidamli qiladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Sirkoniy tabiiy ravishda minerallar va rudalarda, shuningdek, oltin, kumush, rux va misni qayta ishlash zavodlarida chiqindi suvlarida uchraydi. Tarkibida 2.5-3.2 mol/l xlorid kislotasi bo'lgan chiqindi suvlarida sirkoniy, temir, titan, vanadiy, kalsiy magniy, kremniy va boshqa noyob yer metallari (NYM) mavjud bo'ladi. Sirkoniy ionini ajratib olishning bir necha xil usullari mavjud bo'lib ulardan: mexanik agitatsiya, konsentrlash hamda ekstraksiya usullari keng tarqalgan. Ekstraksiya maqsadida ekstraksiyalovchi organik eritmaga tridesanolning 5.0% dodekandagi eritmasi [1], mineral kislotalar [2], DiOPA [3], Ionquest 801 [4], D2EHPA [5], oktanol-1 [6], oksalat kislotasi [7], 2-oktanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) [8], bis(2-metakriloksietil) fosfat (BMAOP) asosi [9], diizobutylketon (DIBK) [10] va di (2-Etilgeksil) fosfor kislotasi [11], sianeks272 [12] qo'shib amalga oshirilgan. Adabiyot ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, sirkoniyning eng samarali ekstragent sifatida fosfororganik birikmalar ko'p ishlatilgan ammo ularning tan narxi yuqoriligi va past selektivlikka ega ekanligi tufayli texnologik miqyosda kam ishlatilgan.

Sirkoniy (IV) ionni ekstraksiya konsentrlash va ajratish uchun samarali va arzon ekstragentlarni izlash dolzarb muammo bo'lib qolmoqda.

Mavjud muammolardan kelib chiqib, ushbu ishning maqsadi sifatida sirkoniy (IV) ionni 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislotasi bilan aniqlash va konsentrlashning ekstraksiya-spektrofotometrik usulini ishlab chiqishda erituvchining tabiati, eritmaning kislotaliligi va suvli hamda organik fazalar hajmining nisbatlari o'rganildi.

Tadqiqot metodologiyasi. Quyida 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislolaning tuzilish formulasi keltirilgan.



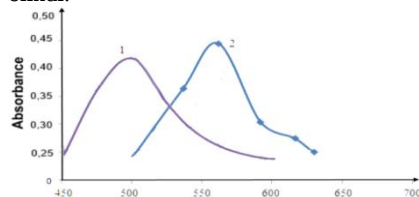
Tahlil va natijalar. Ushbu tadqiqot ishida ekstragent sifatida 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislolaning toluol, xloroform, benzol va dimetilsulfooksid kabi organik erituvchilarda eritmaları ishlatilgan.

Halaqit beruvchilarni o'rganish maqsadida tarkibida Zr (IV) ioni va boshqa metallar (Y, Nd, Mo, Tc, Sr, Ru, Rh) ionlari mavjud bo'lgan tuzlarni suvda eritib 0.001 mol/l eritmasi tayyorlandi.

Boshlang'ich va muvozanat eritmalaridagi Zr (IV) ioning konsentratsiyalari spektrofotometriya (EMC-30PC-UB spektrofotometr) bilan aniqlandi. Eritmaning kislotaliligi (pH metr / mV / TEMP metr P25 Ekomet (Koreya)) potentsiometrik titrlash orqali aniqlandi.

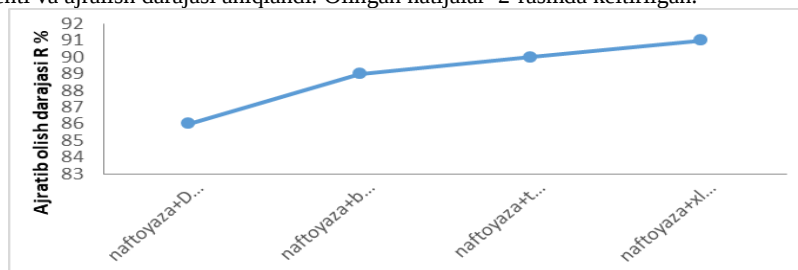
Ekstraksiya darajasiga organik erituvchining ta'sirini o'ranish maqsadida turli organik erituvchilar o'rganildi. Kompleks hosil bo'lishiga va reagentning taqsimlanish koeffitsiyentiga erituvchining tabiati ta'sir qiladi. Ushbu tadqiqot ishida suv bilan tasirlashmaydigan xloroform, benzol, toluol va dimetilsulfooksiddan foydalandik.

Sirkoniy (IV) ionni 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagenti bilan hosil qilgan kompleksining 1 sm qalinlikka ega kyuvetada 570 nm maksimal to'liq uzunligidagi nur yutadi, olingan spektrlar 1-rasmda keltirildi. Keyingi tajribalarda 570 nm to'liq uzunligi tanlab olindi.



Rasm-1. Sirkoniy (IV) ioning kompleksi va 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagentining nur yutilish spektrlari.

Aniqlash metodikasi: Tajriba 100 ml ajratish voronkasiga Zr (IV) ioning 0,001 M standart eritmasidan 1,0 ml, 10 ml distillangan, 0,1% li 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagentning spirtidagi eritmasidan 1,0 ml solib, ustiga xloroform, benzol, toluol va dimetilsulfooksiddan 1,0 ml solinib, chayqatildi, tingandan keyin organik faza ajratilib olinib, spektrofotometr yordamida organik reagentga nisbatan spektrofotometrik usulda optik zichligi aniqlandi va Zr (IV) ioning taqsimlanish koeffitsienti va ajralish darajasi aniqlandi. Olingan natijalar 2-rasmda keltirilgan.



Rasm-2. Turli organik erituvchilarining 0,1% li 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota eritmasi bilan ekstraksiyalashda suvli fazada sirkoniy (IV) ioning taqsimlanish koeffitsientiga ta'siri.

Rasmda ko'rinadiki, 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagenti sirkoniy (IV) ion bilan hosil qilgan kompleksi xloroformda yaxshi ekstraksiya bo'lishi aniqlandi chunki naftalin guruhi xloroformda eruvchanligi yuqori bo'lganligi sababli xloroformda yaxshi ekstraksiya kuzatildi [13].

Sirkoniy (IV) ioning 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagenti bilan ekstraksiyasi bo'lishiga eritmaning ion kuchi va eritmaning kislotaliligi ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun sirkoniy (IV) ionini 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagentining xloroformdagi eritmasi bilan ekstraksiya qilib olishga turli kislotalarning ta'siri o'rganildi va olingan natijalar 1-jadval va 3-rasmda keltirilgan.

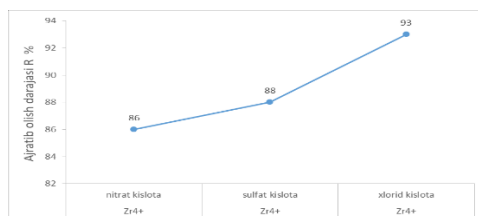
100 ml ajratish voronkasiga Zr (IV) ioning 0,001 M standart eritmasidan 1,0 ml, nitrat, sulfat va xlorid kislotalaridan 1,0 ml, 9,0 ml distillangan, 0,1% li 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagentning spirtidagi eritmasidan 1,0 ml solib, ustiga xloroformdan 1,0 ml solindi va chayqatildi, tingandan keyin organik faza ajratilib olinib, spektrofotometr yordamida organik reagentga nisbatan spektrofotometrik usulda otik zichligi aniqlandi va Zr (IV) ioning taqsimlanish koeffitsienti va ajralish darajasi aniqlandi.

Jadval-1.

Suvli faza kislotaliligining sirkoniy (IV) ionini ajratib olish darajasi (R%) ga ta'siri

($\lambda_{\max}=570 \text{ nm}$, $l=1,0 \text{ sm}$, $n=3$)

Ion	Kislota	Ajratib olish darajasi R %
Zr ⁴⁺	nitrat kislota	86
Zr ⁴⁺	sulfat kislota	88
Zr ⁴⁺	xlorid kislota	93



Rasm-3. Suvli faza kislotaliligining sirkoniyni ajratib olish darajasi (R%) ga ta'siri.

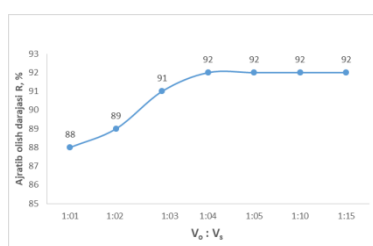
Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, sulfat, nitrat va xlorid kislotada ajratib olish darajasi (R%) maksimal qiymatga ega bo'ldi. Shuning uchun ham keyingi ishlarda xlorid kislotada ajratib olish darajasi (R%) maksimal qiymatga ega bo'ldi. Shuning uchun ham keyingi ishlarda xlorid kislotada ajratib olish darajasi (R%) maksimal qiymatga ega bo'ldi.

Suvli va organik fazalar hajmlarining nisbati sirkoniy (IV) ionini ekstraksiyasiga ta'sir qiladi, shuning uchun organik va suvli fazalar hajmlarining quyidagi nisbatlarida o'rganildi (4-rasm): 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:10; 1:15.

Jadval-2

Sirkoniy (IV) ionini 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota bilan ekstraksiyasida suvli va organik fazalar hajmlari nisbatining ajratib olish darajasiga bog'liqligi. ($\lambda_{\max}=570$ nm, $l=1,0$ sm, $n=3$)

Organik va suvli faza nisbati $V_o : V_s$	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:10	1:15
Ajratib olish darajasi R, % Zr ⁴⁺	88	89	91	92	92	92	92



Rasm-4. Sirkoniy ekstraksiyasida ajratib olish darajasining suvli va organik fazalar hajmlari nisbatiga bog'liqligi.

Sirkoniy (IV) ioning ekstraksiya bo'lishiga optimal sharoit sifatida organik va suvli fazaning hajmiy nisbati 1:4 ekanligi aniqlandi. Keyingi ishlarda shu hajmiy nisbatdan foydalanildi.

Sirkoniy (IV) ionini NYM dan ajratish uchun ularning turli konsentratsiyalarining ta'siri o'rganildi (3-jadval). Sirkoniy (IV) ioning taqsimlanish koeffitsienti metallning ion radiusi kamayishi bilan taqsimlanish koeffitsientini oshiradi, Sr, Y, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh ular 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota bilan kam miqdorida beqaror murakkab birikma hosil qiladi [14-17].

Jadval-3

Sirkoniy (IV) ionini ajratishga begona ionlarning ta'siri

№	Kiritilgan Zr (IV) mkg/ml	Begona ion mkg/ml	Topilgan Zr (IV) mkg/ml	Nisbiy xatolik
1	9,1	Y	89	10,2
			8,9	9,101
2		Nd	93	10,35
			9,3	9,12
3		Mo	96	9,88
			9,6	9,11
4		Tc	98	10,15
			9,8	9,103
5		Sr	87	11,25
			8,7	10,12
		Ru	4,35	9,3
			101	9,94
6		Rh	10,1	9,14
			103	9,84
7			10,3	9,106

3-jadvaldan ko'rinadiki, sirkoniy (IV) ionini 92 mkg/ml xloroformdagi eritmasini 1,0 ml 0,1% li 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota bilan 1 M HCl eritmasidan 1,0 ml solib aniqlashga Y (1:1), Nd (1:1), Mo (1:1), Sr (1:0,5), Tc (1:1), Ru (1:1), Rh (1:1) nisbatta xalaqit bermadi ammo begona ioning undan yuqori konsentratsiyasi sirkoniy (IV) ionini 92 mkg/ml miqdorini topishga halaqit berdi.

Sirkoniy (IV) va boshqa metallar (Y, Nd, Mo, Sr, Tc, Ru, Rh) ionlari 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota bilan ushbu qator bo'yicha aniqlash samaradorligi sezilarli darajada oshadi: Sr, Y, Nd, Mo, Tc, Ru, Rh.

Ishlab chiqilgan usul sirkoniy (IV) ionini model aralashmalar analiziga qo'llanildi. Olingan natijalar quyidagi 4-jadvalda keltirilgan.

Aniqlash metodikasi: 100,0 ml ajratish varonkasiga 1,0 ml dan 9,1 mkg/ml (Zr), 4,5 mkg/ml (Y), 6,3 mkg/ml (Nd), 6,4 mkg/ml (Mo), 6,5 mkg/ml (Tc), 2,25 mkg/ml (Sr), 6,1 mkg/ml (Ru), 5,3 mkg/ml (Rh) eritmalari solindi, ustiga 1,0 ml 0,1% li 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota, 1,0 ml xloroform, 1,0 ml 1 M HCl solib 5 daqiqa davomida chaytaqilgandan so'ng tindirildi. Tingdandan keyin organik qavatning reagentga nisbatan optik zichligi o'lchandi.

Jadval-4

Sirkoniy (IV) ionini model aralashmalardan ekstraksiya - spektrofotometrik aniqlash natijalari ($R=0.93$) ($P=0.95$; $n=5$)

Erituvchi	Ekstragent	Aralashmaning tarkibi, mkg / ml	Topilgan Zr (IV), mkg ($\bar{X} \pm \Delta X$)	S	Sr
Xloroform	1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-	9,1 Zr + 4,5 Y + 6,3 Nd + 6,4 Mo + 6,5 Tc + 2,25 Sr + 6,1 Ru + 5,3 Rh	9,08 $\pm$ 0,0095	0,01	0,0011

	naftol-4-sulfokislota				
--	-----------------------	--	--	--	--

Xulosa va takliflar. Yuqoridagi jadvaldan ko'rinib turibdiki ishlab chiqilgan sirkoniy (IV) ionni 1-(2-gidroksi-1-naftoyazo)-2-naftol-4-sulfokislota reagenti bilan ekstarksiyon spektrofotometrik aniqlash usulini tabiiy obektlar analiziga qo'llash mumkin.

ADABIYOTLAR

1. Amaral J.C., Rocha L.T., Morais C.A. Study of the separation of zirconium and hafnium from nitric solutions by solvent extraction.// International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013. November 24-29. –P. 398-405.
2. Conradie E.W. et al. The hafnium-selective extraction from a zirconium (hafnium) heptafluoride ammonium solution using organophosphorus-based extractants //Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2018. – V. 36. – №. 7. – P. 658-673.
3. Zhang W. et al. Synthesis of functional silica composite resin for the selective separation of zirconium from scandium //Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V. 288. – P. 109602.
4. Felipe E.B., Ladeira A.Q. Separation of zirconium from hafnium by ion exchange //Separation Science and Technology. – 2018. – V. 53. – №2.– P. 330-336.
5. Zhigao X., Lijun W., Ming W., Yuanlai X., Ruan Ch., Panhong L., Jun Zh. Separation of zirconium and hafnium by solvent extraction using mixture of DIBK and P204. // Hydrometallurgy.- 2016.-V. 165.- P. 275-281.
6. Rezaee M., Yamini Y., Khanchi A. Extraction and separation of zirconium from hafnium using a new solvent microextraction technique //Journal of the Iranian Chemical Society. – 2012. – V. 9. – №. 1. – P. 67-74.
7. Salamat Q. et al. Extraction and separation of zirconium from hafnium by using nano-structured supramolecular solvent microextraction method //Journal of the Iranian Chemical Society.–2018.–T.15.–№. 2.–p.293-301.
8. Mpinga J. Kabangu, Salmon J. Lubbe, Philip L. Crouse. Separation of Zirconium and Hafnium by Extraction with 2-Octanol // Chemical Engineering Transactions. January-2019.- V. 75.- P. 631 – 636.
9. Liu W., Yang Y., Cui X. Z. Separation of zirconium and scandium in process of scandium extraction from titanium dioxide waste acid //Chinese Rare Earths. – 2014. – V. 35. – №. 6. – P. 79-83.
10. Taghizadeh M. et al. Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction //Hydrometallurgy. – 2008. – V. 90. – №. 2-4. –P. 115-120.
11. Mahesh R., Sargar B.M., Mahamuni S.V., Mansing A. Solvent extraction separation of zirconium(IV) from succinate media with N-n-octylaniline.// Journal of the Serbian Chemical Society-2006.- V. 71.-№3.-P. 223-234.
12. Yadollahi A. et al. Solvent extraction separation of zirconium and hafnium from nitric acid solutions using mixture of Cyanex-272 and TBP //Radiochimica Acta. – 2018. – T. 106. – №. 8. – C. 675-684.
13. Золотов Ю.А. (1968). Москва: Извлечение внутрикомплексных соединений. С.315.
14. Guanghui L., Qing Y., Bona D. [et al.]. (2018). Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues. Hydrometallurgy, 176. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.01.007.
15. Rout P. C., Sarangi K. (2021). A systematic study on extraction and separation of scandium using phosphinic acid by both solvent extraction and hollow fibre membrane. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 1(11), <https://doi.org/10.1080/25726641.2021.1908079>
16. Panagiotis D., Danai M., Efthymios B. (2018). Hydrometallurgical Extraction of Scandium from Bauxite Residue based on Sulfuric Acid Process. *Conference: 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference*, P.448-454. <https://www.researchgate.net/publication/331431134>
17. Жерин И.И., Амелина Г.Н. (2009). Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов. С.197.