

Бочкова Елизавета Вячеславовна

бакалавр техн. наук, магистрант

Зайцев Вадим Валерьевич

бакалавр хим. наук, магистрант

ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова»

г. Новочеркасск, Ростовская область

**КОРРЕЛЯЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ
И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ХЕЛАТОВ С КАДМИЕМ, ЦИНКОМ,
МАРГАНЦЕМ И КОБАЛЬТОМ**

Аннотация: в данной статье исследованы комплексообразующие свойства новых синтезированных полимерных хелатных сорбентов (ПХС) на основе аминополстирола и бисазо-замещенных резорцина, зависимости корреляций установлены между pK' ион функциональных групп сорбентов (ФГС) и величинами pH_{50} хелатообразования и константами устойчивости (lg^{\wedge}) полихелатов. Исследование проводилось с целью получения закономерностей влияния кислотно-основных свойств и строения ФГС на параметры сорбции $Cd^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$.

Ключевые слова: аминополстирол, резорцин, полихелаты, корреляция, хемосорбция.

Наиболее перспективным направлением в области повышения избирательности сорбционных процессов является целенаправленный синтез ПХС, отличающихся высокой эффективностью и избирательностью действий, экономичностью.

Сорбенты были синтезированы в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН, сорбенты очищены по методике [6] и имеют квалификацию «Х.Ч.».

Исходный раствор кадмия готовили растворением точной навески металла в смеси азотной и соляной кислоты, исходный раствор цинка – в разбавленной соляной и серной кислотах, рабочие растворы металлов – разбавлением исходных растворов [5].

Величину pH растворов регулировали добавлением разбавленной HCl, растворами 1, 5, 10% уротропина, 10% NH₄OH.

Исследованные сорбенты представляют собой порошки темно-коричневого цвета, нерастворимые в минеральных кислотах, щелочах и органических растворителях.

Вывод о характере сорбции (адсорбции или хемосорбции) был сделан на основании изотерм сорбции, построенных в координатах с-а, где c – концентрация введенного элемента в растворе, мг/л; a – содержание иона металла в фазе сорбента, мкг/г представлено на рис. 1.

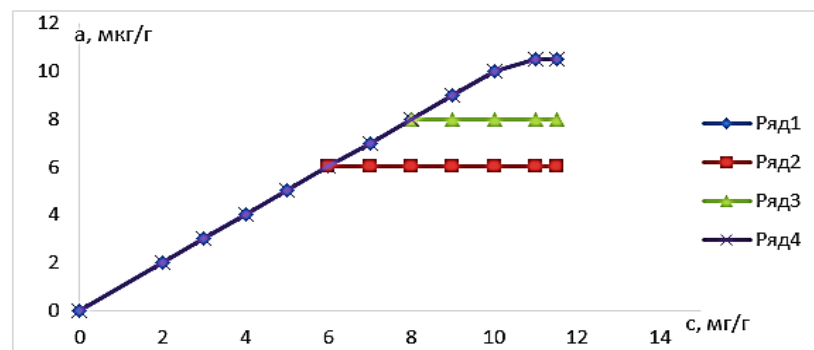


Рис. 1. Изотермы сорбции кадмия ПХС ($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ мин), цифры у кривых соответствуют номерам сорбентов

При сопоставлении значений pH сорбции и $\lg(R/100-R)$ графически определено число протонов (n), вытесненных в процессе хелатообразования элементов (рис. 2). Во всех исследованных системах наблюдается вытеснение двух протонов.

Графически (рис. 3) Корреляции представляют собой зависимости, описываемые уравнениями прямых:

$$pK'_{\text{ион}} = k \cdot \text{pH}_{50} + b, \text{ где } k = \text{tg}\alpha,$$

α – угол наклона прямой к оси абсцисс;

b – постоянная, равная отрезку, отсекаемому на оси ординат.

Для системы:

«кадмий – сорбенты»

$$pK'_{\text{ион}} = 0,76 \cdot pH_{50} + 3,08 \text{ или } pH_{50} = (pK'_{\text{ион}} - 3,08)/0,76;$$

«цинк – сорбенты»

$$pK'_{\text{ион}} = 0,85 \cdot pH_{50} + 2,58 \text{ или } pH_{50} = (pK'_{\text{ион}} - 2,58)/0,85;$$

«кобальт-сорбенты»

$$pK'_{\text{ион}} = 0,79 \cdot pH_{50} + 2,90 \text{ или } pH_{50} = (pK'_{\text{ион}} - 2,90)/0,79;$$

«марганец – сорбенты»

$$pK'_{\text{ион}} = 0,76 \cdot pH_{50} + 3,23 \text{ или } pH_{50} = (pK'_{\text{ион}} - 3,23)/0,76$$

Во всех исследуемых системах коэффициентах корреляции $r = 0,99$.

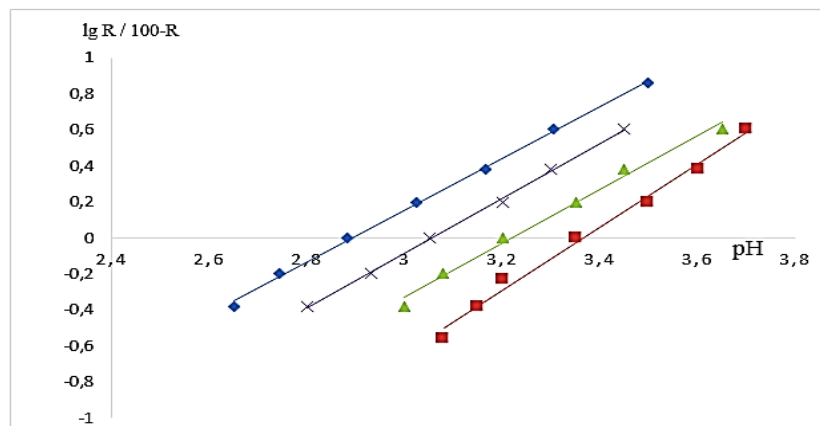


Рис. 2. Определение числа вытесненных протонов (n) при сорбции кадмия (x) $-tg\alpha = 1,72$, $n = 2$; цинка (■) $-tg\alpha = 2,15$, $n = 2$, марганца (♦) $-tg\alpha = 1,65$, $n = 2$, кобальт (▲) $-tg\alpha = 1,61$, $n = 2$ сорбентом 1|

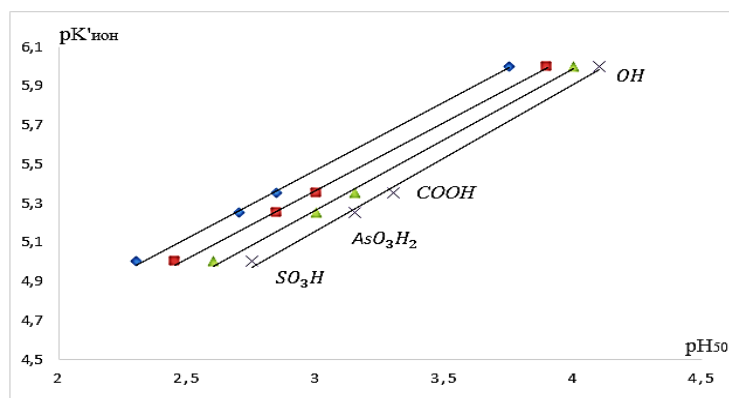


Рис. 3. Корреляция кислотно-основных свойств ($pK'_{\text{ион}}$) ФГС с величинами pH_{50}

Установленные нами впервые для данного класса сорбентов корреляционные зависимости показывают, что аналитические свойства изученных ПХС (рН₅₀) находятся в определенной количественной зависимости от кислотно-основных свойств ФГС (рК'_{ион}). Установленные корреляции позволяют осуществлять количественный прогноз параметров сорбции (рН₅₀), исходя из величин рК'_{ион} ПХС.

Сопоставление величин рК'_{ион} ФГС с lgβ полихелатов позволило установить количественную корреляционную зависимость между этими величинами (рис. 4), которые описываются уравнениями прямой:

для кадмия

$$pK'_{\text{ион}} = 0,65 \cdot \lg\beta + 0,36 \text{ или } \lg\beta = (pK'_{\text{ион}} - 0,36)/0,65$$

для цинка

$$pK'_{\text{ион}} = 0,51 \cdot \lg\beta + 0,47 \text{ или } \lg\beta = (pK'_{\text{ион}} - 0,47)/0,51$$

для марганца

$$pK'_{\text{ион}} = 0,44 \cdot \lg\beta + 2,10 \text{ или } \lg\beta = (pK'_{\text{ион}} - 2,10)/0,44$$

для кобальта

$$pK'_{\text{ион}} = 0,47 \cdot \lg\beta + 0,42 \text{ или } \lg\beta = (pK'_{\text{ион}} - 0,42)/0,47$$

Во всех исследованных системах коэффициент корреляции $r = 0,98-0,99$.

В результате анализа данных по значениям рК гидролиза изучаемых элементов [9] было установлено, что присоединение первого гидроксидного остатка происходит при рН 6,8 для Zn^{2+} , рН 7,9 для Cd^{2+} . Полученные данные хелатообразования изученных элементов с ПХС показали, что этот процесс начинается при более низких значениях рН, чем рК гидролиза (табл. 1, величины рН₅₀). Это дает основание предполагать, что элементы взаимодействуют с сорбентами в форме катионов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} .

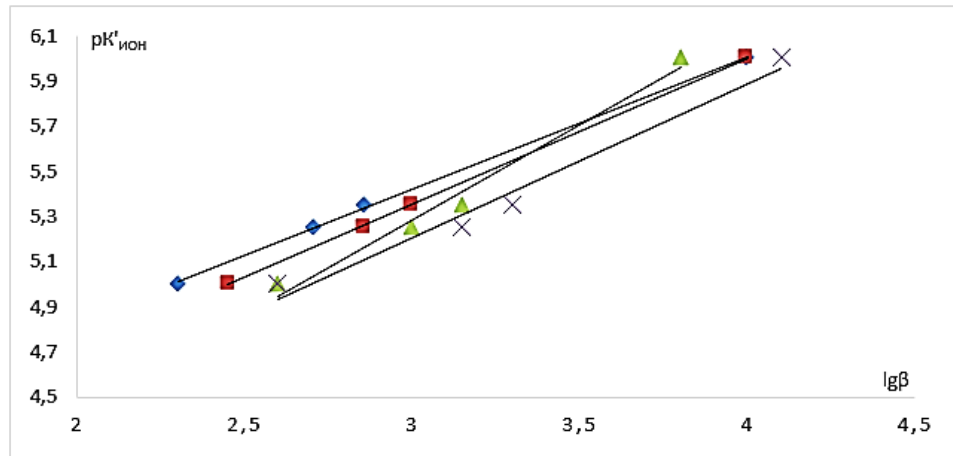


Рис. 4. Корреляция кислотно-основных свойств $pK'_{\text{ион}}$ ФГС и констант устойчивости ($lg\beta$) с ионами кадмия (▲), цинка (◆), марганца(■), кобальта (x)

Таблица 1

Характеристика процесса сорбции кадмия и цинка
полимерными хелатными сорбентами 1–4

№ сор.	Заместители		R, %	$pK'_{\text{ион}}$	Элемент	$pH_{\text{опт.}}$	pH_{50}	τ , мин	СЕС, мг/г	$lg\beta$
1	X	COOH	95 – 100	$5,4 \pm 0,00$	Cd	3,90 – 9,00	3,05	15	6	7,77
					Zn	4,20 – 9,00	3,35	15	4,5	7,75
	Y	–			Mn	3,80 – 9,20	2,90	60	2,5	7,5
					Co	4,30 – 7,60	3,20	15	2,8	8,05
2	X	AsO_3H_2	95 – 100	$5,22 \pm 0,01$	Cd	3,90 – 9,00	2,85	15	1,0	7,56
					Zn	4,20 – 9,00	3,15	15	4,1	7,44
	Y	–			Mn	3,90 – 6,80	2,70	15	2,2	7,10
					Co	5,00 – 8,80	3,00	15	2,8	7,70

3	X	SO ₃ H	95 – 100	4,94 ± 0,00	Cd	3,50 – 9,00	2,45	15	8	7,04
					Zn	3,70 – 9,00	2,8	15	4,5	6,85
	Y	NO ₂			Mn	3,10 – 8,50	2,30	15	2,5	6,50
					Co	3,70 – 8,10	2,60	50	2,8	7,05
4	X	OH	95 – 100	6,08 ± 0,04	Cd	4,50 – 9,00	3,9	15	6	8,74
					Zn	4,70 – 9,00	4,1	15	4,5	9
	Y	NO ₂			Mn	4,90 – 9,20	3,75	15	2,5	9,10
					Co	4,50 – 5,50	4,00	50	2,8	9,40

Полученные результаты исследований и установленные корреляции могут служить теоретической основой для направленного синтеза.

Список литературы

1. Басаргин Н.Н. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств полимерных хелатных сорбентов и их комплексов с элементами / Н.Н. Басаргин [и др.]. – М.: Наука, 1986. – 200 с.
2. Басаргин Н.Н. и др. // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 1082.
3. Басаргин Н.Н. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2000. – Т. 43. – Вып. 2. – С. 76.
4. Оскотская Э.Р. и др. // Журн. неорганической химии. – 2000. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 357.
5. Мархол М. Ионобменники в аналитической химии. В 2-х ч. 4.1. – М.: Мир, 1985. – 264 с.

6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.

7. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.