

УДК 541.183

В.В. ЖАРКОВА, Л.А. БОБКОВА, К.А. БЕКТИМИРОВА, В.В. КОЗИК

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛЬНОСШИТЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ НА СОРБЦИЮ ИОНОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Проведена оценка влияния структуры сильносшитых карбоксильных катионитов гелевого – КБ-125П и макросетчатого – КБ-2Э-16 типов на избирательность сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в статических и динамических условиях. Получены значения предельной сорбционной емкости (СЕ) катионитов по ионам Co^{2+} и Cu^{2+} (5.6–7.1 ммоль(экв)/г) и коэффициенты распределения (D) Co^{2+} и Cu^{2+} в статическом режиме ($\sim 10^2$ – 10^3). Показано, что СЕ и коэффициенты распределения ионов на сорбенте макросетчатой структуры выше, чем ионита гелевого типа. Пористая структура катионита КБ-2Э-16 способствует избирательному поглощению ионов. Результаты исследования избирательности подтверждены данными ИК-спектроскопии. В динамических условиях установлено формирование стационарного хроматографического фронта Cu^{2+} и Co^{2+} в катионитах на небольшой высоте слоя, что согласуется с избирательностью поглощения ионов. Хроматографический фронт ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в катионите КБ-125П гелевой структуры шире, чем в КБ-2Э-16. Вероятно, увеличивается вклад внутренней диффузии ионов из-за большего размера зерен и низкой пористости ионита КБ-125П. При разработке тест-индикаторных трубок для определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} следует учитывать, что катионит КБ-2Э-16 дает более четкие границы хроматографических зон ионов.

Ключевые слова: катионит, структура, кобальт(II), медь(II), тест-индикаторные системы.

Введение

Содержание меди и кобальта в природных и сточных водах является важным показателем их качества. Эффективные тестирующие средства для определения металлов созданы на основе комплексообразующих карбоксильных катионитов КБ-2Э (КБ-2Э-7, КБ-2Э-10) [1, 2]. Данные сорбенты отличаются высокой избирательностью к ионам Cu^{2+} и Co^{2+} [3], механической и химической стабильностью. Окрашивание слоя катионита при поглощении Cu^{2+} и Co^{2+} дает устойчивый аналитический эффект, позволяющий проводить прямую полуколичественную оценку содержания ионов.

Качество тестирующих средств повышается с увеличением избирательности поглощения определяемых ионов, снижением влияния фоновых ионов, разделением ионов при сорбции в динамическом режиме с получением четких границ хроматографических зон. Можно ожидать, что этим требованиям будут удовлетворять сильносшитые карбоксильные катиониты КБ-125П и КБ-2Э-16. Катиониты синтезированы Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и различных сшивающих агентов и отличаются структурой полимерной матрицы. Катионит КБ-2Э-16 имеет макросетчатую структуру за счет длиноцепного сшивающего агента дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ). В катионите КБ-125П сшивающий агент – дивинилбензол, поэтому структура сорбента является гелевой. Степень жесткости, структура полимерного каркаса катионита, будут оказывать влияние на избирательность сорбции за счет изменения кислотных и электронодонорных свойств функциональных групп, их доступности к координации с ионами металлов. Небольшое изменение объема катионитов при переходе из исходной Na-формы в форму поглощаемого иона способствует формированию четких границ зон ионов. Данные по сорбции ионов металлов на сильносшитых катионитах в литературе малочисленны, в частности, авторами [4, 5] изучалось поглощение ионов РЗЭ и Cu^{2+} катионитом КБ-2Э-16.

Цель настоящей работы – исследование влияния структуры сильносшитых карбоксильных катионитов КБ-125П и КБ-2Э-16 на избирательность сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в статических и динамических условиях и возможности применения катионитов в тест-системах для анализа вод.

Экспериментальная часть

Исследование кислотно-основных свойств ионитов КБ-2Э-16 и КБ-125П проводили методом потенциометрического титрования серии отдельных навесок массой по 0.1 г катионитов в H-форме раствором щелочи NaOH при постоянной ионной силе (I) 0.1 (NaNO_3) и общем объеме рас-

твора 25 мл. После установления равновесия (~ 5 ч при встряхивании раствора с ионитом) измеряли pH растворов на pH -метре «ИТАН».

Исследование сорбционных свойств в статических и динамических условиях проводили на Na-форме катионитов из растворов нитратов меди(II) и кобальта(II) с $pH \sim 4.5$ и $I = 0.1$ ($NaNO_3$). Чистота использованных реактивов соответствовала марке ч.д.а.

Сорбцию Co^{2+} и Cu^{2+} в статических условиях изучали в интервале концентраций ионов $(1-6) \cdot 10^{-3}$ ммоль/мл. Концентрацию Co^{2+} и Cu^{2+} в равновесных растворах определяли спектрофотометрически по поглощению комплексов с рубеноводородной кислотой [6] на спектрофотометре «LEKI SS2107UV». Для проверки правильности результатов проводили десорбцию ионов из ионита 0.4 моль/л раствором HNO_3 и последующий анализ десорбата спектрофотометрически.

Динамику сорбции исследовали методом построения выходных кривых ионов Co^{2+} и Cu^{2+} . Колонку диаметром 0.5 см заполняли сорбентом с диаметром зерен 0.025–0.05 см. Скорость фильтрования раствора поддерживали постоянной с помощью перистальтического насоса «ZAL-IMP». Начальная концентрация Co^{2+} или Cu^{2+} в растворах составляла $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Содержание ионов в объеме фильтрата определяли комплексонометрически. Выходные кривые представляли в координатах $C/C_0 = f(V_{\phi})$, где V_{ϕ} – объем раствора, прошедшего через колонку, C/C_0 – отношение концентраций ионов в объеме фильтрата и исходном растворе. Объемную ширину хроматографического фронта ($\Delta V_{0.15-0.85}$) измеряли между точками $C/C_0 = 0.15$ и $C/C_0 = 0.85$. По объему раствора ($V_{нас}$), прошедшего до насыщения слоя ионита в условиях эксперимента, рассчитывали полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ), а по объему до «проскока» ($V_{пр}$) – динамическую обменную емкость ДОЕ (емкость до «проскока», или рабочую емкость). Степень использования слоя ионита до проскока (η) в конкретных условиях определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ.

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента в статических условиях показали, что сорбционная емкость (СЕ) катионитов КБ-2Э-16 и КБ-125П по ионам Co^{2+} и Cu^{2+} находится в интервале от 5.6 до 7.8 ммоль-экв/г (табл. 1). Значения СЕ для катионита гелевой структуры КБ-125П составляют ~ 80 % от ПОЕ, а для макросетчатого катионита КБ-2Э-16 ~ 90 %, т.е. функциональные группы сорбента макросетчатой структуры более доступны для участия в сорбционном процессе. Влаго-содержание Na-формы катионита КБ-2Э-16 больше, чем ионита КБ-125П, что свидетельствует о повышенной пористости макросетчатого сорбента.

Таблица 1

Значения полной обменной (ПОЕ), сорбционной емкости (СЕ), влагосодержания катионитов КБ-125П и КБ-2Э-16

Катионит	ПОЕ, ммоль-экв/г	СЕ _{Co(II)} , ммоль-экв/г	СЕ _{Cu(II)} , ммоль-экв/г	Влагосодержание (Na-форма), %	pK_a
КБ-125П	7.2±0.4	5.98±0.11	5.6±0.5	54.0±0.5	6.89±0.41
КБ-2Э-16	7.8±0.5	6.87±0.17	7.1±0.5	63.0±0.5	7.16

Рабочий диапазон pH ионитов КБ-2Э-16 и КБ-125П, установленный по их кривым титрования, находится в слабокислой области. В табл. 1 приведены значения эффективных констант ионизации функциональных групп pK_a катионитов, рассчитанные по результатам титрования согласно [7]. Значения pK_a соответствуют слабокислотному характеру ионитов. Некоторое ослабление кислотных свойств катионита КБ-2Э-16 макросетчатой структуры по сравнению с ионитом гелевого типа КБ-125П объясняется более сильными внутримолекулярными взаимодействиями с участием протона, которым способствует повышенная подвижность макросетчатого полимерного каркаса. В статических условиях возможен гидролиз солевых форм ионитов. Однако в динамических условиях действие этого фактора снижается из-за уменьшения времени контакта раствора с сорбентом.

Изотермы сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-16 и КБ-125П из растворов с ионной силой 0.1 приведены на рис. 1. Кривые изотерм сорбции Cu^{2+} обоими ионитами расположены выше изотерм Co^{2+} , что является следствием более высокой избирательности поглощения ионов Cu^{2+} . Изотермы сорбции Cu^{2+} имеют выраженный ступенчатый характер. Крутой подъем начальных линейных участков и резкий рост в интервале средних концентраций ионов связан с заполнением в катионитах двух типов сорбционных центров. Значения коэффициентов распределения Cu^{2+} на

КБ-2Э-16 составляют $\sim 10^2$ – 10^3 . При сорбции Co^{2+} обоими ионитами и Cu^{2+} катионитом КБ-125П величина коэффициентов распределения имеет порядок 10^2 .

Высокие значения коэффициентов позволяют предположить образование ионитных комплексов меди(II) и кобальта(II) с карбоксильными группами. Состав комплексов зависит от природы металла и структуры ионита. В соответствии с известным рядом Ирвинга – Уильямса устойчивость аквакомплексов Cu^{2+} выше, чем Co^{2+} , но возможное искажение октаэдрической конфигурации комплексов Cu^{2+} (эффект Яна – Теллера) существенно влияет на их устойчивость. Вероятно, в макросетчатом сорбенте число COO^- -групп во внутренней сфере ионитных комплексов Cu^{2+} больше, чем в катионите гелевой структуры. Этому способствует более высокая концентрация карбоксильных групп и подвижность фрагментов полимерных цепей катионита КБ-2Э-16, что подтверждается значениями ПОЕ и набухаемости (табл. 1).

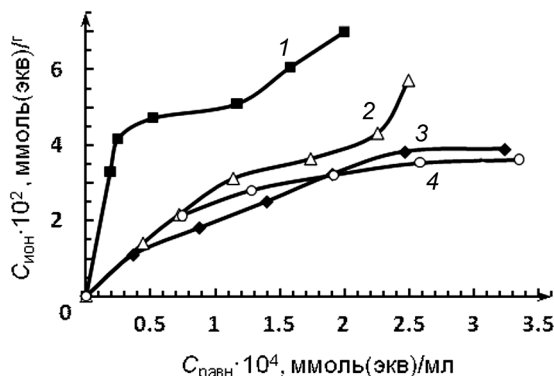


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} (кр. 1 и 2) и Co^{2+} (кр. 3 и 4) катионитами КБ-2Э-16 (кр. 1 и 3) и КБ-125П (кр. 2 и 4)

Характер взаимодействия ионов с карбоксильными группами катионитов анализировали по данным ИК-спектроскопии. Тип связи COO^- -группы с сорбируемым ионом косвенно определяется разностью частот асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилат-иона в области $\nu_{\text{ас}} \sim 1560 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{с}} \sim 1410 \text{ см}^{-1}$ [8]. На рис. 2 приведены фрагменты ИК-спектров ионных (Na^+ , Cu^{2+} , Co^{2+}) форм катионитов КБ-2Э-16 и КБ-125П.

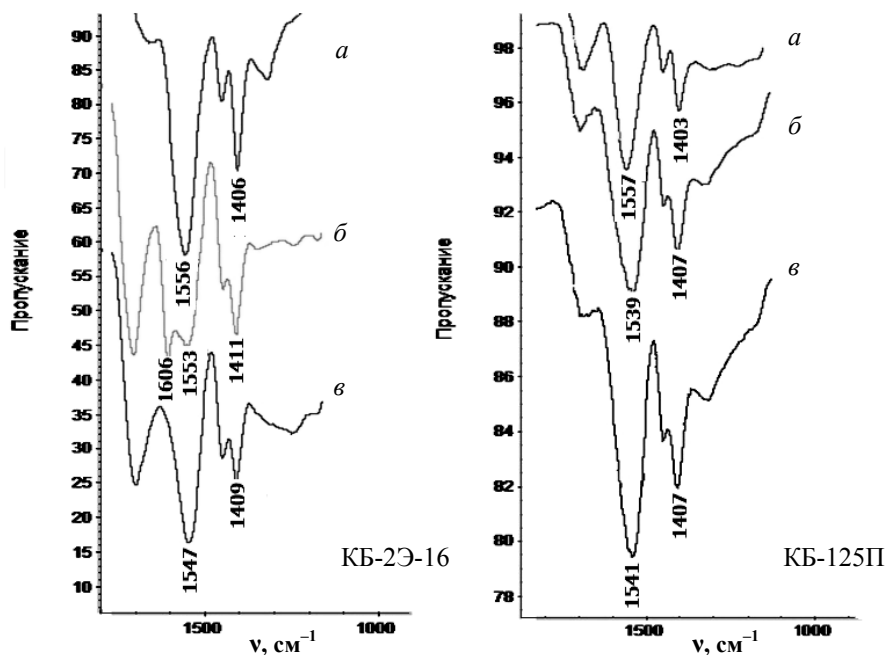


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров катионитов КБ-2Э-16 и КБ-125П в различных ионных формах: а – Na^+ , б – Cu^{2+} , в – Co^{2+}

Анализ ИК-спектров показывает, что в Na -форме макросетчатого КБ-2Э-16 и гелевого КБ-125П катионитов максимумы полос поглощения валентных колебаний COO^- -иона практически

совпадают, разность $\Delta\nu$ составляет ~ 150 и 154 см^{-1} соответственно. При замещении ионов Na^+ на Cu^{2+} в катионите КБ-2Э-16 макросетчатой структуры происходит расщепление полосы поглощения в области $\sim 1606\text{--}1553 \text{ см}^{-1}$, соответствующее валентным колебаниям энергетически неравноценных COO^- -групп. Значения $\Delta\nu$ для медной формы катионита КБ-2Э-16 (оценка по $\nu_{\text{асимм}} \sim 1606 \text{ см}^{-1}$) составляет $\sim 195 \text{ см}^{-1}$, что превышает $\Delta\nu$ Na-формы. Для Co-формы КБ-2Э-16, Cu- и Co-форм КБ-125П величины $\Delta\nu$ сопоставимы (~ 138 , ~ 132 и 134 см^{-1} соответственно) и меньше $\Delta\nu$ Na-формы. С учетом данных [8] по разности характеристических частот $\Delta\nu$ можно предположить, что в катионите гелевой структуры формируются комплексы Co^{2+} и Cu^{2+} одинаковой – мостиковой – структуры. Такую же структуру имеют ионитные комплексы Co^{2+} в макросетчатом катионите КБ-2Э-16. При сорбции ионов Cu^{2+} катионитом КБ-2Э-16 образуются бидентатно-мостиковые структуры.

Несмотря на высокую степень сшитости, макросетчатый сорбент КБ-2Э-16 сохраняет достаточную подвижность полимерной матрицы, которая обеспечивает благоприятную ориентацию функциональных групп для образования комплексов Cu^{2+} оптимальной устойчивости и, тем самым, различие в избирательности сорбции ионов. Катионит КБ-125П гелевой структуры имеет более жесткий полимерный каркас, что снижает устойчивость комплексов и, как следствие, нивелирует различия в избирательности поглощения ионов.

Вариантом тестирующего средства для определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в природных водах является индикаторная трубка. Ее работа основана на динамическом режиме сорбции. Для установления высоты слоя, на которой формируется стационарный хроматографический фронт, были получены выходные кривые сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на катионитах КБ-2Э-16 (рис. 3) и КБ-125П (рис. 4) в колонках различной длины. Параметры выходных приведены в табл. 2.

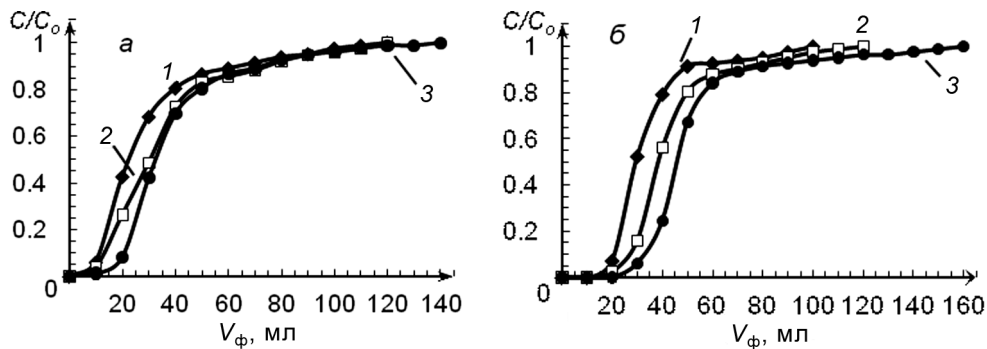


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) на катионите КБ-2Э-16. Высота слоя: кр. 1 – 2.5 см, кр. 2 – 3.4 см, кр. 3 – 3.8 см

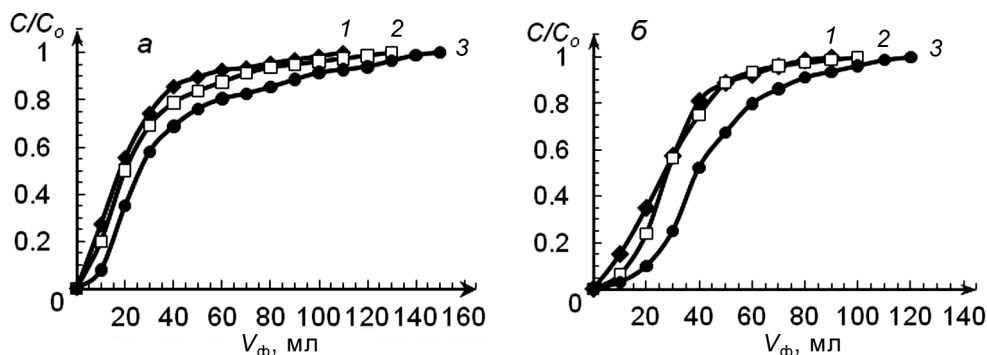


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} (а) и Co^{2+} (б) на катионите КБ-125П. Высота слоя: кр. 1 – 3.1 см, кр. 2 – 3.8 см, кр. 3 – 4.6 см

Образование стационарного фронта на обоих катионитах подтверждается близостью значений объемной ширины – $\Delta V_{0.15\text{--}0.85}$, скорости движения средней точки фронта – $\omega_{0.5}$ (табл. 2) в колонках различной высоты. Фронт формируется на небольшой высоте слоя (КБ-2Э-16 – 2.5 см, КБ-125П – 3.1 см), что согласуется с избирательностью поглощения ионов.

Сорбционный фронт Co^{2+} на макросетчатом катионите КБ-2Э-16 имеет заостренную начальную границу и меньшую ширину по сравнению с гелевым КБ-125П. Степень использования слоя

ионита при сорбции Co^{2+} почти в 1.5 раза выше, чем Cu^{2+} . Вероятно, пористая структура макросетчатого ионита облегчает проницаемость ионов с устойчивой гидратной оболочкой, к которым относится Co^{2+} , в зерна ионита. Расширение фронта сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на ионите гелевой структуры может быть связано с увеличением вклада внутренней диффузии ионов из-за большего размера зерен и низкой пористости.

Таблица 2

Параметры выходных кривых сорбции меди(II) и кобальта(II) катионитами КБ-2Э-16 и КБ-125П при различной высоте слоя

Катионит	$h_{\text{кол}}$, см	$\Delta V_{0.15-0.85}$, мл	$\omega_{0.5}$, см/мин	ДОО	ПДОО	η	$\Delta V_{0.15-0.85}$, мл	$\omega_{0.5}$, см/мин	ДОО	ПДОО	η
				ммоль-экв/г					ммоль-экв/г		
Cu^{2+}						Co^{2+}					
КБ-2Э-16	2.5	34	0.10	1.02	2.56	0.40	21	0.09	2.56	3.72	0.68
	3.4	37	0.11	0.95	2.96	0.32	22	0.09	2.05	3.80	0.54
	3.8	34	0.10	0.85	2.94	0.30	24	0.08	2.56	3.98	0.64
КБ-125П	3.1	35	0.17	1.25	2.41	0.52	33	0.12	1.25	2.94	0.42
	3.8	44	0.18	1.00	2.32	0.43	30	0.12	1.00	2.67	0.37
	4.6	62	0.18	0.83	2.76	0.29	42	0.12	0.83	3.29	0.25

Заключение

Значения предельной сорбционной емкости (СЕ) по ионам Co^{2+} и Cu^{2+} , коэффициентов распределения в статическом режиме для катионита КБ-2Э-16 макросетчатой структуры выше, чем для ионита КБ-125П гелевого типа. Результаты исследования избирательности подтверждаются данными ИК-спектроскопии. В динамических условиях стационарный хроматографический фронт Cu^{2+} и Co^{2+} в катионитах формируется на небольшой высоте слоя, что соответствует избирательности поглощения ионов. Ширина фронта сорбции ионов на катионите гелевой структуры больше, чем на макросетчатом сорбенте. Это связано с увеличением вклада внутренней диффузии ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из-за большего размера зерен и низкой пористости ионита КБ-125П. Пористая структура катионита КБ-2Э-16 способствует избирательному поглощению ионов. При разработке тест-индикаторных трубок следует учитывать, что катионит КБ-2Э-16 дает более четкие границы хроматографических зон ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Л.А., Чашина О.В., Светлов А.К. // ЖФХ – 1986. – № 5. – С. 1289–1290.
2. Шепетюк Л.В., Кулагина Н.В., Духова Л.А. // Теория и практика сорбционных процессов: сб. статей. – Воронеж, 1999. – № 25. – 234 с.
3. Бобкова Л.А., Козик В.В., Петрова В.В., Односторонцева Т.В. // ЖПХ. – 2012. – № 7. – С. 1084–1085.
4. Бобкова Л.А., Односторонцева Т.В., Козик В.В. // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 209–213.
5. Петрова В.В. // Материалы XIII Всерос. науч.-практич. конф. им. проф. Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2012. – С. 269–271.
6. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ- и видимой области в неорганическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 711 с.
7. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия
E-mail: petrovalentina2012@mail.ru

Поступила в редакцию 05.08.14.

Жаркова Валентина Викторовна, аспирантка;
Бобкова Людмила Александровна, к.х.н, доцент;
Бектимирова Камилла Альфритовна студентка;
Козик Владимир Васильевич, д.т.н, профессор, зав. кафедрой.

V.V. ZHARKOVA, L.A. BOBKOVA, K.A. BEKTIMIROVA, V.V. KOZIK

INFLUENCE STRUCTURE HIGHLY CROSSLINKED CARBOXYL CATIONITS ON SORPTION OF COPPER(II) AND COBALT(II) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

The influence of the structure of the highly crosslinked carboxyl cationites exchangers gel KB-125P and the macroreticular KB-2E-16 – type selective sorption of Co^{2+} and Cu^{2+} in static and dynamic conditions. The values of maximum sorption capacity (SC) cation exchangers for ions Co^{2+} and Cu^{2+} (5.6 7.1 mmol(eq)/g). SC macroreticular exchanger KB-2E-16 higher than that of cation exchanger KB-125P gel type. It is shown that the distribution coefficients of Co^{2+} and Cu^{2+} in the static conditions ($\sim 10^2$ – 10^3) reach its maximum value at a macroreticular cation exchanger KB-16-2E. The porous structure of the cation exchanger KB-2E-16 contributes to a more selective absorption of ions. Results of the study confirmed the selectivity of IR spectroscopy. Dynamic conditions was founded that chromatographic stationary front Cu^{2+} and Co^{2+} on cation KB-2E-16 and KB-125P is formed at a low height layer, which is consistent with the selectivity of ion absorption. In dynamic conditions sorption selectivity Cu^{2+} and Co^{2+} macroreticular cation exchange resin KB-2E-16 is comparable. Chromatographic front of Cu^{2+} ions and Co^{2+} in the ion exchanger KB-125P gel structure is wider than in KB-2E-16. Probably increasing the contribution of internal diffusion of ions due to the larger grain size and low porosity exchanger KB-125P. In developing the test of the tubes should be taken into account that the cationic KB-2E-16 provides clear boundary chromatographic zone ions.

Keywords: Cationic, structure, ions cobalt(II) and copper(II), the test-indicator system.

REFERENCES

1. Bobkova L.A., Chashchina O.V., Svetlov A.K. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1986, no. 5, pp. 1289–1290.
2. Shepetyuk L.V., Kulagina N.V., Dukhova L.A. *Teoriya i praktika sorbtionnykh protsessov: sb. statey*. Voronezh, 1999, no. 25, 234 p.
3. Bobkova L.A., Kozik V.V., Petrova V.V., Odnostorontseva T.V. *Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 7, pp. 1052–1058.
4. Bobkova L.A., Kozik V.V., Odnostorontseva T.V. *Polzunovskiy vestnik*, 2009, no. 3, pp. 209–213.
5. Petrova V.V. *Materialy XIII Vseros. nauch.-praktich. konf. im. prof. L.P. Kuleva «Khimiya I khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke»*. Tomsk, 2012, pp. 269–271.
6. Marchenko Z. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize*. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2009, 711 p.
7. Polyanskiy N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya N.A. *Metody issledovaniya ionitov*. Moscow, Khimiya Publ., 1976, 208 p.
8. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy*. Moscow, Mir Publ., 1991, 536 p.