

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТРИЦЫ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ НА СОРБЦИЮ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. В. Ф. Селеменев<sup>1</sup>, Л. П. Бондарева<sup>2</sup>, Д. В. Овсянникова<sup>2</sup>,  
П. Ю. Колобов<sup>2</sup>, Ж. С. Амелина<sup>2</sup>, А. В. Веретенникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежская государственная технологическая академия, пр. Революции 19, 394000 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 18.02.2008 г.

**Аннотация.** В работе определено влияние природы кросс-агента на сорбционные свойства карбоксильных катионитов: промышленного КБ-2 и опытного КБ-2э. Сорбционным, потенциометрическим и микрокалориметрическим методами определены характеристики концентрирования ионов меди(II) и никеля(II) на указанных карбоксильных катионитах в протонированной и депротонированной формах. Установлено, что с увеличением пористости ионита увеличивается сорбционная емкость, уменьшается селективность сорбции, а на энтальпию сорбции природа кросс-агента оказывает незначительное влияние.

**Ключевые слова:** карбоксильные катиониты, сорбция, переходные металлы

### ВВЕДЕНИЕ

Среди сетчатых полиэлектролитов особое место занимают полимеры, несущие карбоксильные функциональные группы. Особое значение приобрели карбоксильные катиониты в связи с синтезом нового класса ионитов — структурно устойчивых карбоксильных катионитов, мало меняющих свою конформацию при изменении степени нейтрализации и ионной силы окружающего раствора и сохраняющих почти без изменения степень набухания при ионизации или протонировании карбоксильных групп.

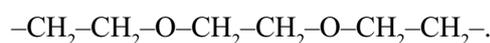
Благодаря электронодонорным свойствам кислорода функциональной группы, карбоксильные катиониты могут вступать не только в реакции ионного обмена, но и образовывать комплексы с ионами металлов. Они обладают гетерогенностью в набухом состоянии и содержат крупные каналы в своей структуре. В карбоксильных катионитах, полученных на основе акриловой и метакриловой кислот, реализуется очень высокая объемная концентрация карбоксильных групп. В протонированной форме они не обменивают катионы с нейтральными растворами солей, но хорошо сорбируют в диапазоне значений pH = 7,4–14. Сорбционные свойства карбоксильных катионообменников во многом зависят от физической структуры их полимерной матрицы, поэтому представляет интерес

изучить влияние природы кросс-агента на характеристики катионитов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние природы сшивающего агента карбоксильных катионитов на их сорбционные характеристики было определено на примере слабокислотных карбоксильных катионообменник гелевой структуры КБ-2 и КБ-2э, отличаются лишь природой кросс-агента. Монофункциональный карбоксильный катионит КБ-2 выпускается промышленностью и является продуктом омыления сополимеров метилового эфира акриловой кислоты с дивинилбензолом (ДВБ).

Катионообменник КБ-2э получен путем сополимеризации метакриловой кислоты и дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ)



Кондиционирование катионообменников проводилось по стандартной методике [1, 2] циклической обработкой растворами гидроксида натрия, соляной кислоты с концентрациями 1 моль/дм<sup>3</sup> и водой после смены реагента. Затем образцы высушивались до воздушно-сухого состояния и получали ионообменники, готовые к исследованиям.

Некоторые физико-химические показатели катионообменников, представленные в табл. 1, опреде-

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых катионообменников

Катионит	Внешний вид	Объем ионита в H <sup>+</sup> -форме, см <sup>3</sup> /г	Массовая доля сшивающего агента, %	Влажность (H <sup>+</sup> -формы), %	Влажность (Na <sup>+</sup> -формы), %
КБ-2	Сферические зерна белого цвета	4,5	3	8,26	19,24
КБ-2э		4,4	3	9,41	19,62

лены по стандартным методикам [1] и для КБ-2 соответствуют техническим условиям [3].

Применение ДВЭДЭГ в качестве мостикообразователя обуславливает более гибкую пространственную сетку и должно способствовать улучшению сорбционных и комплексообразующих свойств ионообменника по сравнению с известным КБ-2. Кроме того изменение сорбционных характеристик КБ-2э по сравнению с КБ-2 может быть вызвано проявлением электронодонорных свойств атомов кислорода сшивающего агента, как определено в [4] при изучении сорбционных свойств КБ-2Т, имеющего в качестве сшивающего агента тетравиноловый эфир пентаэритрита (ТВЭПЭ).

Проверка данного предположения была проведена с помощью потенциометрических исследований указанных катионообменников, построения изотерм и измерения энтальпии сорбции ионов меди(II) и никеля(II) из водных растворов.

Для определения параметров кислотно-основного равновесия применяли потенциометрическое титрование исследуемых образцов катионообменников на иономере И-130. Кривые потенциометрического титрования получали методом отдельных навесок и по уравнению Гендерсона-Хассельбаха [1]

$$pK_a = pH + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \quad (1)$$

рассчитывали степень диссоциации функциональных групп ионообменников ( $\alpha$ ), показатель константы кислотно-основного равновесия ( $pK_a$ ) и параметр  $n$ , связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп.

Изотермы получали методом переменных концентраций в стационарных условиях при температуре 298 К, после установления равновесия определяли в растворе концентрацию ионов меди (II) йодометрическим, а ионов никеля (II) комплексонометрическим титрованием.

Количество поглощенного вещества ( $c_s$ , моль/г) устанавливали по формуле

$$c_s = \frac{(c_{исх} - c_{равн}) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где  $c_{исх}$  и  $c_{равн}$  — исходная и равновесная концентрация вещества в растворе, моль/дм<sup>3</sup>,  $V$  — объем раствора, дм<sup>3</sup>,  $m$  — масса навески ионита, г.

По результатам экспериментов оценивали коэффициенты распределения катионов металлов между фазой сорбента и раствора ( $k$ ) по формулам:

$$k = \frac{\bar{c}_{кат}}{c_{рав}} = \frac{(c_{исх} - c_{рав})}{c_{рав}}, \quad (3)$$

Кроме того, в работе оценили статическую сорбционную емкость ионитов по ионам металлов ( $CE_{max}$ , ммоль/г) и кажущуюся концентрационную константу ионообменного равновесия ( $K_c$ ), для этого использовали линейное уравнение изотермы сорбции вида

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{CE_{max}} + \frac{1}{K_c \cdot CE_{max}} \cdot \frac{c_{исх}}{c_{исх} - c_{рав}} \quad (4)$$

и методом наименьших квадратов получили функцию

$$\frac{1}{C_s} = f \left( \frac{c_{исх}}{c_{исх} - c_{рав}} \right).$$

Тепловые эффекты нейтрализации катионообменников и сорбции ионов металлов на КБ-2 и КБ-2э при температуре 298 К определяли на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [5]. Энтальпию взаимодействия рассчитывали из трех параллельных опытов, погрешность ее определения не превышала 2%. Изменение энтальпии в изучаемых реакциях рассчитывали с учетом параллельно протекающих процессов, например, энтальпии набухания матрицы катионообменников, которую измеряли в дополнительных опытах.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые титрования карбоксильных катионообменников в протонированной, депротонированной

Таблица 2

Кислотно-основные характеристики исследуемых катионообменников при температуре 298 К

Катионит	Функция $\text{pH} = f \left[ \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right]$	$\text{p}K_a$	$n$	ПОЕ, ммоль/г	$-\Delta_{\text{н}}H$ , Дж/моль
КБ-2	$\text{pH} = 4,95 - 1,55x$	4,95	1,55	10,85	2260
КБ-2э	$\text{pH} = 5,61 - 2,17x$	4,78	2,11	12,47	1220

и медной формах, представленные на рис. 1, имеют классическую форму и свидетельствуют об одинаковой природе функциональных групп в обоих ионитах.

Некоторые различия отмечены в кривых титрования медных форм, поскольку, несколько отличается природа образовавшихся медных соединений в фазе КБ-2 и КБ-2э. Рассчитанные по уравнению Гендерсона-Хассельбаха (1) характеристики кислотно-основного равновесия в изучаемых катионитах представлены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о незначительном уменьшении кислотного характера функциональных групп опытного катионообменника с одновременным увеличением электростатического взаимодействия функциональных групп. Несколько выше обменная емкость КБ-2э по сравнению с КБ-2, что, возможно, является следствием увеличения количества донорных атомов кислорода.

Величины энтальпии нейтрализации  $-\Delta_{\text{н}}H$ , полученные микрокалориметрическим методом и приведенные в табл. 2, показывают, что нейтрализация карбоксильных групп КБ-2 протекает с более низким экзотермическим эффектом по сравнению с катионитом с ДВЭДЭГ, что вероятно, обусловлено возрастанием гибкости полимерной матрицы и снижением энергетических затрат на конформационные перестройки.

Состояние ионообменного равновесия зависит от свойств ионообменника и электролитов, находящихся в растворе, их концентрации и температуры. Анализ литературных данных показывает, что исследование сорбции ионов переходных металлов часто относится к  $\text{H}^+$ -форме карбоксильных катионообменников, несмотря на то, что их рабочий диапазон лежит в щелочной области. В работе были получены изотермы сорбции катионов меди (II) и никеля (II) на исследуемых протонирован-

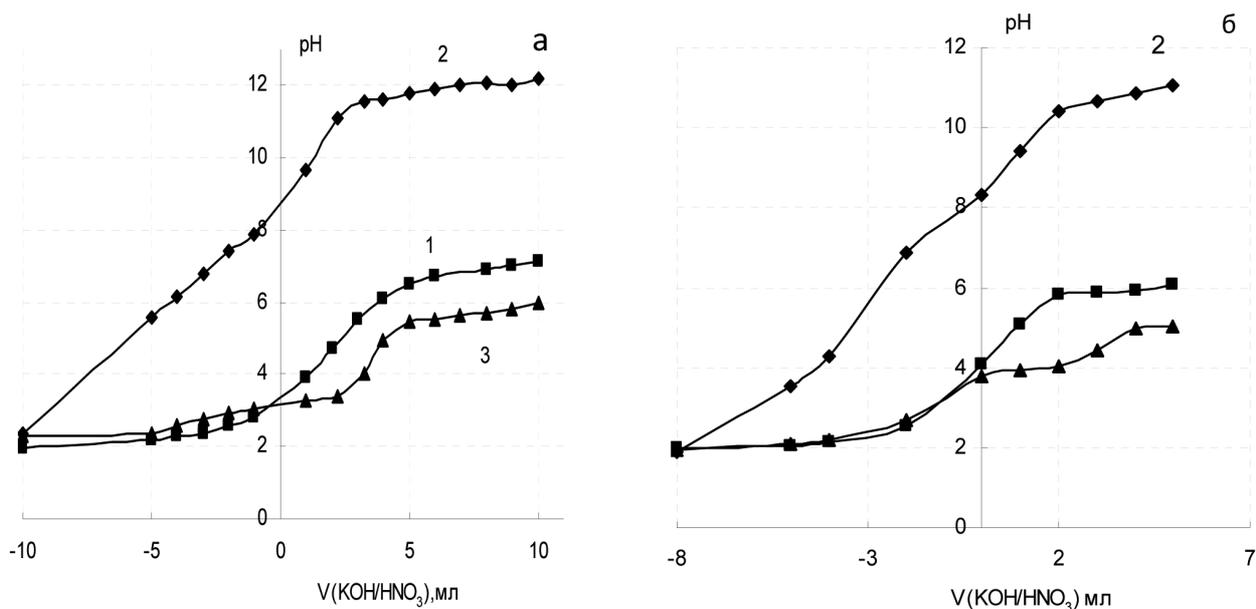
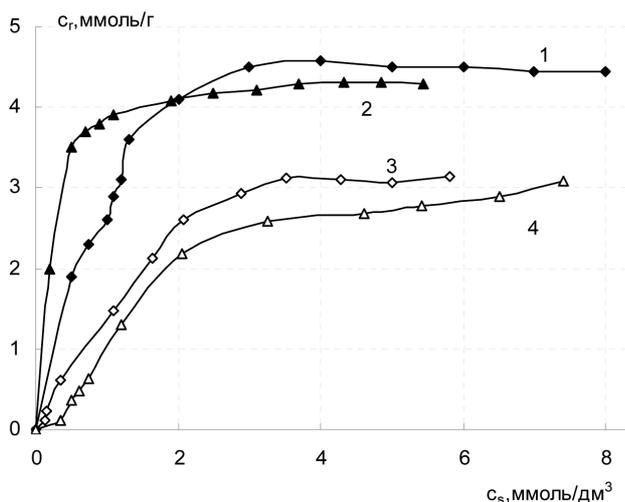
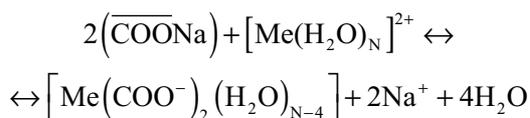


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования КБ-2 (а) и КБ-2э (б) в протонированной (1), депротонированной (2) и медной (3) формах.



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов меди (II) (1, 3) и никеля (II) (2, 4) на КБ-2 (3, 4) и КБ-2э (1, 2) при 298 К и ионной силе 0,1.

ных и депротонированных формах катионитов. Процесс сорбции ионов переходных металлов карбоксильным катионообменником в Na<sup>+</sup>-форме можно представить следующим уравнением:



Изотермы сорбции ионов Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> катионообменниками КБ-2 и КБ-2э представлены на рис. 2.

Вид изотерм сорбции ионов меди (II) несколько отличается от изотерм Ленгмюра, что может быть связано с образованием в фазе сорбента комплексов неоднородных по составу [6]. Причем подвижные полимерные цепи длинноцепного сшивающего агента ДВЭДЭГ делают достаточно подвижными функциональные группы катионита и возможно образование комплексов меди (II) не только с двумя карбоксильными группами.

Рассчитанная по уравнению (4) максимальная величина сорбционной емкости ( $CE_{\text{max}}$ ) по ионам Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, коэффициенты распределения ионов

**Таблица 3**

Сорбционные характеристики исследуемых катионообменников при температуре 298 К

Катионит	$pK_y$		$CE_{\text{max}}$ , ммоль/г		$k$	
	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
КБ-2	4,58	4,43	4,61	3,87	1,2	1,7
КБ-2э	5,44	4,08	5,18	4,61	0,9	0,6

между фазой ионита и раствором ( $k$ ) по уравнению (3) и показатели константы обмена ( $pK_y$ ) для КБ-2 и КБ-2э представлены в табл. 3.

Для карбоксильных катионитов характерно образование достаточно устойчивых комплексов с изученными металлами и повышенное сродство к катионам меди (II) по сравнению с ионами никеля (II), однако селективность и предполагаемая степень извлечения, о которой можно судить по величине  $CE_{\text{max}}$ , выше на КБ-2э. Несколько увеличивается устойчивость комплексов меди на КБ-2э, что может быть связано с возможностью образовывать нековалентные связи с атомом кислорода ДВЭДЭГ.

Рассчитанные на основании микрокалориметрических исследований энтальпии сорбции ( $\Delta_c H$ , кДж/моль) катионов на карбоксильных катионитах в депротонированной форме при разных степенях заполнения сорбента ( $\bar{x}$ ) приведены в табл. 4.

Обмен ионов натрия на ионы меди(II) и никеля(II) сопровождается эндотермическим эффектом, что является следствием нарушения локальной электронейтральности фазы катионообменника в форме двухвалентного иона и изменения энергии гидратации входящего в катионит иона. Поэтому энтальпия сорбции изученных катионов зависит от степени заполнения ионитов данным видом ионов. Установлено, что при низких степенях заполнения вплоть до  $\bar{x} = 0,5$  происходит снижение  $\Delta_c H$ , а затем величина изменения энтальпии становится практически постоянной, при этом природа

**Таблица 4**

Энтальпии сорбции ( $\Delta_c H$ , кДж/моль) на карбоксильных катионитах ионов меди (II) и никеля (II) при различных степенях заполнения ( $\bar{x}$ ) и 298 К

Катионит	0,05		0,15		0,35		0,62		0,85	
	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>								
КБ-2	31,8	18,6	22,4	9,8	10,1	8,4	2,36	2,51	2,29	2,33
КБ-2э	32,2	19,4	23,7	10,1	10,8	9,3	2,41	2,62	2,35	2,38

кросс-агента практически не влияет на нее, то есть определяющими в энергетических характеристиках обмена является природа функциональных групп, а не природа сшивающего агента.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, катионит КБ-2э благодаря дополнительным атомам кислорода в сшивающем агенте, меньшей жесткости полимерного каркаса и большей пористости его поверхности по значениям сорбционной емкости, коэффициентам распределения, энергетическим затратам не уступает промышленному катионообменнику КБ-2. Благодаря высокой проницаемости КБ-2э он может эффективно использоваться для выделения и концентрирования больших по размеру ионов, главным образом биологически активных веществ из водных растворов с различным солевым составом, их высокая проницаемость сочетается с термодинамической избирательностью и обратимостью ионов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
2. ГОСТ 10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: Изд-во стандартов, 1998. 6 с.
3. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1988. 17 с.
4. Бобкова Л.А., Наумова Л.Б. Равновесие и кинетика сорбции некоторых ионов *d* и *f*-металлов на макросетчатом карбоксильном катионите КБ-2Т [Электронный ресурс] // Материалы IV международной конференции «Химия и химическая технология, биотехнология на рубеже тысячелетий». 2006 — Режим доступа: <http://xht2006/chtd.tpu.ru/uploads>.
5. Амелин А. Н., Лейкин Ю. А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Из-во госуниверситета, 1991. 102 с.
6. Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Липунов И.Н. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 11. С. 1403.