

УДК 543.70 : 543:554:4

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ С ИОНАМИ МНГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2005 г. О.В.Кичигин

Курский институт экологической безопасности

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов полимерных хелатных сорбентов (ПХС) с о-амино-азо-о'-окси- функциональной группой с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), U(VI), Th(IV), Ce(III) и Sr(II).

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные хелатные сорбенты широко используются в последнее время для концентрирования и выделения ионов тяжелых металлов из объектов окружающей среды. Это обусловлено их высокой избирательностью и эффективностью использования при концентрировании и выделении ионов из растворов сложного состава [1-3]. Комплексообразующие свойства ПХС зависят, главным образом, от структуры введенных в полимерную матрицу функционально-аналитических групп (ФАГ) и условий взаимодействия с ними элементов.

Хелатные сорбенты способны образовывать с ионами металлов прочные комплексные соединения. Несмотря на то, что константы устойчивости комплексов металлов с функциональными группами полимерных хелатных сорбентов являются одной из важнейших характеристик комплексообразования, данный процесс мало изучен [4]. Такие методы исследования хелатных соединений, как спектрофотометрия, полярография, высокочастотное титрование не всегда применимы к нерастворимым полимерам.

Некоторые сведения о прочности комплексных соединений дает метод измерения электропроводности хелатных смол в виде различных солей. Для оценки их комплексообразующих способностей привлекают также косвенные методы, основанные на изучении распределения элементов между ПХС и растворами кислот или мономерных реагентов.

Представление об относительной прочности хелатных соединений элементов со смолами свидетельствуют данные по элюированию; в качестве элюентов применяют растворы кислот или комплексов. Показано [5], что при десорбции элемента с данного сорбента элюирующий раствор кислоты имеет определенную кислотность (рН декомплексобразования). Чем выше прочность хелатных соединений, тем ниже рН декомплексобразования. Чаще всего при изуче-

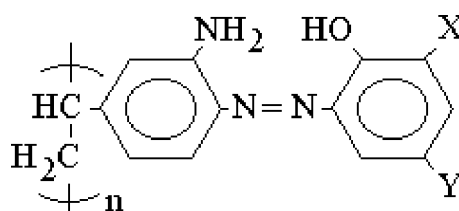
нии комплексообразующих свойств сорбентов применяют метод потенциометрического титрования. Величина сдвига в кислую область кривых титрования смол в присутствии элементов, способных к хелатообразованию, относительно кривых титрования ПХС характеризует состав и прочность комплексов.

Для элементов с близкими значениями $\lg K_{уст}$ есть возможность разработать метод группового концентрирования. Применяются различные способы расчета этих констант, основанные на измерении изменений концентрации иона металла в растворе при контакте с комплексообразующими сорбентами [6-9]. Получаемые при расчете величины констант устойчивости являются приближенными, так как невозможно учесть все факторы, оказывающие влияние на процесс комплексообразования в гетерогенной среде.

Цель настоящего исследования заключается в определении констант устойчивости комплексов полимерных хелатных сорбентов с о-амино-азо-о'-окси- функциональной группой с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), U(VI), Th(IV), Ce(III) и Sr(II) методом потенциометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты представляют собой порошки коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Ниже представлен фрагмент структуры ПХС, содержащий в качестве ФАГ о-амино-азо-о'-окси- комплексообразующую группу. Полимерные хелатные сорбенты и их названия в соответствии с введенными заместителями даны в табл. 1.



Изученные полимерные хелатные сорбенты

№ сорбента	Название сорбента	Заместители	
		-X	-Y
1	Полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензол	-H	-H
2	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-хлорбензол	-H	-Cl
3	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-бензолсульфокислота	-H	-SO ₃ H
4	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитробензол	-H	-NO ₂
5	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота	-SO ₃ H	-Cl
6	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота	-SO ₃ H	-SO ₃ H
7	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота	-SO ₃ H	-NO ₂

Представленные сорбенты были синтезированы и очищены в ЦХЛ ИГЕМ РАН и имели квалификацию "х. ч.". Общие принципы и методика синтеза описаны в работе [1].

Исходные растворы меди, кобальта и никеля с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок их нитратов квалификации "х. ч." в дистиллированной (подкисленной до pH 1-2 азотной кислотой) воде. Исходные растворы урана, тория, церия и стронция с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,01 М HNO_3 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,05 М HNO_3 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде при нагревании. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных с учетом гидролитических свойств элементов.

В качестве фотометрического реагента для определения кобальта, меди и никеля использовали водный раствор 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) ("х.ч.", Reanal), для определения урана (VI), тория (IV) и церия (III) – арсеназо III, стронция – хлорфосфоназо III. Необходимую кислотность растворов устанавливали добавлением 0,1-1,0 М растворов HNO_3 или NaOH . pH растворов контролировали иономером И-130 с точностью $\pm 0,05$ ед. pH.

Для определения величин $\lg K_{\text{уст}}$ нами был использован потенциометрический метод, описанный в работе [9].

В 10 бюксов вместимостью 35 мл помещали навески сорбента по 0,100 г, соль исследуемого элемента, устанавливали необходимую кислотность и, как показано выше, проводили сорбцию ионов при оптимальных условиях. Затем в бюксы приливали по 20 мл 1 М раствора NaNO_3 , содержащего различные количества NaOH . При этом соотношение $\text{NaOH}/\text{сор-}$

бент меняли в интервале 0 ммоль $\text{NaOH}/0,100$ г сорбента до величины сорбционной емкости сорбента по иону Na^+ . После установления равновесия, которое достигается по истечении 4 суток, измеряли pH раствора. Концентрацию ионов элементов в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом по известным аналитическим прописям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс комплексообразования ионов металла М с функциональными группами сорбента L в общем виде может быть выражен уравнением

$$\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n \quad (1)$$

Константа равновесия реакции (1) соответствует константе устойчивости комплексонов и может быть записана следующим образом

$$K_{\text{уст}} = [\text{ML}_n] / ([\text{M}] \cdot [\text{L}]^n) \quad (2)$$

Нерастворимость сорбента и, соответственно, комплексонов позволяет определить концентрацию комплекса $[\text{ML}_n]$ и концентрацию незакомплексированных ионов металла $[\text{M}]$ в системе при равновесии.

Концентрация незакомплексированных функциональных групп $[\text{L}]$, находящихся в координационно активной форме, может быть определена из уравнения константы кислотной диссоциации:

$$\lg[\text{L}] = \lg[\text{LH}] + (\text{pH} - \text{p}K_{\text{ион}})/m, \quad (3)$$

где $[\text{LH}] = [\text{L}_{\text{общ}}] - [\text{NaOH}] - [\text{H}^+]$,

$[\text{NaOH}]$ – концентрация добавленного раствора щелочи, ммоль/мл;

$[\text{H}^+]$ – равновесная концентрация ионов водорода в системе, ммоль/мл.

Результаты определения констант устойчивости изучаемых элементов с ПХС приведены в табл. 2.

Комплексообразование ионов металлов с функциональными группами, закрепленными на поли-

Результаты определения констант устойчивости полихелатов ионов металлов с полимерными хелатными сорбентами

№ ПХС	Ион металла						
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	U(VI)	Ce(III)	Sr(II)	Th(IV)
1	6,55	7,29	7,52	7,07	7,07	5,03	4,51
2	6,41	7,13	7,37	6,88	6,88	4,59	4,43
3	6,25	6,95	7,11	6,52	6,52	4,31	3,89
4	6,18	6,88	7,01	6,46	6,46	4,52	4,39
5	6,85	7,25	7,87	7,09	7,09	4,86	4,04
6	6,58	7,22	7,59	6,82	6,82	4,98	3,82
7	6,40	7,15	7,40	6,70	6,70	4,93	4,09

Таблица 3

pK_{OH} сорбентов

№ ПХС	pK _{графическое}	pK _{расчетное}
1	7,82	7,88 ± 0,07
2	7,53	7,55 ± 0,04
3	7,00	6,99 ± 0,06
4	6,87	6,87 ± 0,03
5	7,59	7,67 ± 0,05
6	7,33	7,33 ± 0,06
7	7,20	7,19 ± 0,03

мерной матрице, связано со значительно большими энергетическими затратами по сравнению с мономерными органическими реагентами. Вследствие этого комплексы элементов с полимерными сорбентами менее прочны [9].

Сравнение величин $\lg K_{уст}$ полихелатов со значениями pK_{OH} сорбентов, определенными нами в работе [10] (табл. 3), подтверждает литературные данные [9] о том, что с увеличением кислотных свойств сорбентов прочность образуемых ими комплексных соединений с изученными ионами металлов уменьшается, если сопоставления проводить при $pH_{онт}$ для каждой из систем “элемент – моно- или ди-замещенный сорбент”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом потенциометрического титрования определены условные константы устойчивости комплексов полимерных хелатообразующих сорбентов с о-амино-азо-о'-окси- функциональной группой с ионами Cu(II), Co(II), Ni(II), U(VI), Th(IV), Ce(III) и

Sr(II). Отмечена зависимость устойчивости полихелатов от констант диссоциации комплексообразующих групп сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Волченкова В.А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. 190 с.
2. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Стругач И.Б. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. 200 с.
3. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.П. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 284 с.
4. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Саввин С.Б. Хелатные сорбенты в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. №11. С. 2172-2187.
5. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971. 263 с.
6. Альберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 180 с.
7. Шлефер Г. Комплексообразование в растворах. М.: Химия, 1974. 304 с.
8. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 360 с.
9. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
10. Кичигин О.В., Басаргин Н.Н. Физико-химическое исследование комплексообразования меди (II), кобальта (II) и никеля (II) полимерными сорбентами и их применение в анализе объектов окружающей среды. Курск: Изд-во КГПУ, 2001. 134 с.