

УДК 543.70

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТНЫХ СОРБЕНТОВ С О-АМИНО-АЗО-О'-ОКСИ-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ И $pH_{50}$ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С $Cu(II)$ И $Ni(II)$

© 2005 г. О.В. Кичигин

*Курский институт экологической безопасности*

Исследованы комплексообразующие свойства полимерных хелатных сорбентов (ПХС) – производных полистирол-2-амино-азо-2'-оксисбензола и установлены количественные корреляции между  $pK_{OH}$  функционально-аналитической группы (ФАГ) сорбентов и  $pH_{50}$  хемосорбции меди и никеля с целью изучения закономерностей влияния кислотно-основных свойств и особенностей строения ФАГ сорбентов на параметры сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Установленные корреляции позволяют осуществлять прогноз физико-химических параметров ПХС и процесса хемосорбции, направленный синтез, выбор и применение комплексообразующих сорбентов для выделения и концентрирования микроколичеств  $Cu$  и  $Ni$  из растворов сложного состава и объектов окружающей среды.

### ВВЕДЕНИЕ

Для снижения предела обнаружения микроколичеств элементов любым методом и уменьшения мешающего влияния сопутствующих веществ требуется предварительное концентрирование ионов металлов из анализируемых объектов. С этой целью в последнее время широко применяются сорбционные методы, особенно с использованием полимерных хелатных сорбентов [1-3]. Внимание исследователей к хелатообразующим сорбентам обусловлено их высокой избирательностью и эффективностью использования при концентрировании и выделении ионов металлов из растворов сложного состава. Комплексообразующие свойства ПХС зависят, главным образом, от структуры введенных в полимерную матрицу ФАГ и условий взаимодействия с ними элементов. Однако в выборе и применении хелатных сорбентов все еще превалирует эмпирический подход, недостаточно разрабатываются теоретические и методологические основы хелатообразования, целенаправленного синтеза и применения сорбентов.

Цель настоящего исследования заключается в изучении физико-химических и аналитических свойств ПХС, процесса хемосорбции упомянутых элементов, химизма хелатообразования и установления закономерных связей между строением, кислотно-основными характеристиками ФАГ сорбентов и физико-химическими параметрами процесса сорбции. Ранее [1, 2, 4] на примерах других классов сорбентов были проведены исследования, которые указали на суще-

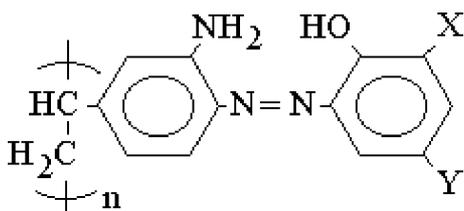
ствование корреляционной зависимости между упомянутыми свойствами. В продолжение этих исследований нами изучен новый класс ПХС с о-амино-азо-о'-окси- комплексообразующей группой.

Изучение и сопоставление кислотно-основных свойств ФАГ хелатных сорбентов и  $pH_{50}$  сорбции элементов позволили установить количественную корреляцию типа  $\Delta pK_{OH} - \Delta pH_{50}$ , то есть определить влияние кислотных свойств гидроксильной группы ФАГ на параметры хемосорбции. Установленная корреляция может служить теоретической основой количественного прогноза целенаправленного синтеза, выбора и применения ПХС в неорганическом анализе. Аналогичные корреляции были установлены для мономерных лигандов с различными функциональными группами в отношении широкого круга катионов элементов [2], что представляет определенный интерес для исследователей в области химии комплексных соединений.

### 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.

Представленные сорбенты были синтезированы и очищены в ЦХЛ ИГЕМ РАН и имели квалифика-



цию “х. ч.”. Общие принципы и методика синтеза описаны в работе [1]. Перед использованием сорбенты дополнительно измельчались.

Исходные растворы Cu и Ni с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок их солей квалификации “ч. д. а.” в дистиллированной воде, подкисленной до pH 1-2 азотной кислотой [5]. Концентрацию полученных растворов стандартизировали методом комплексонометрического титрования [6]. Рабочие растворы катионов готовили из исходных путем их последовательного разбавления в день пользования дистиллированной водой, подкисленной до pH 1-2 азотной кислотой.

Необходимую кислотность растворов создавали с помощью буферных смесей: для pH 1,0-3,0 – KCl-HCl [7], 3,0-11,0 – CH<sub>3</sub>COOH-NH<sub>4</sub>OH [8]. pH растворов контролировали иономером И-130 с точностью ±0,05 ед. pH. В качестве фотометрического реагента для определения меди и никеля использовали водный раствор 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) (Reanal). Все реактивы соответствовали марке “ч. д. а.”.

Условия сорбции (pH) исследовали по методике [2]. Опыты проводили в растворах объемом 25 мл, содержащих 50 мкг элемента и 50 мг сорбента. Величины pH<sub>опт</sub> и pH<sub>50</sub> определяли графически из зависимости R, % – pH, где R – степень сорбции. Определение pK<sub>д</sub> кислотно-основных групп сорбентов

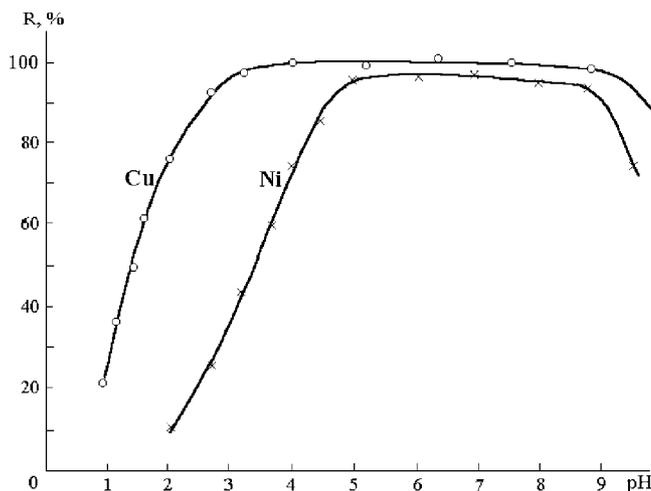


Рис. 1. Зависимость степени хелатообразования ионов элементов с сорбентом № 7 от pH среды.

было проведено ранее [9] методом потенциометрического титрования и расчетным способом по уравнению Гендерсона-Гассельбаха.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные по установлению оптимальных условий сорбции элементов- pH оптимальное и pH<sub>50</sub> сорбции (при R=50%, τ=20±2°C) приведены в табл. 2. В качестве примера влияние кислотности среды на сорбцию меди и никеля сорбентом № 7 показано на рис. 1.

Исследуемые ПХС количественно (R=73-100%) сорбируют из раствора Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> в течение 15-60 мин при комнатной (20±2°C) температуре.

Во всех случаях наиболее низкие значения pH<sub>опт</sub>, pH<sub>50</sub> и времени сорбции и высокое значение R<sub>макс</sub> от-

Таблица 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 <sub>3</sub> H
4	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитробензол	-H	-NO <sub>2</sub>
5	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота	-SO <sub>3</sub> H	-Cl
6	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота	-SO <sub>3</sub> H	-SO <sub>3</sub> H
7	Полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота	-SO <sub>3</sub> H	-NO <sub>2</sub>

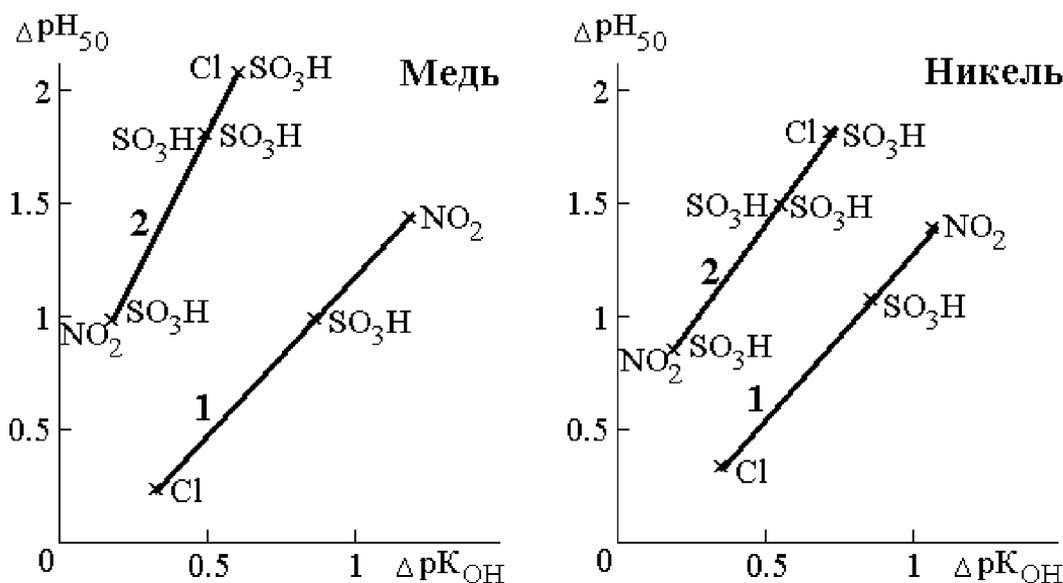


Рис. 2. Корреляции в системе  $\Delta pK_{OH} - \Delta pH_{50}$  в ряду моно- (1) и дизамещенных (2) сорбентов.

Таблица 2  
Характеристика процесса сорбции меди и никеля полимерными хелатными сорбентами

№ сорбента	Ион металла	$pH_{opt}$	$pH_{50}$	R, %
1	Cu <sup>2+</sup>	4,7-6,6	3,40	76
2		4,5-6,9	3,20	73
3		5,9-7,2	2,40	97
4		3,7-7,1	2,00	98
5		4,1-7,6	2,40	96
6		4,2-7,7	1,60	91
7		3,0-9,2	1,35	100
1	Ni <sup>2+</sup>	7,0-8,0	5,2	88
2		6,0-8,0	4,9	84
3		6,5-8,0	4,15	93
4		5,1-8,4	3,8	88
5		5,6-8,3	4,4	74
6		5,6-8,0	3,7	80
7		4,6-8,5	3,4	98

Таблица 3  
pK диссоциации ФАГ 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

мечается для сорбента № 7, что свидетельствует о целесообразности его дальнейшего использования для концентрирования и выделения меди и никеля из растворов.

Наибольший практический и теоретический интерес представляет расчет и изучение корреляций типа  $\Delta pK_{OH} - \Delta pH_{50}$  в ряду моно- и дизамещенных сорбентов, являющихся производными полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензола. Эти данные позволяют изучить влияние орто-, а также орто- и пара-заместителей на  $pK_d$  гидроксильной группы и на аналитические параметры сорбции.

По результатам определения статической емкости сорбентов по иону Na<sup>+</sup> и потенциометрического титрования рассчитаны константы кислотно-основной ионизации ФАГ сорбентов. Интерпретация кривых потенциометрического титрования проведена в работе [9]. В данной работе приведены (табл. 3)  $pK_d$  только фенольного гидроксила, являющегося комплексообразующим [2].

Величина  $\Delta pK_{OH}$  является разностью между  $pK_{OH}$  незамещенного сорбента и  $pK_{OH}$  его замещенного аналога. Величина  $\Delta pH_{50}$  является разностью между величиной  $pH_{50}$  сорбции незамещенным сорбентом и  $pH_{50}$  сорбции соответствующим замещенным его аналогом. Графически корреляции  $\Delta pK_{OH} - \Delta pH_{50}$  представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, увеличение кислотных свойств ( $\Delta pK_{OH}$ ) сорбентов приводит к сдвигу pH ( $\Delta pH_{50}$ ) хелатообразования элементов в кислую область.

Найденные нами зависимости в математической форме описываются уравнением прямой:

$$y = kx + b, \text{ или } \Delta pH_{50} = \operatorname{tg} \alpha \times \Delta pK_{OH} + b,$$

где  $k = \operatorname{tg} \alpha$  ( $\alpha$  – угол наклона прямой к оси абсцисс);

$b$  – величина, равная отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат.

Полученные корреляционные зависимости имеют вид:

1) для системы “медь – монозамещенные сорбенты”:  
 $\Delta pH_{50} = 1,375 \times \Delta pK_{OH} - 0,27,$

$$\text{или } \Delta pK_{OH} = \frac{\Delta pH_{50} + 0,27}{1,375};$$

2) для системы “медь – дизамещенные сорбенты”:  
 $\Delta pH_{50} = 2,188 \times \Delta pK_{OH} + 0,52,$

$$\text{или } \Delta pK_{OH} = \frac{\Delta pH_{50} - 0,52}{2,188};$$

3) для системы “никель – монозамещенные сорбенты”:  
 $\Delta pH_{50} = 1,250 \times \Delta pK_{OH} - 0,12,$

$$\text{или } \Delta pK_{OH} = \frac{\Delta pH_{50} + 0,12}{1,250};$$

4) для системы “никель – дизамещенные сорбенты”:  
 $\Delta pH_{50} = 2,074 \times \Delta pK_{OH} + 0,36,$

$$\text{или } \Delta pK_{OH} = \frac{\Delta pH_{50} - 0,36}{2,074}.$$

Таким образом, корреляционная зависимость  $\Delta pK_{OH} - \Delta pH_{50}$  показывает, что для изученных хелатных сорбентов их физико-химические свойства ( $pH_{50}$  сорбции) находятся в определенной количественной зависимости от свойств сорбента ( $pK_{OH}$ ) и природы заместителей. Полученные данные подтверждают предположение об участии фенольного гидроксила моно- и дизамещенных сорбентов в образовании хелатного цикла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы комплексообразующие свойства полимерных хелатных сорбентов – производных полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензола и установлены количественные корреляции между  $pK_{OH}$  ФАГ сорбен-

тов и  $pH_{50}$  сорбции Cu(II) и Ni(II). Установленные корреляционные зависимости позволяют осуществлять прогноз физико-химических и аналитических параметров ПХС и процесса сорбции, направленный синтез, выбор и применение сорбентов для выделения и концентрирования микроколичеств Cu и Ni из растворов сложного состава и объектов окружающей среды.

### 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. Басаргин Н.Н., Кичигин О.В., Салихов В.Д. и др. // Журн. неорг. химии. 2000. Т. 45. № 6. С. 1082.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 311 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
7. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии / Под ред. А.Т. Пилипенко. Киев: Наукова думка, 1987. 829 с.
8. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. М.-Л.: Госхимиздат, 1951. 387 с.
9. 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.