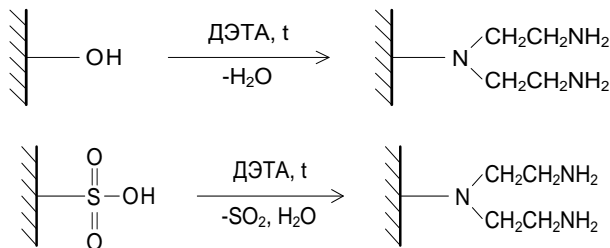


3. Взаимодействие ДЭТА с гидроксильными группами сорбента (1) и замещение ДЭТА сульфогрупп с образованием иминных связей:



Определение полной статической емкости полученных сорбентов проводили методом потенциометрического титрования (ГОСТ-20255.1-84) методом отдельных навесок. Титрантами служили растворы NaOH и HCl с одинаковой концентрацией. Ионную силу создавали добавлением соответствующих количеств NaCl.

Для сорбентов ГЛСА-120 и ГЛСА-180 была получены кривые потенциометрического титрования, которые приведены на рисунках 1 и 2.

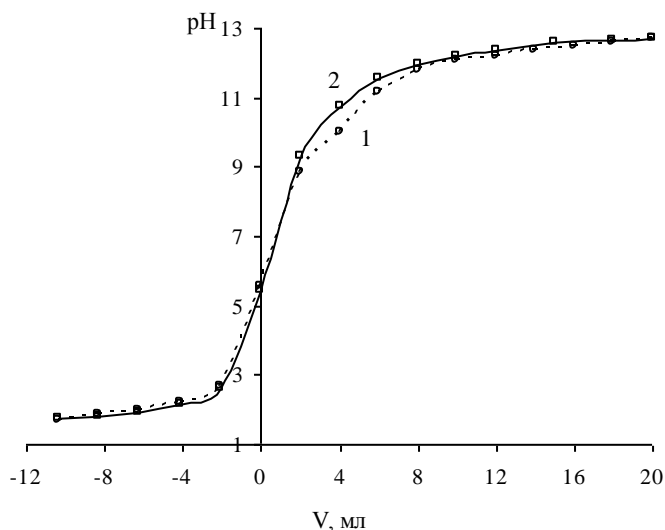


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сорбентов:
1 – ГЛСА-180; 2 – ГЛСА-120

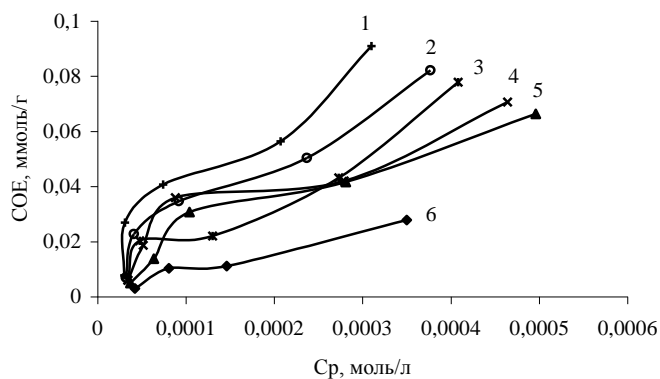


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Ni^{2+} на сорбенте ГЛСА-180:
1 – pH = 5,5; 2 – pH = 5,0; 3 – pH = 4,5; 4 – pH = 4,0; 5 – pH = 3,5; 6 – pH = 2,5

Отрицательное значение объёма на рисунке 1 означает, что в качестве титранта использовался раствор HCl, объём которого равен объёму NaOH.

Кривые потенциометрического титрования сорбентов ГЛСА-120 и ГЛСА-180 практически идентичны – имеют одну область перегиба, соответствующую протолитическому равновесию. Поскольку изменение значения величины pH происходит резко при малом объёме NaOH, то можно сделать вывод о наличии сильнокислотных и сильноосновных групп в сорбенте, значение объёма щёлочи в точке перегиба большего нуля свидетельствует о некотором преобладании сильнокислотных групп, а наличие одного перегиба свидетельствует об отсутствии, либо очень малом влиянии других групп.

В статическом режиме были изучены особенности межфазного распределения ионов никеля (II), свинца (II) и меди (II) на сорбентах ГЛСА-180 и ГЛСА-120 в концентрационном интервале $5 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л при варьировании pH = 2,5...5,5. Начальную и равновесную концентрации ионов меди (II) определяли фотоколориметрически с гексацианоферратом (II) калия; концентрацию ионов свинца (II) определяли методом комплексонометрического титрования с индикатором ксиленоловый оранжевый при pH = 5, ионов никеля (II) – фотометрическим методом по описанной в литературе методике [14].

Предварительными экспериментами было установлено минимально необходимое время для достижения равновесия межфазного распределения металла.

На основании полученных данных построены изотермы сорбции для исследуемых ионов, общий вид которых приведен на рисунке 2 для сорбции ионов никеля (II) сорбентом ГЛСА-180.

Выбор этих ионов обусловлен следующим: ионы меди (II), образуют прочные аминокомплексы, а ионы свинца (II) прочных аминокомплексов не образуют. Если в составе полученного сорбента преобладают введенные amino- и имино- группы, то он должен проявлять повышенную селективность к ионам меди (II), если в составе полученного сорбента преобладают сульфогруппы, то сорбент не будет проявлять селективных свойств ни к какому данным ионов [12]. Значения ёмкостных характеристик были определены при различных значениях pH среды и концентраций ионов во внешнем растворе.

На основании полученных данных были рассчитаны обменная ёмкость сорбента по формуле:

$$COE = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m}, \tag{1}$$

где COE – статическая обменная ёмкость, ммоль/г; C_o – исходная концентрация, моль/л; C – равновесная концентрация, моль/л; m – масса абсолютно сухого сорбента, г; V – объём раствора, мл.

Значения коэффициентов межфазного распределения ионов:

$$K = \frac{COE}{C}, \tag{2}$$

где K – коэффициент межфазного распределения, л/г; COE – статическая обменная ёмкость, ммоль/г; C – равновесная концентрация иона в растворе, моль/л.

Концентрационные зависимости обменной ёмкости в исследуемых системах приведены на рисунках 3 – 6.

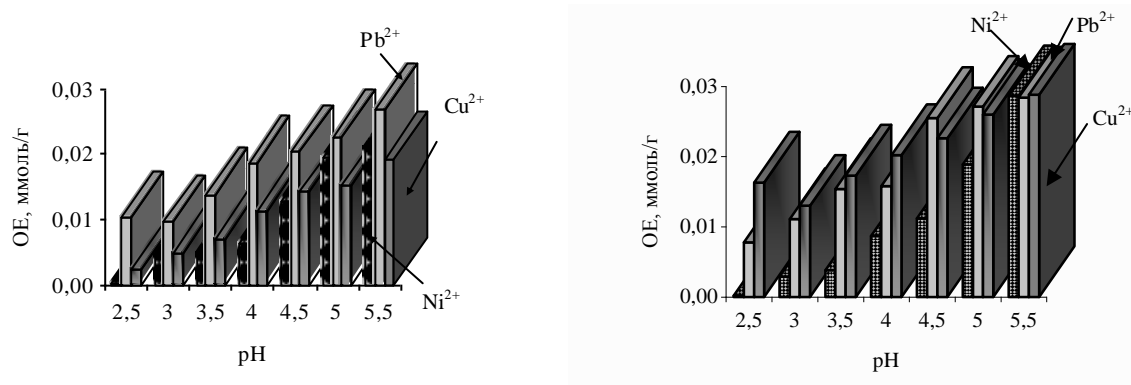


Рис. 3. Зависимость обменной емкости от величины рН раствора. Сорбент ГЛСА-180 ($C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

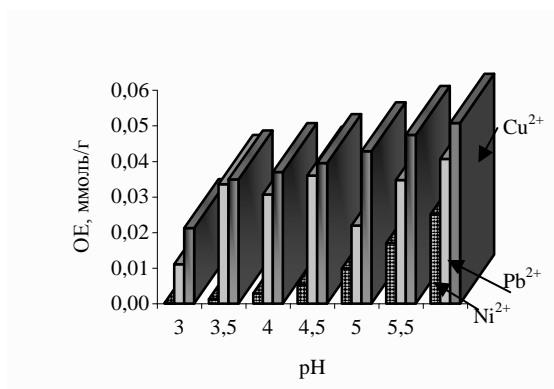


Рис. 5. Зависимость обменной емкости от величины рН раствора. Сорбент ГЛСА-180 ($C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Рис. 4. Зависимость обменной емкости от величины рН раствора. Сорбент ГЛСА-120 ($C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

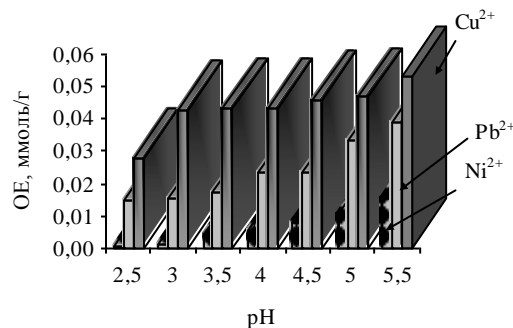


Рис. 6. Зависимость обменной емкости от величины рН раствора. Сорбент ГЛСА-120 ($C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Как видно из диаграмм, большее сродство данные сорбенты имеют по отношению к ионам свинца (II) и никеля (II) в области концентраций $C_0 = 5 \cdot 10^{-5} \dots 10^{-4}$ моль/л, а к ионам меди (II) – в области концентраций выше $C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Концентрационная зависимость коэффициентов межфазного распределения в логарифмическом виде хорошо описывается линейной зависимостью [13]. Изучено также влияние рН на концентрационную зависимость коэффициентов распределения исследуемых систем. В предположении ионообменного механизма поглощения сорбата справедливо соотношение $\lg K = a + b \cdot pH$, где a и b – постоянные. На рисунках 7, 8 представлена зависимость $\lg K - pH$ для сорбции ионов никеля (II) и меди (II) сорбентом ГЛСА-180.

Из рисунков 3 – 6 видно, что ёмкостные характеристики (СОЕ и K) для ионов меди (II) имеют более высокие значения, чем для ионов свинца (II). Из приведенных зависимостей $\lg K - pH$ видно, что с ростом рН в интервале 3...5,5 величины K возрастают для обоих металлов.

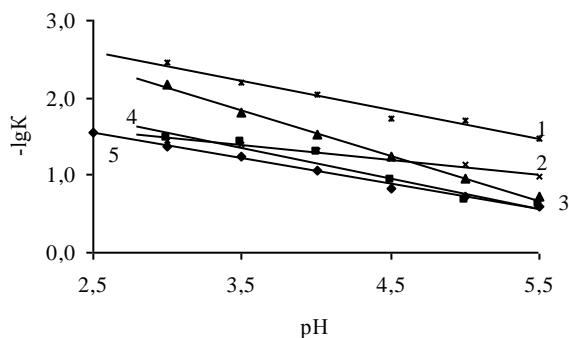


Рис. 7. Зависимость $\lg K - pH$ для сорбции ионов никеля (II) сорбентом ГЛСА-180: 1 – 0,001 моль/л; 2 – 0,0005 моль/л; 3 – 0,0002 моль/л; 4 – 0,0001 моль/л; 5 – 0,00005 моль/л

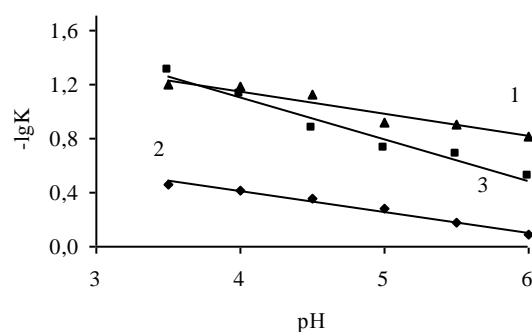


Рис. 8. Зависимость $\lg K - pH$ для сорбции ионов меди (II) сорбентом ГЛСА-180: 1 – 0,001 моль/л; 2 – 0,0002 моль/л; 3 – 0,0001 моль/л

Выводы

1. Полученный сорбент содержит примерно в равных количествах сильноосновные и сильноокислотные группы.
2. Ионы меди (II) имеют более высокие значения ёмкостных характеристик, чем ионы свинца (II).
3. Значения коэффициентов распределения ионов меди (II), никеля (II) и свинца (II) возрастают с ростом pH среды.
4. Существует возможность модификации сульфированного гидролизного лигнина, путём введения в его состав комплексообразующих групп с целью увеличения его селективности по отношению к ионам металлов, склонных к комплексообразованию.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Разработка научных основ получения ионообменных сорбентов на основе гидролизного лигнина и исследование их эффективности для сорбционной очистки почв»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Таджиходжаев З.А. Синтез и физико-химическое исследование амфотерных ионитов на основе отходов производства капролактама // Журнал прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 2. – С. 250 – 253.
2. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // Успехи химии. – 2003. – № 72 (11). – С. 1103 – 1114.
3. Дружинина Т.В., Смоленская Л.М., Струганова М.А. Сорбция тяжёлых металлов из модельных растворов аминокислотами хемосорбционным полиамидным волокном // Журнал прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 12. – С. 1976 – 1580.
4. Святохина В.П. Исследование реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2002. – 23 с.
5. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная хроматография хлорида меди (II) на кремнезёме, модифицированном аминокислотной кислотой // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 5. – С. 905 – 910.
6. Пантеллева С.М. Методы микромасштабной фронтальной хроматографии в исследовании инактивации тяжёлых металлов почвами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Мн., 2004. – 22 с.
7. Таджиходжаев З.А., Джалилов А.Т. Синтез и исследование свойств катионообменных смол на основе вторичных продуктов химических предприятий // Журнал прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 9. – С. 1518 – 1520.
8. Концентрационная зависимость сорбции ионов кадмия (II) химически модифицированным гидролизным лигнином / А.А. Панкин, В.Н. Линник, Е.В. Молоток, П.А. Галушков // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2003. – № 4. – С. 56 – 58.
9. Концентрационная зависимость сорбции ионов свинца (II) химически модифицированным гидролизным лигнином / А.А. Панкин, С.Н. Краснощекий, В.Н. Линник, Е.В. Молоток // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2005. – № 4. – С. 182 – 184.
10. Получение ионообменных сорбентов на основе фитоматериалов – промышленных отходов / В.Н. Линник, А.А. Панкин, Е.В. Молоток, П.А. Галушков // Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2005. – № 4. – С. 185 – 188.
11. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. 1, 2. – М.: Мир, 1973.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. Т 1, 2. – М.: Изд-во иностранной лит-ры, 1963.
13. Подпужникова Е.В., Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М. Комплексообразующие и ионообменные свойства волокнистого ионита ВИОН АН-1 // Журн. прикл. химии. – 2000. – Т. 74, № 8. – С. 1526 – 1528.
14. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.