

ХИМИЯ

УДК 543.544:541.183

БРЕНСТЕДОВСКИЕ рК-СПЕКТРЫ ФИТОМАТЕРИАЛОВ

*доктор хим. наук, профессор С.А. МЕЧКОВСКИЙ, Е.В. МОЛОТОК,
канд. хим. наук, доцент П.А. ГАЛУШКОВ*

На основании рК-спектров бренстедовской кислотности льняной костры, гидролизного лигнина и сосновой коры, полученных по данным потенциометрического титрования, оценены емкостные характеристики функциональных групп фитоматериалов. Установлено, что у костры основная часть протолитической емкости представлена величинами рК в интервале 10 – 11. Для лигнина характерно преобладание функциональных групп в интервале рК 6 – 9. Сосновая кора содержит группы средней и слабой кислотности. У сульфированных фитоматериалов преобладают среднекислотные группы.

Исследования протолитических характеристик сорбционно-активных материалов необходимы при оценке их способности инактивировать ионы металлов. Как правило, функциональные группы таких сорбентов обладают слабокислотными (по Бренстеду) свойствами. Лишь незначительная часть функциональных групп некоторых сорбентов данного типа обладает основными свойствами. Поэтому сорбция ионов металлов определяется двумя основными характеристиками: 1) рН контактирующего с сорбентом раствора; 2) рК протолитической кислотности функциональных групп. От этих характеристик зависит степень иммобилизации металла на различных его концентрационных уровнях, поскольку депротонизация функциональных групп является определяющим фактором во взаимодействии сорбент – металл.

Новым, весьма перспективным методом исследования протолитических свойств веществ является рК-спектроскопия [1]. Метод позволяет на основе рН-метрических измерений получать информацию как о константах кислотности функциональных групп веществ, так и об их количественном содержании. В приложении к сорбентам это означает получение емкостных характеристик материала для каждого вида его функциональных групп. В сравнении с обычными (табличными или графическими) способами представления данных рН-метрического титрования сорбентов метод рК-спектроскопии обладает, безусловно, преимуществом. В первую очередь это относится к доступности восприятия результатов и их использования при оценке вкладов различных факторов в емкостные и интенсивные характеристики сорбции ионов металлов.

В работе методом потенциометрического титрования получены рК-спектры для льняной костры, гидролизного лигнина, сосновой коры, сульфированной костры, а также сульфированной костры, модифицированной магнетитом.

Как видно из рис. 1, особенно выделяются свойства костры. У этого фитоматериала большая часть протолитической емкости относится к интервалу рК 10 – 11, т.е. представлена функциональными группами типа фенольных. Рядом (примерно 20 % от суммарной емкости) находятся группы с рК 9 – 10. Значительную долю, примерно 15 %, составляют группы, имеющие рК 7 – 8. Их можно рассматривать как слабокислотные карбоксильные группы.

Для лигнина (рис. 2) фенольные функциональные группы не характерны. Материал содержит набор слабокислотных и среднекислотных групп, которые можно отнести к числу карбоксильных и частично фосфатных. Большую часть емкости составляют группы, имеющие рК в интервале 6 – 9. Общая сорбционная емкость лигнина составляет 1,07 мг-экв/г.

Сходное распределение кислотных групп наблюдается у сосновой коры (рис. 3). Однако заметно смещение функциональных групп в сторону более сильной кислотности. Здесь около 17 % составляют группы с рК 3 – 4, хотя основную часть емкости составляют группы, имеющие рК в пределах 6 – 10.

Исходя из общепринятых представлений о взаимодействии металл – анион, что также приемлемо при рассмотрении систем металл – полиэлектролит, можно заключить, что из рассматриваемых здесь материалов способность поглощать металлы из слабокислых и нейтральных сред могут проявлять лигнин и сосновая кора. Для костры такая способность малохарактерна. В то же время для сорбции из слабощелочных сред сорбционная способность исходя из протолитических представлений примерно одинакова. Емкость (протолитическая) для костры, лигнина и сосновой коры равна соответственно 1,04; 1,07 и 1,06 мг-экв/г.

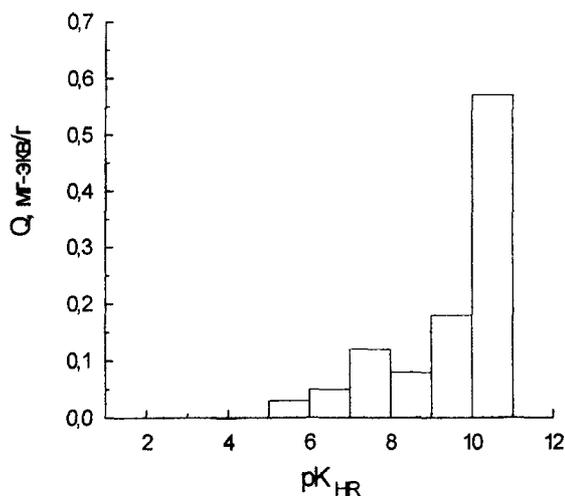


Рис. 1 рК-спектр костры исходной. Время контакта 24 ч

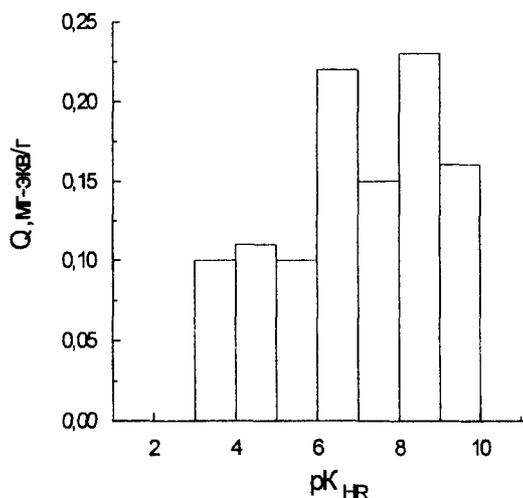


Рис. 2 рК-спектр лигнина. Время контакта 24 ч

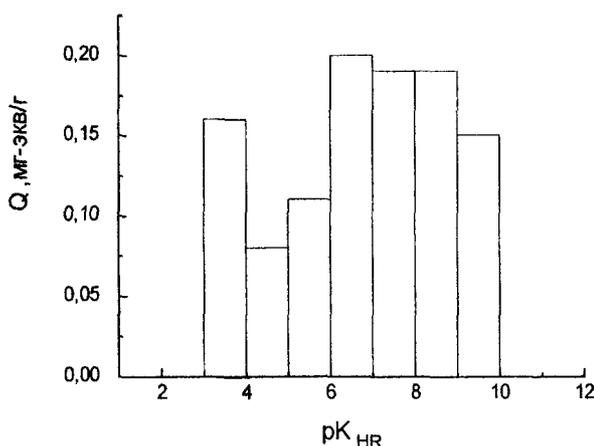


Рис. 3. рК-спектр сосновой коры. Время контакта 24 ч

При обработке серной кислотой и введением магнетита свойства костры существенно изменяются. Результаты рН-метрического (потенциометрического) титрования для модифицированной таким образом костры приведены в форме рК-спектров на рис. 4, 5.

У сульфированной костры при сравнительно малом времени контакта с раствором хорошо проявляется способность к протолитическим процессам при рН 3 – 5. В этом интервале кислотности реализуется большая часть емкости (общая емкость при контакте с раствором в течение 9 ч составляет 0,61 мг-экв/г). С увеличением времени контакта до 24 часов емкость возрастает до 4,6 мг-экв/г. При этом несколько возрастает емкость по группам, имеющим рК 3 – 5. Однако главные изменения происходят в слабощелочной среде. Основные

значения приобретают группы, имеющие рК в интервале 6 – 11. Таким образом, полученный сорбент можно рассматривать как полифункциональный катионообменник с преобладанием слабокислотных функциональных групп.

Общая протолитическая емкость сульфированной костры сравнима с емкостью сульфостирольных катионитов типа КУ-2 и примерно вдвое ниже емкости карбоксильных полиметакрильных катионитов КБ-2 и КБ-4, имеющих очень высокую емкость (8 – 10 мг-экв/г).

При увеличении времени контакта наблюдается постепенное смещение в сторону увеличения емкости по группам, функционирующим в области рН, близкой к нейтральной. Безусловно, повышается емкость групп с рК 6 – 7. Длительный контакт со щелочным раствором (рН 10 – 11) приводит к заметному снижению емкости по фенольным группам – от максимального значения 0,84 мг-экв/г до 0,52 мг-экв/г. Несмотря на обнаруживаемые изменения, следует отметить, что фенольная часть функциональных групп полученного материала наиболее стабильна относительно времени контакта.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными ИК-спектров льняной костры, сосновой коры и сульфированной костры (рис. 6).

Общее изменение содержания ОН-групп можно проследить по изменению полосы в области 3600 – 3200 см⁻¹. Как видно из сравнения спектров для исходной костры (рис. 6, кривые 1 и 2), оптическая плотность этой полосы при кислотной обработке уменьшается. Авторы работы [2] предполагают, что при сульфировании температура в пределах 130 – 150 °С является критической, при которой в лигнине еще сохраняются функциональные группы. Особенно заметно сказывается повышение от 180 до 210 °С на содержании гидроксильных у γ-углеродного атома боковой цепи. Этот гидроксил, по мнению авторов, вступает в конденсационные реакции и частично отщепляется под действием серной кислоты с образованием формальдегида.

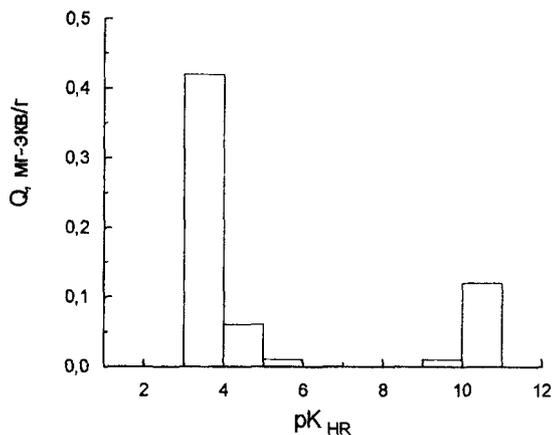


Рис. 4. рК-спектр костры сульфированной, модифицированной магнетитом. Время контакта 9 ч

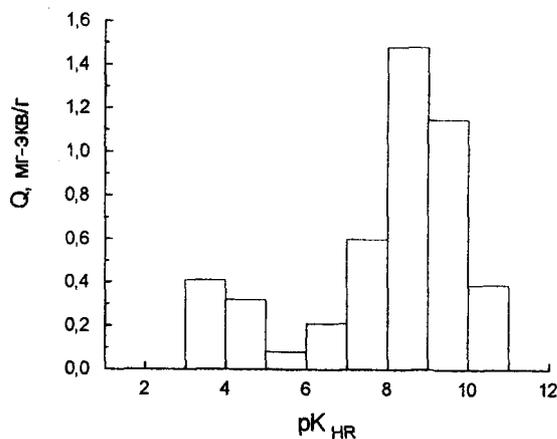


Рис. 5. рК-спектр костры сульфированной, модифицированной магнетитом. Время контакта 24 ч

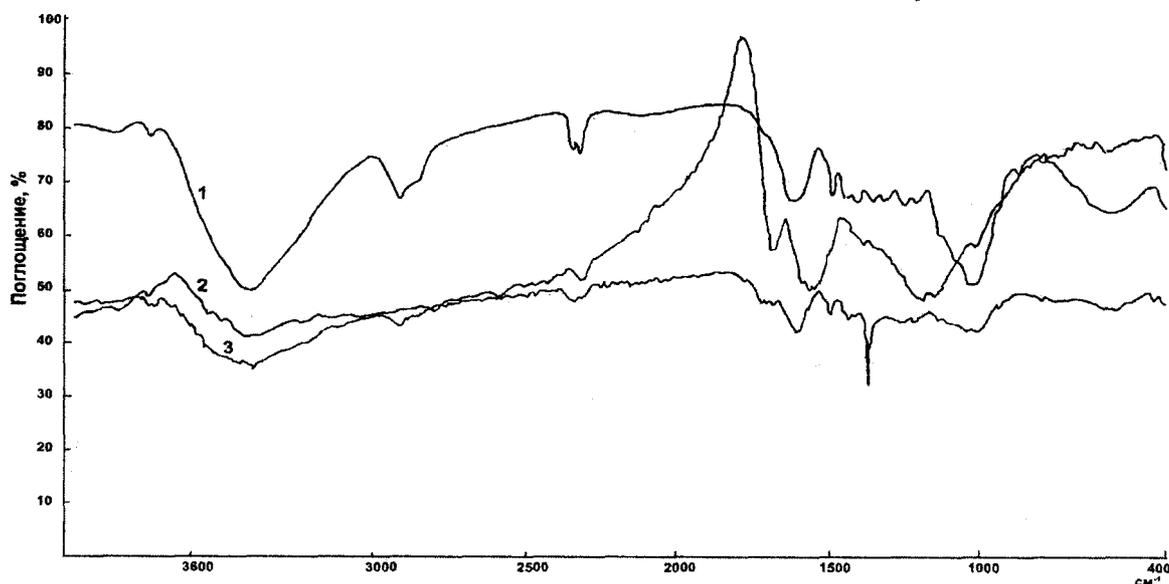


Рис. 6. ИК-спектры: 1 – льянная костра; 2 – сульфированная костра; 3 – сосновая кора

Пики 1730 см^{-1} и 1667 см^{-1} , соответствующие карбонильным группам, резко возрастают, а пики, соответствующие простым связям С-Н, исчезают. Это наводит на мысль, что происходит окисление исходного фитоматериала при кислотной обработке.

Следует отметить, что колебания в районе 1665 см^{-1} можно отнести и на счет хинонных структур. Последние могут возникнуть в результате конденсационных и окислительных реакций, протекающих при обработке лигнина фитоматериалов серной кислотой.

Пики при 1220 см^{-1} обусловлены образованием связи сера – кислород. Сходное распределение функциональных групп наблюдается и у сосновой коры (рис. 6, кривая 3). Однако оптическая плотность полос, соответствующих функциональным группам материала, имеет более низкое значение.

Таким образом, выводы о содержании функциональных групп в исследованных сорбентах, сделанные на основании рК-спектров, хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии. С помощью рК-спектров емкостные и интенсивные характеристики сорбции оцениваются без привлечения дополнительных экспериментов и вычислений. По нашим представлениям, данный метод найдет применение как в исследовании накопительной способности искусственных сорбентов и ионообменников, так и природных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гармаш А.В., Устимова И.В., Кудрявцев А.В. и др. Потенциометрический анализ сложных протолитических систем методом рК-спектроскопии с использованием линейной регрессии. //Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 3. – С. 241 – 248.
2. Чудаков М.И., Окунь М.Г., Самсонова А.П., Раскин М.Н., Пилипчук Ю.С. Некоторые процессы конденсации лигнина при гидролизе древесины /Сб. трудов ВНИИГС. – М.: Лесная промышленность. – 1965. – Т. 14. – С. 238 – 251.