

## Сорбция ионов щелочных и щелочноземельных металлов алкилрезорциновым пенопластом

С. М. ПАНТЕЛЕЕВА, С. А. МЕЧКОВСКИЙ, Т. И. РАДКЕВИЧ

### Введение

Ионообменные материалы с высоким содержанием фенольных групп проявляют уникальные сорбционные свойства [1], в том числе повышенную способность дифференцированного обмена протона на ион металла с четко выраженной предпочтительностью к ионам s-элементов большого радиуса. В сочетании с высокой чувствительностью обменного процесса к протонной активности жидкой фазы эта особенность фенольных ионообменников указывает на перспективность их применения в аналитической химии, технологии очистки производственных отходов и загрязненных грунтов, геохимических исследованиях [2].

В приложении к процессам выделения микроэлементов большую значимость имеет специфика концентрационной зависимости емкости и селективности сорбции целевых компонентов. Особый интерес в этом плане представляют нелинейные формы зависимости сорбции от концентрации [3, 4] и концентрационные уровни появления экстремумов на изотермах сорбции [4, 5]. Последнее определяет необходимость новых подходов в оценке характеристик функциональных групп сорбентов с учетом возможностей не только количественных, но и качественных изменений во взаимодействии сорбент – сорбат при варьировании в широких пределах концентрации сорбата, электролитного фона, протонной активности жидкой и гелевой фаз.

Нами в данной работе исследована концентрационная и pH-зависимость сорбции ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  алкилрезорциновым пенопластом (АРП), синтезированным на основе природных органоминеральных сланцев [6]. Оценены уровни нелинейности изотерм сорбции в различных концентрационных интервалах исследуемых металлов для pH 2-9 при варьировании концентрации электролитного фона.

### Экспериментальная часть

Применены методы потенциометрического титрования (стеклянный индикаторный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения) и микромасштабной фронтальной хроматографии [7]. Кривые потенциометрического титрования и фронтальные выходные кривые для всех изученных систем расчетным путем переведены в форму функций Грегора [8]:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{nlg} \frac{a}{1-a}, \quad \text{pM} = \text{pK}_{\text{RM}} + \text{nlg} \frac{a}{1-a},$$

где  $\text{pK}_a$  и  $\text{pK}_{\text{RM}}$  соответственно константа протолитической кислотности функциональной группы и константа образования соединения функциональная группа – ион металла,  $a$  – степень превращения сорбента в металл-форму,  $n$  – угловой коэффициент, т.е. тангенс угла наклона функций

$$\text{pH} = \int \left( \text{lg} \frac{a}{1-a} \right), \quad \text{pM} = \int \left( \text{lg} \frac{a}{1-a} \right).$$

В качестве титрантов использованы водные растворы гидроксидов исследуемых ионов металлов (при изучении сорбции щелочных металлов) или раствор гидроксида натрия (в случаях щелочноземельных металлов). Данные потенциометрического титрования использованы для построения рК-спектров брэнстедовской кислотности [9, 10].

Хроматографические измерения проводили с использованием микроколонок [7] размером (50\*2) мм при скорости потока подвижной фазы 1 см<sup>3</sup>/мин. Концентрацию ионов металлов на выходе из колонки определяли во фракциях объемом 5 см<sup>3</sup> методами атомноэмиссионной и молекулярноабсорбционной спектроскопии.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рК-спектры сорбента АРП, иллюстрирующие изменение емкостных ( $q$ , ммоль-экв/г) и интенсивных ( $pK_a$ ) характеристик обмена ионов в системах  $H^+ - Li^+$ ,  $H^+ - Cs^+$  и  $H^+ - Sr^{2+}$  на фоне хлоридов соответствующих металлов и фазовом отношении сорбент – раствор (по массам) 0,300 : 20,00. Значения  $pK_a$  приведены в виде усредненных величин, отвечающих интервалу изменения рН (в процессе потенциометрического титрования) равному единице.

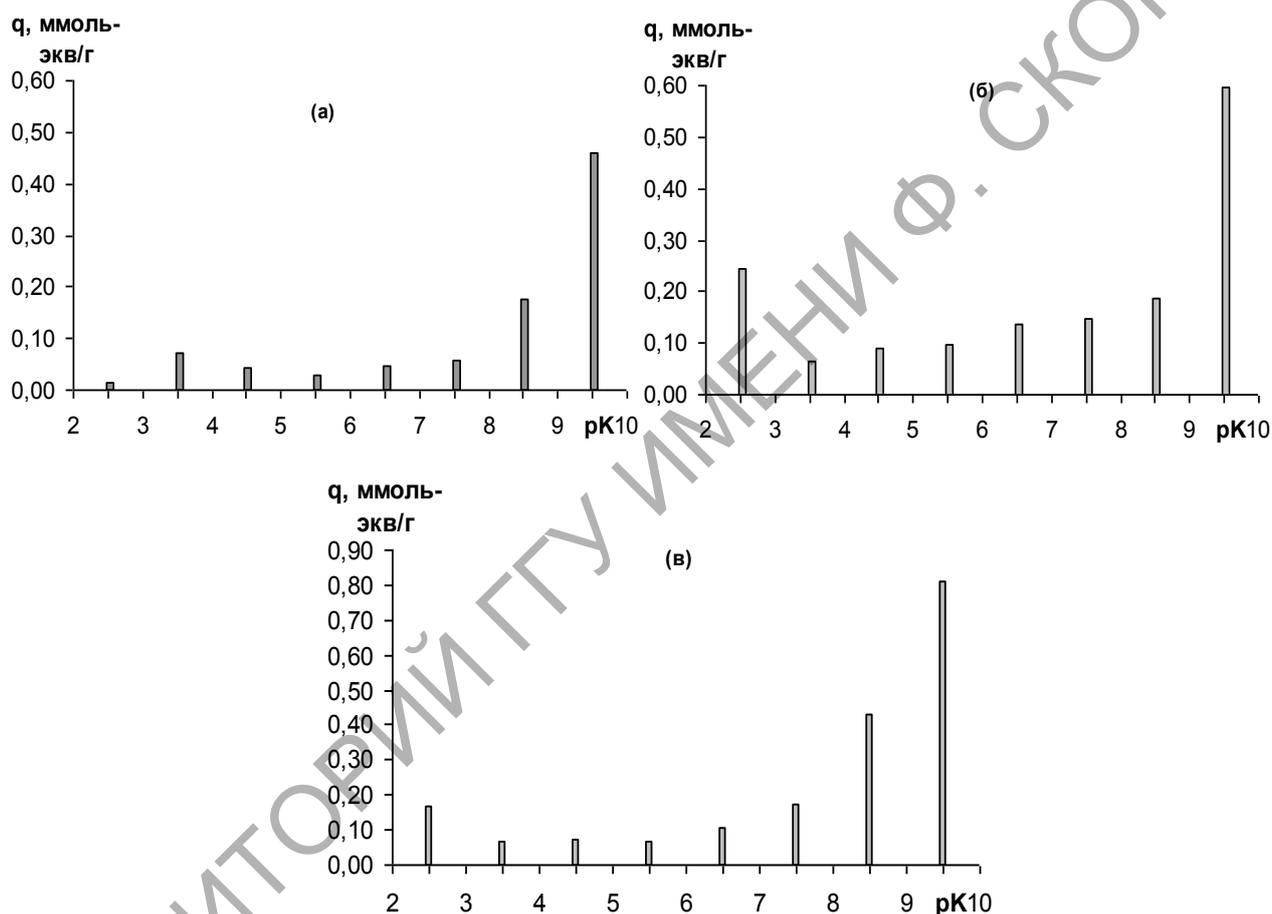


Рисунок 1 – Бренстедовские рК-спектры при обмене в системах:  $H^+ - Li^+$  (а),  $H^+ - Cs^+$  (б),  $H^+ - Sr^{2+}$  (в).

Из приведенных данных следует, что в сорбенте преобладают способные к ионному обмену функциональные группы, характеризующиеся величинами  $pK_a$  в интервале 8-10. Это отвечает природе фенольных групп, степень диссоциации которых может варьировать в зависимости от плотности структуры матрицы и протонодонорных свойств других активных центров. Суммарная емкость этих групп варьирует с изменением природы металла и составляет по ионам  $Li^+$ ,  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$  соответственно 0,90; 1,57 и 1,89 ммоль-экв/г. Такая особенность, очевидно, является характерным свойством природных полифункциональных сорбентов [11, 12] в связи с существенным влиянием соседних протонодонорных и протоноакцепторных групп на механизм обмена протон – металл. Сводные данные, приведенные в таблице 1, подтверждают эту точку зрения.

Таблица 1. Обменная емкость как функция рН жидкой фазы

| Системы ионов                     | рK <sub>a</sub> |      |      |      |
|-----------------------------------|-----------------|------|------|------|
|                                   | 2-4             | 4-6  | 6-8  | 8-10 |
| H <sup>+</sup> – Li <sup>+</sup>  | 0.08            | 0.07 | 0.11 | 0.64 |
| H <sup>+</sup> – Na <sup>+</sup>  | 0.16            | 0.17 | 0.29 | 0.78 |
| H <sup>+</sup> – K <sup>+</sup>   | 0.27            | 0.19 | 0.39 | 0.81 |
| H <sup>+</sup> – Rb <sup>+</sup>  | 0.34            | 0.19 | 0.25 | 0.83 |
| H <sup>+</sup> – Cs <sup>+</sup>  | 0.31            | 0.19 | 0.29 | 0.79 |
| H <sup>+</sup> – Ca <sup>+</sup>  | 0.12            | 0.13 | 0.21 | 1.06 |
| H <sup>+</sup> – Sr <sup>2+</sup> | 0.23            | 0.14 | 0.28 | 1.24 |
| H <sup>+</sup> – Ba <sup>2+</sup> | 0.25            | 0.27 | 0.41 | 1.01 |

В качестве показателя, характеризующего селективность сорбента по отношению к исследуемым металлам, может быть использована величина приращения емкости обмена протон – металл ( $\Delta q$ ) относительно металла, выбранного как элемент сравнения. На рис. 2 и 3 представлены значения  $\Delta q$  при использовании в качестве системы сравнения H<sup>+</sup> – Na<sup>+</sup>.

Как видно из приведенных данных, в интервале величин рK<sub>a</sub> 2-7 селективность незначительна, несмотря на то, что в данной области обмен протона на металл имеет место (см.

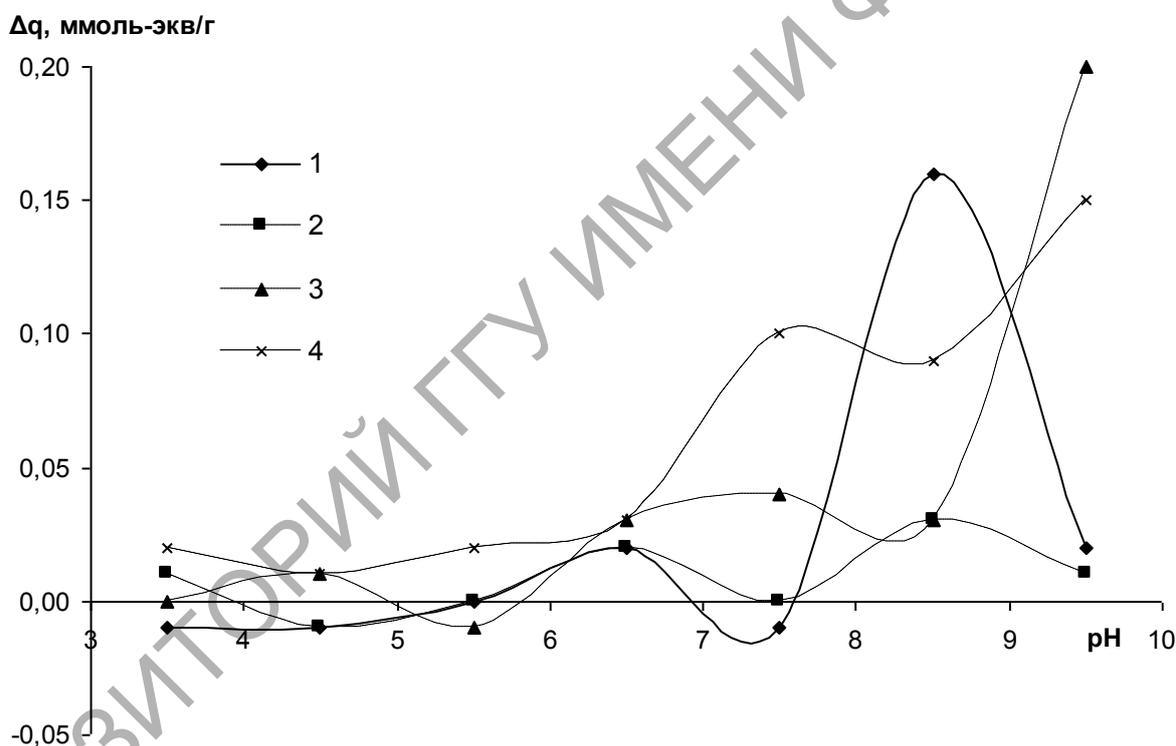


Рисунок 2 – Приращение протонообменной емкости в зависимости от рН жидкой фазы при обмене в системах: H<sup>+</sup> – Li<sup>+</sup> (1), H<sup>+</sup> – K<sup>+</sup> (2), H<sup>+</sup> – Rb<sup>+</sup> (3), H<sup>+</sup> – Cs<sup>+</sup> (4).

рис. 1). Селективные свойства сорбента весьма значительны на уровне величин рK<sub>a</sub> 7-10, что подтверждает представления [1] об особой роли фенольных групп в сорбционном процессе.

Варьирование емкостных и селективных свойств полифункционального сорбента с изменением рН среды указывает на наличие существенных изменений сольватационных и протонодонорных свойств гелевой фазы в процессе замещения протона на ион металла. Согласно [5, 13], надмолекулярная структурная организация воды в полимере включает три сосуществующие формы: 1) вода первого гидратационного слоя фиксированных функциональных групп и противоионов; 2) вода второго гидратационного слоя, характеризующаяся нарушением структуры водородных связей с высокой степенью разупорядоченно-

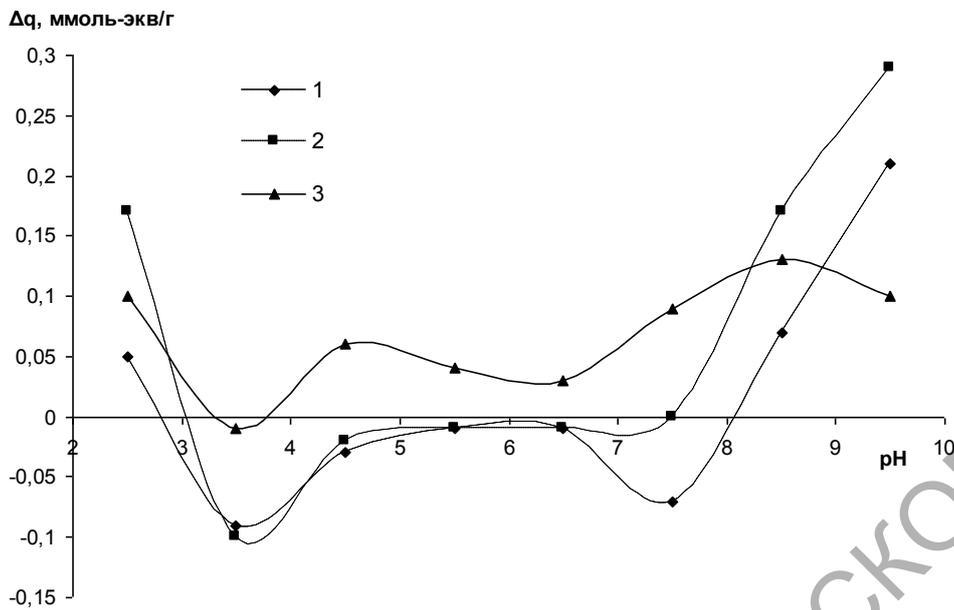


Рисунок 3 – Приращение протоннообменной емкости в зависимости от pH жидкой фазы при обмене в системах:  $H^+ - Ca^{2+}$  (1),  $H^+ - Sr^{2+}$  (2),  $H^+ - Ba^{2+}$  (3).

сти; 3) вода со структурой, близкой к ее структуре во внешнем растворе. Эти разновидности вносят свойственный им вклад в процесс самоорганизации при формировании супрамолекулярных структур [12, 13], что в свою очередь определяет интенсивность протонирования – депротонирования функциональных групп и, следовательно, процесс обмена протон – ион металла. Известно [14], что эффекты межмолекулярного и межатомного взаимодействия в граничных слоях способны определяющим образом влиять на такие эффекты, как вязкость, теплопроводность, электропроводность и др. Эффекты такого уровня, безусловно, сказываются на емкостных и селективных характеристиках ионообменных процессов. В первую очередь это относится к полифункциональным ионообменникам, получаемым на основе природных материалов [11].

Результаты потенциметрического титрования сорбента АРП на фоне хлоридов лития, цезия и стронция представлены на рис. 4 в форме функций Грегора [8].

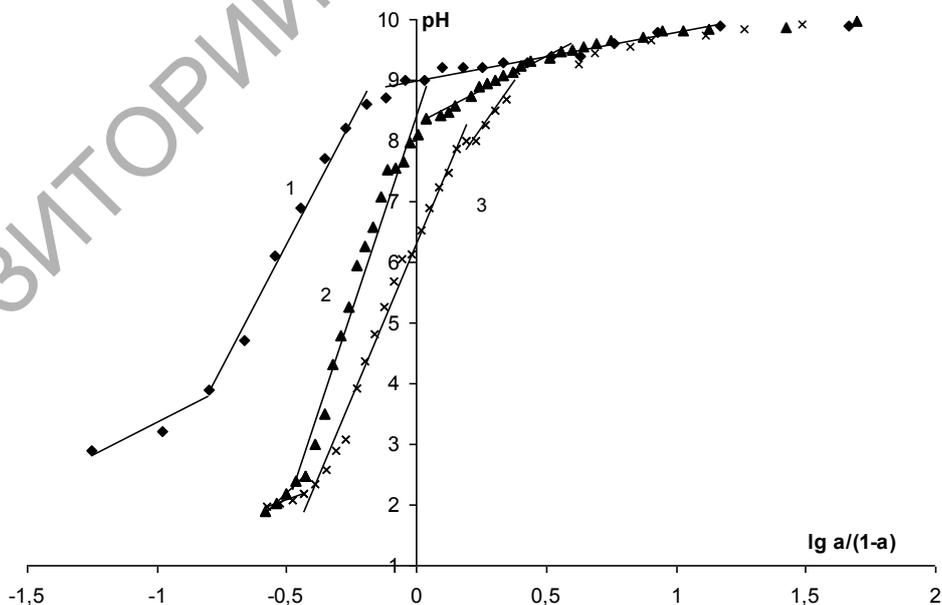


Рисунок 4 – Функции Грегора при обмене в системах:  $H^+ - Li^+$  (1),  $H^+ - Sr^{2+}$  (2),  $H^+ - Cs^+$  (3).

Линеаризация титриметрических данных в данном случае имеет целью установление характера отклика системы сорбент – раствор электролита на действие вводимого в систему

реагента, способного превращать Н-форму сорбента в металл-форму. Наличие изломов на графиках зависимости рН жидкой фазы от  $\lg \frac{a}{1-a}$ , где  $a$  – доля реагента от общего его количества, требуемого для превращения в металл-форму функциональных групп сорбента, характеризующихся определенным значением  $pK_a$ , указывает на существенные различия условий обмена в разных интервалах рН. Для всех изученных систем характерно наличие прямолинейных участков с угловыми коэффициентами выше 1. Эти участки относятся к слабокислой, нейтральной и слабощелочной областям. Их протяженность варьирует в зависимости от природы металла. Соответственно варьирует и положение изломов относительно оси рН, за пределами которых угловые коэффициенты меньше 1 (табл. 2).

Таблица 2. Угловые коэффициенты в функции Грегора по данным потенциометрических измерений

| Системы ионов   | рН   |      |      |
|-----------------|------|------|------|
|                 | 2-4  | 4-8  | 8-10 |
| $H^+ - Li^+$    | 0.53 | 5.14 | 0.10 |
| $H^+ - Na^+$    | 0.19 | 3.35 | 0.35 |
| $H^+ - K^+$     | 0.34 | 4.98 | 0.85 |
| $H^+ - Rb^+$    | 0.30 | 6.59 | 0.61 |
| $H^+ - Cs^+$    | 0.19 | 6.37 | 0.75 |
| $H^+ - Ca^{2+}$ | 0.35 | 4.79 | 0.33 |
| $H^+ - Sr^{2+}$ | 0.49 | 8.15 | 0.54 |
| $H^+ - Ba^{2+}$ | 0.61 | 3.27 | 0.46 |

Как видно, условия замещения протона на металл в разных областях рН существенно различаются. В интервале величин рН 4-8 проявляется наличие эффектов, препятствующих переносу металла в фазу сорбента. Областям с низкими и высокими значениями рН характерны противоположные эффекты – усиление переноса металла в сорбент. Согласно [8], аномально большие наклоны рассматриваемых функций связаны с ростом отрицательного заряда матрицы сорбента по мере депротонирования функциональных групп. Вторая точка зрения [5, 15] базируется на представлении о формировании в гелевой фазе протонных барьеров.

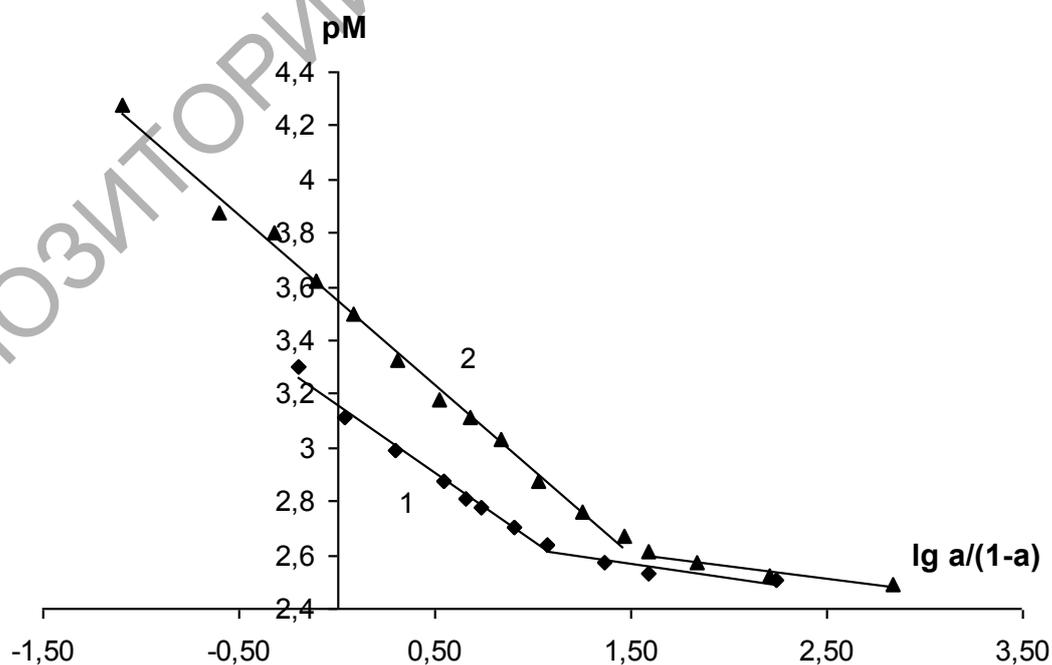


Рисунок 5 – Функции Грегора при обмене в режиме фронтальной хроматографии. Системы:  $H^+ - K^+$ (1),  $H^+ - Cs^+$ (2).

еров, препятствующих вхождению ионов металлов в сорбент. Наблюдаемые изломы на кривых с этих позиций могут быть объяснены качественными изменениями в формировании надмолекулярных водных структур, что определяющим образом отражается на характере эстафетной трансляции протонов [5, 16]. На этой основе объяснимы и крайне низкие угловые коэффициенты функций Грегора в сильноокислой и щелочной средах. В результате доннановской сорбции  $H^+$  или  $OH^-$  ионов исходные водные структуры гелевой фазы разрушаются и разупорядоченная среда [13] определяет усиление переноса металла в сорбент.

Метод микромасштабной фронтальной хроматографии [7] позволяет получать информацию о межфазном переносе ионов металлов в зависимости от их концентрации в подвижной фазе. При этом результаты экспериментов, соответствующие равновесным условиям межфазного переноса, пригодны для получения данных о концентрационной зависимости констант распределения обменивающихся компонентов [7, 17]. На рис. 5, 6 представлены в логарифмической форме данные о взаимосвязи концентрации металла в подвижной фазе и степенью заполнения сорбента ионами металла. Данная зависимость соответствует функции Грегора, и величины угловых коэффициентов несут информацию о факторах, определяющих интенсивность межфазного переноса ионов.

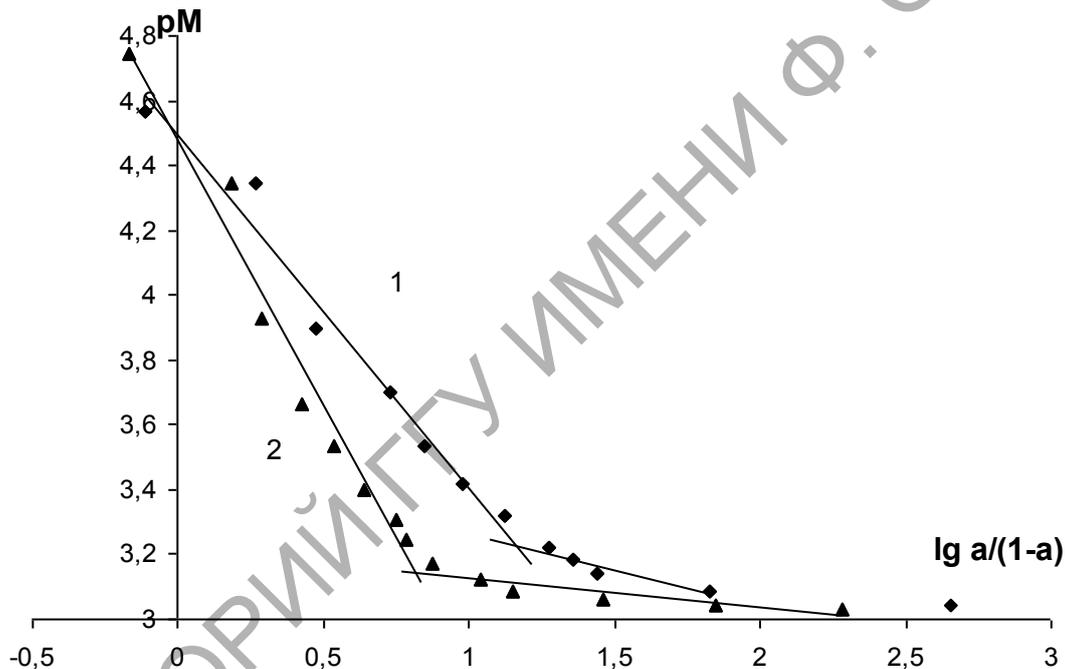


Рисунок 6 – Функции Грегора при обмене в режиме фронтальной хроматографии. Система  $H^+ - Sr^{2+}$  при pH 5 (1), pH 10 (2).

В общих чертах для всех изученных нами систем имеет место сходство функций: на графиках имеются изломы, положение которых заметно варьирует относительно осей рМ и  $\lg \frac{a}{1-a}$  в зависимости от природы металла, его исходной концентрации в подвижной фазе и рН среды.

Как показывают результаты экспериментов, на обоих участках прямолинейных графиков (рис. 5, 6) для однозарядных катионов угловые коэффициенты меньше единицы (табл.3).

Это согласуется с данными потенциометрических измерений: с ростом концентрации ионов металла в системе снижается интенсивность его переноса в фазу сорбента. Сходные зависимости получены ранее [18] при изучении обмена на сульфостирольных катионообменниках.

В случаях двухзарядных катионов (рис. 6) в области рМ > 3 наклоны графиков значительно выше, в чем проявляется эффект электроселективности. Вместе с тем при рМ < 3, где наблюдается излом линий, их наклоны очень низкие (табл. 3). Последнее можно рассматривать как следствие качественного изменения режима гидратации ионов в гелевой фазе. Явле-

ние коллапса ионизированного полимера с ростом концентрации ионов в контактирующем растворе [19], по-видимому, имеет ту же природу.

Таблица 3. Угловые коэффициенты функций Грегора по данным хроматографических измерений

| Системы ионов                     | рН | рМ     |        |
|-----------------------------------|----|--------|--------|
|                                   |    | 2-3    | 3-5    |
| H <sup>+</sup> – K <sup>+</sup>   | 5  | -0.020 | -0.410 |
| H <sup>+</sup> – Cs <sup>+</sup>  | 5  | -0.020 | -0.510 |
| H <sup>+</sup> – Sr <sup>2+</sup> | 5  | -0.022 | -0.977 |
| H <sup>+</sup> – Sr <sup>2+</sup> | 10 | -0.009 | -1.480 |

Эффекты рН (рис. 6) имеют сходство с данными, полученными методом потенциометрического титрования – снижение наклона функции  $pH = \int \left( \lg \frac{a}{1-a} \right)$  равнозначно возрастанию наклона функции  $pM = \int \left( \lg \frac{a}{1-a} \right)$

нию наклона функции  $pM = \int \left( \lg \frac{a}{1-a} \right)$

### Заключение

1. Результаты экспериментов свидетельствуют, что алкилрезорциновый пенопласт, синтезированный на основе природных сланцев, обладает хорошо выраженными катионообменными свойствами. Преобладающая часть функциональных групп, способных к обмену протона на ионы металлов, характеризуется величинами  $pK_a$  в пределах 8-10. Сорбент проявляет достаточно выраженную селективность к ионам Cs<sup>+</sup> и Sr<sup>2+</sup>.

2. Концентрационная зависимость констант обмена протона на металл имеет сложный характер – функции Грегора имеют угловые коэффициенты, существенно отличающиеся от единицы, и указывают на возрастание сродства к ионам металла, замещающим протон, по мере снижения концентрации ионов металла в жидкой фазе.

**Резюме.** Методами рН-метрического титрования и микромасштабной фронтальной хроматографии изучены особенности селективных свойств алкилрезорцинового пенопласта при варьировании рН жидкой фазы в пределах 2-10 и концентрации ионов металла в интервале 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-2</sup> моль/л. Концентрационная и рН-зависимости констант обмена протонов на ионы щелочных и щелочно-земельных металлов оценены на основе рК-спектров и функций Грегора. Показано, что ионный обмен характеризуется возрастанием сродства сорбента к ионам металлов по мере снижения их концентрации в жидкой фазе.

**Abstract.** The sorption of alkaline and alkaline-earth metals by alkyl-resorcin foam plastic is considered in the paper. By the methods of pH metrical titration and microscale phrontal chromatography the peculiarities of the selective properties of alkyl-resorcin cellular plastic at pH liquid stage variation within 2-10 and at the metal ions concentration within the limits of 10<sup>-5</sup> – 10<sup>-2</sup> mole per liter are studied. The pH and concentration dependences of the constants of protons exchange on the ions of alkaline and alkaline-earth metals are estimated on the basis of pK spectra and Gregor functions. It is shown that ion exchange is characterized by the increase in the sorbing agent affinity with the ions of metal with decrease in their concentration in liquid stage.

### Литература

1. Иванов, В.А. Фенольные иониты. Выдающаяся роль в развитии ионообменной хроматографии и удивительные свойства // Сорбционные и хроматографические процессы / В.А. Иванов, В.И. Горшков, О.Т. Гавлина, М.В. Обрезкова. – 2003. – Т. 3. – № 4. – С.375.

2. Лукашев В.К. Искусственные сорбенты в прикладной и экспериментальной геохимии. Мн.: Химия, 1992.
3. Подпружникова, Е.В. Комплексообразующие и ионообменные свойства волокнистого ионита ВИОН АН-1 // Журнал физической химии. / Е.В. Подпружникова, Ю.М. Хорошевский, В.М. Зареченский, М.П. Зверев. – 2000. – Т. 74. – № 8. – С. 1526.
4. Атаманенко, И.Д. Сорбция ионов никеля из водных растворов ионитами. // Коллоидный журнал / И.Д. Атаманенко, С.В. Вербич, А.П. Криворучко. – 2001. – Т. 63. – № 5. – С. 586.
5. Лагодзинская, Г.В. Лабильные супрамолекулярные структуры и их динамика в ассоциированных жидкостях по данным ЯМР // Изв. Академии наук. Серия химическая / Г.В. Лагодзинская, Н.Г. Юнда, Г.Б. Манелис. – 2006. – № 4. – С. 577.
6. Коноваленко, Н.А. А. с. 1007381 СССР Получение алкилрезорциновых пенопластов // Открытия. Изобретения / Н.А. Коноваленко, В.Д. Александров. -1990. – № 26. – С. 34.
7. Сумская, Н.Р. Жидкостная хроматография хлорида меди (II) на кремнеземе, модифицированном аминодифосфоновой кислотой // Журнал физической химии / Н.Р. Сумская, Ю.В. Холин, В.Н. Зайцев – 1997. – Т. 71. – № 5. – С. 905.
8. Лейкин, Ю.А. Уравнение Грегора для описания кислотно-основного равновесия фосфорсодержащих катионитов // Сорбционные и хроматографические процессы / Ю.А. Лейкин, Т.А. Черкасова. – 2004. – Т. 4. – Вып. 5. – С. 625.
9. Bruno Leuenberger Application of Integral pK Spectrometry to the Titration Curve of Fulvic Acid // Anal. Chem / Bruno Leuenberger, Paul W. Schindler. – 1986. – V. 58. – P.1471.
10. Shamrikova, E.V. Acid-base properties of water-soluble organic matter of forest soils, studied by the pK-spectroscopy method // Chemosphere / E.V. Shamrikova, M.A. Ryazanov, E.V. Vanchikova. – 2006. –V. 65. – P. 1426.
11. Пинский, Д.Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение / Д.Л. Пинский. – 1998. – № 11. – С. 1348.
12. Шатаева, Л.К. Пептидная саморегуляция живых систем (факты и гипотезы)/ Л.К. Шатаева, В.Х. Хавинсон, И.Ю. Ряднова. – СПб.: Наука, 2003. – С. 17.
13. Лук, В. II Вода в полимерах. М., 1984.- С. 50. // Water in Polymers / Ed. by Stanley P. Roland. American Chemical Society, Washington, D.C. 1980.
14. Залкин, В.М. Влияние межатомного взаимодействия контактирующих веществ на свойства их граничных слоев // Ж. физ. химии / В.М. Залкин. 1996. –Т. 70. – № 9. –С. 1638.
15. Цыганов, А.Р. Биофизические основы рациональных способов внесения минеральных удобрений / А.Р. Цыганов, А.М. Гордеев, И.Р. Горки: Вильдфлуш, 2006. – С.60.
16. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды / Г.Н. Зацепина. М.:Академия, 1998.
17. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы / Г.Н. Зацепина. 2003. – Вып. 3. № 1. – С. 6.
18. Раихенберг, Д. Ионный обмен / Под ред. Марийского Я. М.: Мир. 1968. – С. 104. Ion exchange. A Series of Advances / Ed. By Marinsky Jacob A. V. 1. New York, 1966.
19. Семчиков, Ю.Д. Высокмолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Изд. центр “Академия”, 2003.