

УДК. 543.42.546.791.

**СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ МАЛЕИНОВОГО
АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ И
4-НИТРОАНИЛИН-2-АРСОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Ф.Н.БАХМАНОВА

Бакинский Государственный Университет
fidan_chem@rambler.ru

Сополимер малеинового ангидрида со стиролом, химически модифицированный 4-нитроанилин-2-арсоновой кислотой, извлекает уранильный анион в кислой среде при рН 4 не менее чем с 92%-ной сорбцией. Изучены кислотно-основные свойства функционально-аналитических групп синтезированного нового полимерного сорбента. Величина статической емкости сорбента по калий-иону ($СЕС_{K^+}$) для исследуемого сорбента:

$СЕС_{K^+} = 12$ ммоль/г. Также методом потенциометрического титрования были определены константы ионизации ионогенных групп. Константы ионизации полимерных сорбентов рассчитаны по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха и имели следующие значения: $pK_1 = 4,35$, $pK_2 = 7,10$. Исследование сорбции уранильного аниона проводили в статических и динамических условиях. Изучено влияние разных минеральных кислот ($HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию урана(VI) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция урана(VI) происходит в 2 М $HClO_4$.

Ключевые слова: сорбент, сорбционная емкость, уран, потенциометрическое титрование, десорбция.

В настоящее время разработка надежных методов экологического контроля качества окружающей среды является одной из приоритетных задач аналитической химии. Среди основных направлений ее решения особое место занимает определение микроколичеств различных ионов. Использование сорбционных методов с применением полимерных сорбентов (ПС) позволяет осуществить выделение и концентрирование микроколичеств ионов из объектов окружающей среды при мешающем влиянии матричных компонентов [1, 2].

Исследуемый сорбент синтезирован на основе модифицирования макропористого сополимера малеинового ангидрида со стиролом [3]. В качестве амина использовали 4-нитроанилин-2-арсоновой кислоты. Изучена статическая сорбционная емкость полученного сорбента по иону K^+ и методом потенциометрического титрования были определены константы ионизации ионогенных групп. Величина статической емкости сорбен-

та по калий-иону (CEC_{K^+}) для исследуемого сорбента: $CEC_{K^+} = 12$ ммоль/г.

Для прогнозирования физико-химических и аналитических свойств сорбентов необходимо установление количественных корреляций на основе данных, характеризующих свойства сорбентов. Одним из основных этапов изучения физико-химических свойств является определение кислотно-основных характеристик ПС (pK_i), так как именно они в значительной мере определяют интервал рН, в котором достигается максимальная степень извлечения (pH_{opt}), избирательность сорбционного процесса и межфазное распределение ионов в водных растворах [4,5].

Общепризнанным и основным методом определения условных концентрационных констант ионизации полимерных соединений является потенциометрическое титрование. Этот метод также позволяет установить как общую концентрацию функциональных групп, так и концентрацию отдельных их типов. Следует отметить, что последнее преимущество является важным по причине зависимости сорбционных свойств ПС от содержания функционально-аналитических групп (ФАГ) в единице массы полимера, а также реакционной способности этих групп [6].

Экспериментальная часть

Сорбент и аппаратура. Перед проведением экспериментальных исследований все сорбенты были очищены. Опыт по сорбции ураниль-ионов проводили с сорбентами, измельченными в агатовой ступке и просеянными через сито с порами 14 мм.

Для измерения массы использовали аналитические весы ВЛР-200. Значения рН исследуемых растворов контролировали при помощи иономера И-130, с точностью измерения $\pm 0,05$.

Определение констант кислотно-основной ионизации ПС предусматривает предварительное вычисление статической емкости сорбентов по калий иону (CEC_{K^+}).

Определение статической емкости сорбентов по калий иону. Сорбционная емкость полимерного сорбента зависит от удельного содержания ФАГ в матрице сорбента и рН раствора [5]. Для определения CEC_{K^+} в бюкс вместимостью 50 мл помещали навеску сорбента 0,100 г, добавляли туда же 20 мл раствора КОН (0,1 моль/л) и перемешивали. Готовили три параллельные пробы. Затем бюксы закрывали крышками. Пробы выдерживали в течение суток. Затем отбирали 10 мл маточного раствора над сорбентом и титровали раствором HCl (0,1 моль/л) в присутствии нескольких капель индикатора – фенолролина.

CEC_{K^+} рассчитывали по формуле:

$$CEC_{K^+} = \frac{(20K - (20/10)aK_1) \cdot 0,0056 \cdot 1000}{56g} = \frac{20K - 2aK_1}{10g}, \quad (1)$$

где a – объем раствора HCl (0,1 моль/л), израсходованный на титрование, мл; K – поправка к нормальности раствора KOH; K_1 – поправка к нормальности раствора HCl; 0,0056 – титр раствора KOH; 56 – молекулярная масса KOH; g – навеска сорбента, г. Результаты определения SEC_{K^+} исследуемых сорбентов приведены выше.

Определение констант ионизации. Константы ионизации ПС рассчитаны из данных потенциометрического титрования по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха, рекомендованному для полимерных сорбентов [6], которое позволяет определить условные концентрационные константы кислотно-основной ионизации ФАГ.

Значения pK_i зависят от ионной силы раствора. При ее повышении величина констант ионизации увеличивается. Поэтому определение констант диссоциации проводили при постоянной ионной силе раствора $\mu = 1$ на фоне индифферентного электролита KCl. Чтобы свести к минимуму погрешности за счет суспензионного эффекта [7], использовали нерастертые гранулированные сорбенты.

Серию навесок по 0,100 г сорбента помещали в бюксы емкостью 50 мл и прибавляли по 15 мл раствора KCl (1 моль/л) для создания ионной силы $\mu = 1$ и оставляли на 2 ч. Затем в бюксы добавляли по 10 мл раствора (1 моль/л), содержащего KCl и различные количества раствора KOH (0,1 моль/л). Растворы перемешивали и выдерживали 24 часа для достижения в них ионного равновесия. Через сутки измеряли pH раствора.

По полученным данным строили интегральные кривые потенциометрического титрования в координатах pH – V (где V – количество добавленного титранта, ммоль/г). Интегральные кривые имеют ступенчатую форму, что свидетельствует о полифункциональности изучаемых сорбентов. Для точного определения эквивалентных точек по интегральной кривой строили дифференциальную кривую в координатах $\Delta pH / \Delta V - V$, из положений проекций максимумов этой кривой на ось абсцисс (точек полунейтрализаций ФАГ) определяли точки эквивалентности, соответствующие содержанию отдельных типов ФАГ в фазе полимера (рис.1).

Расчет констант кислотно-основной ионизации. Расчет условных констант ионизации ПС рассчитывали, используя модифицированное уравнение Гендерсона-Гассельбаха [4,7]:

$$pK_i = pH - m \lg(\alpha / (1 - \alpha)), \quad (2)$$

где α – степень нейтрализации кислотных групп полимера, рассчитанная по результатам потенциометрического титрования; m – тангенс угла наклона прямой при графическом определении pK_i .

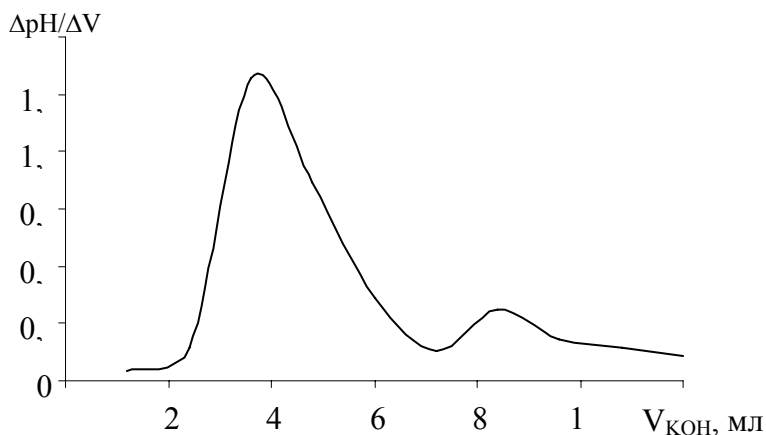


Рис.1. Дифференциальная кривая титрования сорбента.

Расчет α проводили для каждой ступени, исходя из статической емкости каждой группы в фазе ПС, как отношение количества вещества добавленного KOH (ммоль) к общему числу количества вещества (ммоль) каждой активной группы в 0,100 г сорбента по формуле:

$$\alpha = \frac{NV}{gCEC_{K^+}} = \frac{0,1V}{0,100CEC_{K^+}}, \quad (3)$$

где N – нормальность раствора KOH; V – объем добавленного раствора KOH (0,1 моль/л), мл; g – масса сорбента, г; CEC_{K^+} – статическая емкость каждой группы в фазе полимера.

Используя найденные значения α и соответствующие им pH, строили графики зависимости $pH = f(\lg(\alpha/(1-\alpha)))$ (рис 2).

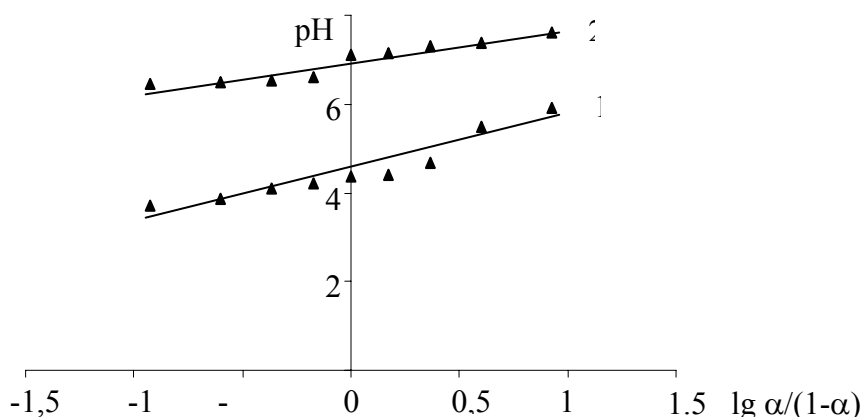


Рис.2. Графическое определение константы ионизации сорбента: 1,2-ступени ионизации, $pK_{1(\text{граф})}=4,35$, $m_1=1,153$; $pK_{2(\text{граф})}=7,10$, $m_2=0,603$;

Полученные данные для сорбента представлены в табл. 1. Графическое определение величины pK_i дает следующие результаты: $pK_1 = 4,35$, $pK_2 = 7,10$. Значения $pK_{\text{ион}}$ сорбентов, определенных графическим способом и рассчитанных с учетом параметра m , а также их интерпретация представлена в табл. 1.

Таблица 1

Результаты для расчета констант ионизации сорбента
($C_{\text{кон}}=0,1\text{M}$, $M_{\text{сорб}}=100\text{MГ}$, $pK_1=4,51$; $pK_2=6,95$)

| α | $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ | $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ | $V_{\text{кон,мл}}$ | pH | pK_1 | α | $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ | $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ | $V_{\text{кон,мл}}$ | pH | pK_2 |
|----------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|------|--------|----------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|------|--------|
| 0,1 | 0,(1) | -0,954 | 0,36 | 3,70 | 4,80 | 0,1 | 0,(1) | -0,954 | 4,08 | 6,45 | 7,02 |
| 0,2 | 0,25 | -0,602 | 0,72 | 3,85 | 4,54 | 0,2 | 0,25 | -0,602 | 4,56 | 6,50 | 6,86 |
| 0,3 | 0,43 | -0,368 | 1,08 | 4,10 | 4,52 | 0,3 | 0,43 | -0,368 | 5,04 | 6,55 | 6,77 |
| 0,4 | 0,(6) | -0,176 | 1,44 | 4,20 | 4,40 | 0,4 | 0,(6) | -0,176 | 5,52 | 6,62 | 6,72 |
| 0,5 | 1,0 | 0,000 | 1,80 | 4,35 | 4,35 | 0,5 | 1,0 | 0,000 | 6,00 | 7,10 | 7,10 |
| 0,6 | 1,5 | 0,176 | 2,16 | 4,40 | 4,20 | 0,6 | 1,5 | 0,176 | 6,48 | 7,14 | 7,03 |
| 0,7 | 2,(3) | 0,368 | 2,52 | 4,67 | 4,25 | 0,7 | 2,(3) | 0,368 | 6,96 | 7,30 | 7,07 |
| 0,8 | 4,0 | 0,602 | 2,88 | 5,50 | 4,81 | 0,8 | 4,0 | 0,602 | 7,44 | 7,40 | 7,04 |
| 0,9 | 9,0 | 0,954 | 3,24 | 5,90 | 4,80 | 0,9 | 9,0 | 0,954 | 7,92 | 7,60 | 7,02 |

Определение влияния кислотности среды на сорбцию ураниль-ионов. Оптимальную величину pH сорбции элементов определяли экспериментальным путем по графикам зависимости степени сорбции от концентрации ионов водорода в интервале pH 1.00-12.00. Для этого в серию бюксов емкостью 50 мл помещали 2 мл раствора UO_2^{2+} концентрацией 10^{-2} М, 30 мг сорбента; pH устанавливали добавлением в полученный раствор необходимого объема уксусной кислоты и аммония гидроксида. После установления заданного значения pH бюксы с растворами закрывали крышкой, перемешивали и оставляли на время для достижения в них равновесия.

Содержание UO_2^{2+} определяли фотометрически на приборе КФК-2 с использованием в качестве реагента 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензолом (R) по предварительно построенным градуировочному графику. Количество сорбированного UO_2^{2+} находили как разницу между количеством введенного в пробу UO_2^{2+} и количеством несорбированного элемента в фильтрате: $q_c = q_n - q_f$, где q_c, q_n и q_f – количества микроэлемента в сорбенте, пробе и фильтрате.

Влияние ионной силы. Изучено влияние ионной силы на сорбцию. Увеличение ионной силы до 0,8 моль/л не заметно влияет на сорбцию. Последующее увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции. Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексобразование урана (VI). Также была исследована зависимость сорбции от времени. Полная

сорбция урана(VI) происходит после 3-х часов, при статических условиях.

В табл. 2 приведены аналитические характеристики процесса сорбции ураниль-ионов исследуемым сорбентом. Установлено, что сорбент извлекает уранильный анион в кислой среде при pH 4 не менее чем с 92%-ной сорбцией.

Таблица 2

Оптимальные условия концентрирования ионов урана(VI) полимерным сорбентом в статических условиях

| *СЕ, мг/г | pH _{опт} | **μ, моль/л | время, часы | d, мм |
|-----------|-------------------|-------------|-------------|-------|
| 413 | 4 | 0,8 | 3,0 | 0,14 |

*СЕ – сорбционная емкость

**μ, - ионная сила влияющая на сорбцию

Изучение десорбции. Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию урана (VI) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция урана (VI) происходит в HClO₄ (табл.3).

Таблица 3

Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения (%) урана(VI) (n=3)

| Кислота | Концентрация, моль/л | Степень десорбции, % |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| HCl | 0,5 | 75 |
| | 1,5 | 81 |
| | 2,0 | 89 |
| HClO ₄ | 0,5 | 83 |
| | 1,0 | 88 |
| | 2,0 | 92 |
| HNO ₃ | 0,5 | 78 |
| | 1,0 | 85 |
| | 2,0 | 89 |
| H ₂ SO ₄ | 0,5 | 78 |
| | 1,5 | 86 |
| | 2,0 | 90 |

Исследование проводили также в динамических условиях.

Влияние скорости потока растворов пробы и элюента. Скорость потока растворов пробы и элюента является важной характеристикой при разделении и концентрировании на миниколонке с сорбентом. Раствор урана пропускали через миникалонку, содержащую 100 мг хелатообразующего сорбента, со скоростью 1-5 мл/мин. Установлено, что оптимальная скорость потока равна 2,0 мл/мин. При скорости потока выше 2,5 мл/мин степень извлечения снижается. Сорбированные ионы количественно извлекаются из сорбента при скорости потока элюента 1-5 мл/мин. В дальнейшем в качестве элюента использовали 5 мл 2 М HClO₄

со скоростью потока 1 мл/мин.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования синтезированного сорбента, для сорбционно-спектрофотометрического определения урана(VI). Разработанная методика является более экономичной, экспрессной и экологически безопасной по сравнению с [8]. Кроме того, установлено, что возможно многократное использование регенированного сорбента для процессов концентрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Irmukhametova G.S., Guven O. Synthesis, characterization and adsorption study of the uranyl ions by hydrogels based on polyethylene glycol and methacrylic acid copolymers. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Volume 265, 2007, Issue 1, p. 379-384.
2. Твердофазная экстракция ультрамикрочастиц урана (VI) в природных водах с использованием октадециловых кварцевых мембранных дисков, модифицированных триоктилфосфиноксидом и его спектрофотометрическое определение с дибензоилметаном. // Экспресс-инф. (справ.-инф. сб.). Геол. Изуч. Недр и водопольз. ЗАО "Геоинформмарк". 2000, № 10, с. 46–47 (12.МБ.176).
3. Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Изучение сорбции Zn(II) химически модифицированным синтетическим сорбентом // Вестник БУ, 2007, № 2, с. 28-34.
4. 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.
5. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Голосницкая В.А. и др. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов М.: Наука, 1986, 200 с.
6. Солдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980, 336 с.
7. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, 208 с.
8. Merdivan M, Duz MZ, Hamamci C. Sorption behaviour of uranium(VI) with N,N-dibutyl-N'-benzoylthiourea impregnated in Amberlite XAD-16. // Talanta. 2001. v. 55, № 3, p.639-645.

MALEİN ANHİDRİDİ-STİROL SOPOLİMERİ İLƏ 4-NİTROANİLİN-2-ARSON TURŞUSU ƏSASINDA SORBENT

F.N.BƏHMƏNOVA

XÜLASƏ

4-nitroanilin-2-arson turşusu ilə kimyəvi modifikasiya olunmuş, malein anhidridi-stirol sopolimeri uranil (VI) ionunu turş mühitdə, pH 4-də 92%-li sorbsiya ilə çıxarır. Sintez olunmuş yeni polimer sorbentin funksional analitik qruplarının turşu-əsas xassələri öyrənilmişdir. Tədqiq olunan sorbent üçün kalium ionuna görə statik sorbsiya tutumu (SST_K^+): $SST_K^+ = 12 \text{ mmol/q}$. Həmçinin potensiometrlik titrləmə metodu ilə ionogen qruplarının ionlaşma sabitləri təyin edilmişdir. Polimer sorbentin ionlaşma sabitləri Handerson-Hasselbaxın modifikasiya olunmuş düsturu ilə hesablanmışdır: $pK_1 = 4,35$, $pK_2 = 7,10$. Uranil ionunun sorbsiyası statik və dinamik şəraitdə öyrənilmişdir. Eyni qatılıqlı müxtəlif mineral turşuların ($HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) uranil (VI) ionunun sorbentdən desorbsiyasına təsiri tədqiq edilmişdir. Təcrübə göstərdi ki, uranil ionunun maksimal desorbsiyası 2 M $HClO_4$ -də baş verir.

Açar sözləri: sorbent, sorbsiya tutumu, uran, potensiometrlik titrləmə, desorbsiya.

SORBENT BASED ON MALEIC ANHYDRIDE WITH STYRENE AND 4-NITROANILINE-2-ARSONIC ACID

F.N.BAHMANOVA

SUMMARY

Sopolymer of maleic anhydride with styrene, chemically modified by 4-nitroaniline-2-arsonic acid removes the uranyl anion from acidic medium at pH 4 with 92% sorption. The acid-base properties of the functional-analytic group of synthesized new polymeric sorbent have been studied. The static sorption capacity on K^+ ions (SES_K^+) for the investigated sorbent: $SES_K^+ = 12$ mmol/g. Also, by the potentiometric titration the ionization constants of ionogenic groups were determined. Ionization constants of polymeric sorbents are calculated according to the modified Henderson-Gasselbah equation and the obtained results were as follows: $pK_1 = 4.35$, $pK_2 = 7.10$. The uranyl anion sorption has been studied in static and dynamic conditions. The effect of different mineral acids ($HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) with the same concentrations on the uranium (VI) desorption from the sorbent has been investigated. The experiment showed that the maximum uranium(VI) desorption took place in 2M $HClO_4$.

Key words: sorbent, sorption capacity, uranium, potentiometric titration, desorption.

Поступила в редакцию: 10.05.2011 г.

Подписано к печати: 27.07.2011 г.