

УДК 541.183.57

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ИОНИЗАЦИИ НОВЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ U(VI)

Р.А.АЛИЕВА, Ф.Н.БАХМАНОВА, С.З.ГАМИДОВ, Ф.М.ЧЫРАГОВ
Бакинский Государственный Университет
fidan_chem@rambler.ru

На основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом синтезированы девять хелатообразующих сорбентов содержащих фрагменты 2-амино-4-хлор-6-сульфофенола-1 (M_1); 4-нитроанилин-2-арсоновой кислоты (M_2); м-аминофенола (M_3); п-аминобензойной кислоты (M_4); п-аминосалициловой кислоты (M_5); 2,4-диамин-6-фениль-триазина 1,3,5 (M_6); 4-амино тиоурацила (M_7); дифенил тиокарбамида (M_8); тиокарбамида (M_9). Методом потенциометрического титрования были определены константы ионизации полученных сорбентов и константы устойчивости их комплексов с ионами U(VI).

Ключевые слова: сополимер, сорбент, потенциометрическое титрование, константы устойчивости, уран (VI).

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 позволяет осуществить выделение и концентрирование микроколичеств ионов из объектов окружающей среды при мешающем влиянии матричных компонентов [1-3].

Известно, что кислотно-основные свойства хелатообразующих сорбентов являются важной их характеристикой и в значительной мере определяют их селективность. Селективность хелатообразующих сорбентов зависит от условий сорбции (рН раствора, концентрации и состояния ионов металлов в растворе, солевого фона и присутствующих в растворе лигандов) [4]. В общем, селективность хелатообразующих сорбентов отражает различие в устойчивости комплексов, образуемых в фазе сорбента. На этих различиях основано аналитическое применение хелатообразующих сорбентов.

В представленной работе с целью выбора сорбента с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами, для концентрирования ионов U(VI) методом потенциометрического титрования были определены константы ионизации новых хелатообразующих сорбентов и константы устойчивости их комплексов с ионами U(VI).

Экспериментальная часть

Сорбенты синтезировали по методике [5], их состав и строение устанавливали методами ИК-спектроскопии. $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л концентрации соли $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а.) был приготовлен по известной методике. Рабочие растворы U(VI) были приготовлены разбавлением исходных растворов.

pH-метрическое титрование смеси сорбента и солей соответствующих металлов проводили в водной среде. Титрование вели при 25°C. Объем титруемых растворов составлял 34 см^3 с содержанием $5 \cdot 10^{-3}$ М Me, $1 \cdot 10^{-2}$ М ионогенных групп сорбентов. Ионную силу растворов поддерживали постоянной ($\mu = 0,2$) введением рассчитанного количества KCl.

Титрантом служил $3,4 \cdot 10^{-2}$ М раствор едкого калия, свободного от углекислоты. Растворы перемешивали магнитной мешалкой с пропуском азота. Значение pH измеряли на иономере И-130 со стеклянным и проточным хлоридсеребряным электродами.

Результаты и их обсуждение

Для определения констант ионизации сорбентов по известной методике [6] была изучена полная статическая сорбционная емкость (ПССЕ_{K⁺}) по иону K⁺ (табл. 1). При определении ССЕ_{K⁺}, количество израсходованных ионов K⁺ эквивалентно количеству —COOH групп в звене сорбента.

Таблица 1

Значения статической сорбционной емкости сорбентов

Сорбент	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉
ПССЕ _{K⁺} , ммол/г	3,2	11,8	10,0	12,1	7,6	11,4	7,1	6,7	4,4

Титруя потенциометрически полученные сорбенты [6], были построены дифференциальные кривые в координатах $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V_{\text{кон}}$ (рис.1) и определено, что исследуемые сорбенты имеют две разные ионогенные группы, характеризующиеся рК. Константы ионизации этих групп графически установлены из линейной зависимости $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - pH$. Полученные результаты показаны в табл. 2.

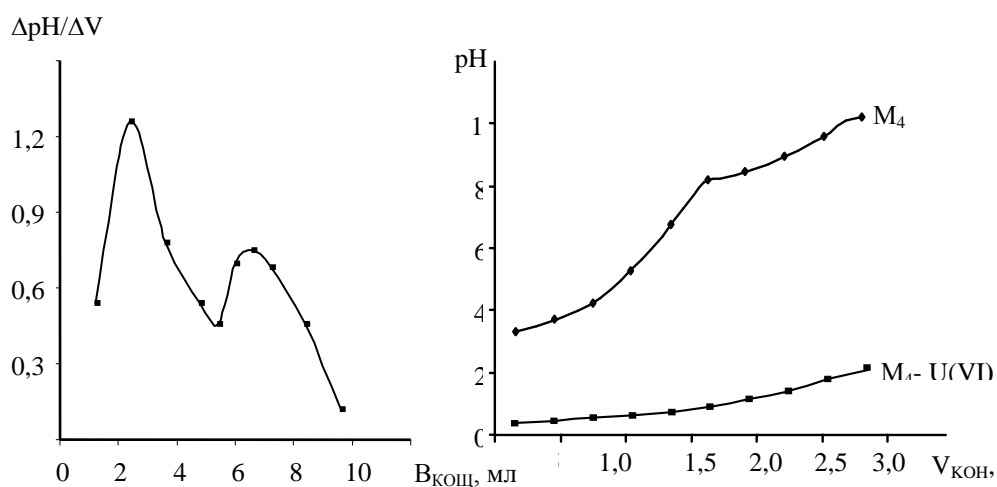


Рис. 1. Дифференциальная кривая титрования сорбента M_4 .

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования сорбента (M_4) и комплекса ($M_4-U(VI)$).

На рис. 2 в качестве примера представлены кривые потенциометрического титрования сорбента (M_4) в отсутствие и в присутствии ионов урана (VI). Видно, что кривые титрования сорбента в присутствии ионов урана (VI) располагаются ниже кривой титрования самого сорбента. Это свидетельствует о наличии комплексообразования в системе (при комплексообразовании металлов с группами $-COOH$ выделяются ионы водорода, в результате чего кислотность среды возрастает).

Таблица 2

Значения констант ионизации сорбентов

Сорбент	$pK_{1(\text{граф.})}$	Титруемая группа	$pK_{2(\text{граф.})}$	Титруемая группа
M_1	3,73	$-COOH$	8,14	$-NH_2^+$
M_2	4,35	$-COOH$	7,10	$-NH_2^+$
M_3	4,10	$-COOH$	7,40	$-NH_2^+$
M_4	4,20	$-COOH$	6,30	$-NH_2^+$
M_5	4,40	$-COOH$	7,60	$-NH_2^+$
M_6	5,70	$-COOH$	8,90	$-NH_2^+$
M_7	3,10	$-COOH$	8,40	$-NH_2^+$
M_8	4,10	$-COOH$	7,30	$-NH_2^+$
M_9	4,15	$-COOH$	7,26	$-NH_2^+$

Как видно из табл. 2, значения констант ионизации синтезированных сорбентов немного отличаются. Причина этой разницы заключается в различных индуктивных эффектах, созданных введенными в макромолекулу фрагментами.

В литературе [7] дана обширная информация о разных методах определения констант устойчивости комплексов, образующихся в фазе сорбентов и показаны общепринятые допущения.

Мы, учитывая некоторые указанные [7] допущения, при вычислении констант устойчивости хелатных комплексов, образующихся в фазе сорбента, использовали уравнение [8]:

$$[L] = \frac{(2 - m) \cdot c_R}{[H^+] \cdot K_1 + 2[H^+]^2 \cdot K_1 K_2} ; \alpha_{L(H)} = 1 + [H^+] \cdot K_1 + [H^+]^2 \cdot K_1 K_2 ,$$

$$\bar{n} = \frac{c_R - [L] \cdot \alpha_{L(H)}}{c_{Me}}$$

$c_R = 1 \cdot 10^{-2}$ М, $c_{Me} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, K_1 и K_2 - константы протонизации ионогенных групп, m - точка нейтрализации.

В показанном уравнении, для определения констант устойчивости комплексов, образующихся в твердой фазе, требуется значение исходной концентрации реагента (C_R , моль/л). Мы считаем, что в гетерогенной системе эту концентрацию можно заменить соотношением количества ионогенных групп, находящихся в фазе сорбента к единому объему жидкой фазы.

Так, во время потенциометрического титрования количество используемого основания до конечной точки титрования эквивалентно количеству ионогенных групп, имеющихся в составе взятого сорбента. На основе этих данных, можно создать нужную концентрацию ионогенных групп в гетерогенной системе (сорбент-жидкая фаза).

Таким образом, для определения ступенчатых констант устойчивости, использовали метод Бьеррума [8, 9]. Построены графические зависимости в координатах $\bar{n} - pL$. Значения отрицательных логарифмов равновесных концентраций лиганда ($-\lg[L]=pL$) в точках $\bar{n} = 0,5$; $\bar{n} = 1,5$ дают логарифмы констант устойчивости. Для определения точного значения констант устойчивости использовали «релаксационный» метод. Полученные результаты показаны в табл. 3.

Таблица 3

**Константы устойчивости комплексов, образующихся в фазе сорбента
(P=0,95; n=5)**

lgK	Сорбент				
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
lgK ₁	2,84±0,04	5,44±0,03	6,89±0,04	7,54±0,07	5.60±0,03
lgβ ₂	5,01±0,04	9,28±0,04	11,73±0,03	13,84±0,08	9,50±0,06
lgK	Сорбент				
	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉	
lgK ₁	5,72±0,05	4,53±0,05	5,67±0,04	4,02±0,05	
lgβ ₂	10,09±0,06	7,73±0,06	11,13±0,02	7,6±0,084	

Так, мы считаем, что во время сорбции ионов U(VI) этими сорбентами, аналитические характеристики процесса будут меняться в нижеуказанной последовательности:

$$M_4 > M_3 > M_8 > M_6 > M_5 > M_2 > M_7 > M_9 > M_1$$

Вероятно, что изменение устойчивости комплексов в указанной последовательности связано с различным сродством ионов U(VI) к донорным атомам в составе сорбента.

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 . 2007, Section B, v. 265, 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. 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.
4. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 173 с.
5. Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Изучение сорбции Zn(II) химически модифицированным синтетическим сорбентом // Вестник БУ, 2007, №2, с. 28-34.
6. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. /Отв. Ред. Басаргин Н.Н., Исаев Э.И., М.: Наука, 1986, 199 с.
7. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, 336 с.
8. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979, 368 с.
9. Бьеррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций. ИЛ.: Мир, 1961, 308 с.

**YENİ XELATƏMƏLƏGƏTİRİCİ SORBENTLƏRİN İONLAŞMA SABİTLƏRİNİN VƏ
U(VI) İONU İLƏ ƏMƏLƏGƏTİRDİKLƏRİ KOMPLEKSLƏRİN DAVAMLILIQ
SABİTLƏRİNİN TƏYİNİ**

R.Ə.ƏLİYEVƏ, F.N.BƏHMƏNOVA, S.Z.HƏMİDOV, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Malein anhidridi-stirol sopolimeri əsasında tərkibində 2-amino-4-xlor-6-sulfofenol-1 (M_1); 4-nitroanilin-2-arson turşusu (M_2); m-aminofenol (M_3); p-amino benzoy turşusu (M_4); p-amino salisil turşusu (M_5); 2,4-diamin-6-fenil-triazin 1,3,5 (M_6); 4-amino tiourasil (M_7); difenil tiokarbamid (M_8); tiokarbamid (M_9) fraqmentləri saxlayan doqquz yeni xelatəmələgətirici sorbent sintez edilmişdir. Potensiometrik titrləmə metodu vasitəsilə alınmış sorbentlərin ionlaşma sabitləri və onların U(VI) ionu ilə əmələgətirdiyi komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmişdir.

Açar sözləri: sopolimer, sorbent, potensiometrik titrləmə, davamlılıq sabitləri, uran (VI)

**DETERMINATION OF THE IONIZATION CONSTANTS OF NEW
CHELATING SORBENTS AND STABILITY CONSTANTS OF
THEIR COMPLEXES WITH ION U (VI)**

R.A.ALIYEVA, F.N.BAHMANOVA, S.Z.HAMIDOV, F.M.CHIRAGOV

SUMMARY

On the basis of copolymer maleic anhydride-styrene are synthesized 9 chelating polymeric sorbents containing fragments of 2-amino-4-chlor-6-sulfo-1-phenol (M_1); 4-nitroaniline-2-arsenic acid (M_2); m-aminophenol (M_3); p-aminobenzoic acid (M_4); p-aminosalisilic acid (M_5); 2,4-diamin-6-phenil-tryazine 1,3,5 (M_6); 4-amino thiouracile (M_7); diphenil thiocarbamide (M_8); thiocarbamide (M_9). The constants of ionization of sorbents and constant stability of the complexes of uranium ions with the received sorbents have been determined by a method of potentiometric titrations.

Key words: copolymer, sorbent, potentiometric titration, constants stability, uranium (VI).

Поступило в редакцию: 10.06.2013 г.

Подписано к печати: 02.07.2013 г.