



УДК 541.183

Необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31

Нефедова Т.Н., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.02.2009 г.

Аннотация

Исследована необменная сорбция HCl, KCl, NaCl, MgCl₂ анионообменником АН-31 в непротонированной и Cl-форме. Показано влияние природы электролитов, ионной формы сорбента, количества и состояния воды в фазе сорбента на величину поглощения исследуемых веществ.

Ключевые слова: необменная сорбция, низкоосновный анионообменник

The non exchangeable sorption of HCl, KCl, NaCl, MgCl₂ by low based anion exchanger AN-31 was investigated. The influence of electrolytes's type, ionic form of anion exchanger, amount of water on the uptake of electrolytes by ion exchanger were determined.

Keywords: non exchangeable sorption, low based anion exchanger

Введение

Наряду с ионным обменом одним из возможных механизмов поглощения является необменная сорбция веществ ионообменниками [1-3]. В различных системах и при определенных условиях может превалировать один из типов поглощения, а при других – протекать сорбция параллельно по двум механизмам. Исследованию ионного обмена посвящено огромное количество работ, в то время как необменному поглощению внимания уделено существенно меньше.

При изучении равновесий между минеральными ионами и высокоионизированными ионообменниками всегда присутствующим в сорбенте малым количеством необменно сорбированного электролита чаще всего пренебрегают, поскольку наличие большого числа сильных функциональных групп в фазе ионообменника приводит к вытеснению необменно поглощенных ионов. Однако, при использовании систем со слабо ионизированными функциональными группами такое допущение не возможно [1-3].

Известно, что необменной сорбции веществ ионообменниками способствует малая емкость сорбента, малый процент сшивки ионообменника, следовательно, большое количество внутренней воды, а так же протекание дополнительных взаимодействий в фазе сорбента [1-5]. Выявление влияния других факторов, таких

как тип ионной формы сорбента на величину необменной сорбции представляет как теоретический так и практический интерес.

В работе изучена необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов (HCl, KCl, NaCl, MgCl₂) низкоосновным анионообменником АН-31 в непротонированной и HCl-форме. Анионообменник имеет матрицу на основе полиэтиленполиамина, эпихлоргидрина и аммиака и содержит в качестве ионогенных групп вторичные и третичные амины [6,7].

Эксперимент

Необменную сорбцию проводили на основной (или непротонированной) и HCl-формах анионообменника ($=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ и $=\text{N}^+\text{H}_2\text{Cl}^-$, $\equiv\text{N}^+\text{HCl}^-$ соответственно). Первую получали обработкой сорбента щелочью, а вторую – обработкой соляной кислотой с последующим отмыванием водой. Ионообменник в основной форме для минеральных веществ выступает в роли неионогенного сорбента, а для HCl-формы исследуемого анионообменника и используемых электролитов характерно наличие одного типа противоионов (Cl^-) и различных коионов, что исключает протекание ионного обмена и создает условия для необменного поглощения.

Исследование необменной сорбции проводилось путем получения изотерм в статических условиях. Для этого навески ионообменника предварительно переведенного в соответствующую форму, массой $1,0000 \pm 0,0002$ г заливались водными растворами электролитов HCl, KCl, NaCl, MgCl₂ с концентрациями в интервале $0,005$ моль/дм³ – $0,5$ моль/дм³. Для установления равновесия системы выдерживали сутки. Равновесные концентрации сорбируемых электролитов определяли титриметрически [8].

Обсуждение результатов

Исследуемые электролиты имеют одинаковый анион, поэтому их поглощение сорбентом будет зависеть от свойств катиона, который в данной системе выступает в роли коиона. Согласно размеру, заряду и гидратируемости исследуемых катионов электролиты должны образовать ряд селективности: $\text{H}^+\text{Cl}^- > \text{K}^+\text{Cl}^- > \text{Na}^+\text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}\text{Cl}_2^-$ [1,2], но экспериментально получено иное - закономерность выполняется только для однозарядных коионов $\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ (рис.1).

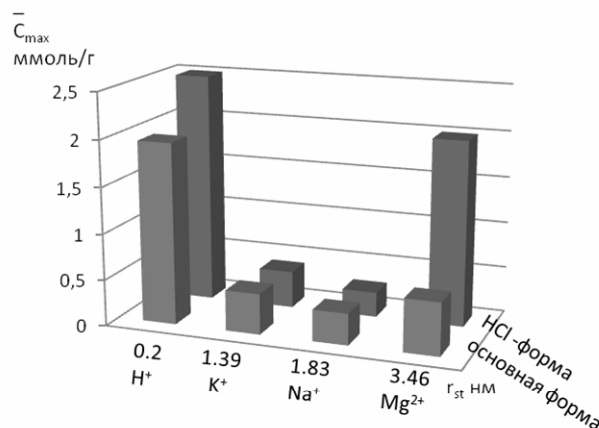


Рис. 1. Зависимость максимального количества необменно сорбированного электролита анионитом АН-31 от стоксовского радиуса катиона [9]

Аномальное высокое поглощение двухзарядного иона Mg^{2+} обусловлено возможностью дополнительных координационных взаимодействий этого иона с фазой сорбента, в то время, как общим механизмом закрепления электролита в сорбенте являются ион-ионные взаимодействия, протекающие по схеме, представленной на рис.2 а. Образование координационной связи в системе с катионом магния происходит в результате обобществления неподеленных электронных пар атомов азота функциональных групп анионообменника и вакантной орбитали иона магния [10,11]. Предполагаемая схема взаимодействия представлен на рис. 2 б. Реализация данной связи возможна как на основной форме исследуемого анионообменника, так и его HCl-форме, поскольку в фазе Cl-формы ионообменника всегда содержится некоторое количество аминогрупп, которые не подверглись протонированию при обработке сорбента соляной кислотой [10].

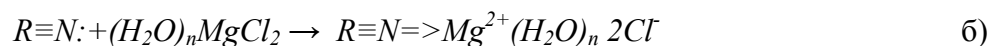
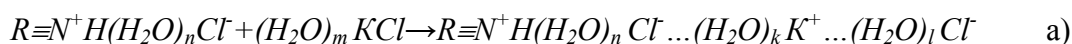


Рис. 2. Схема взаимодействия электролитов NaCl и KCl (а) и $MgCl_2$ (б) с функциональными группами в фазе анионообменника АН-31

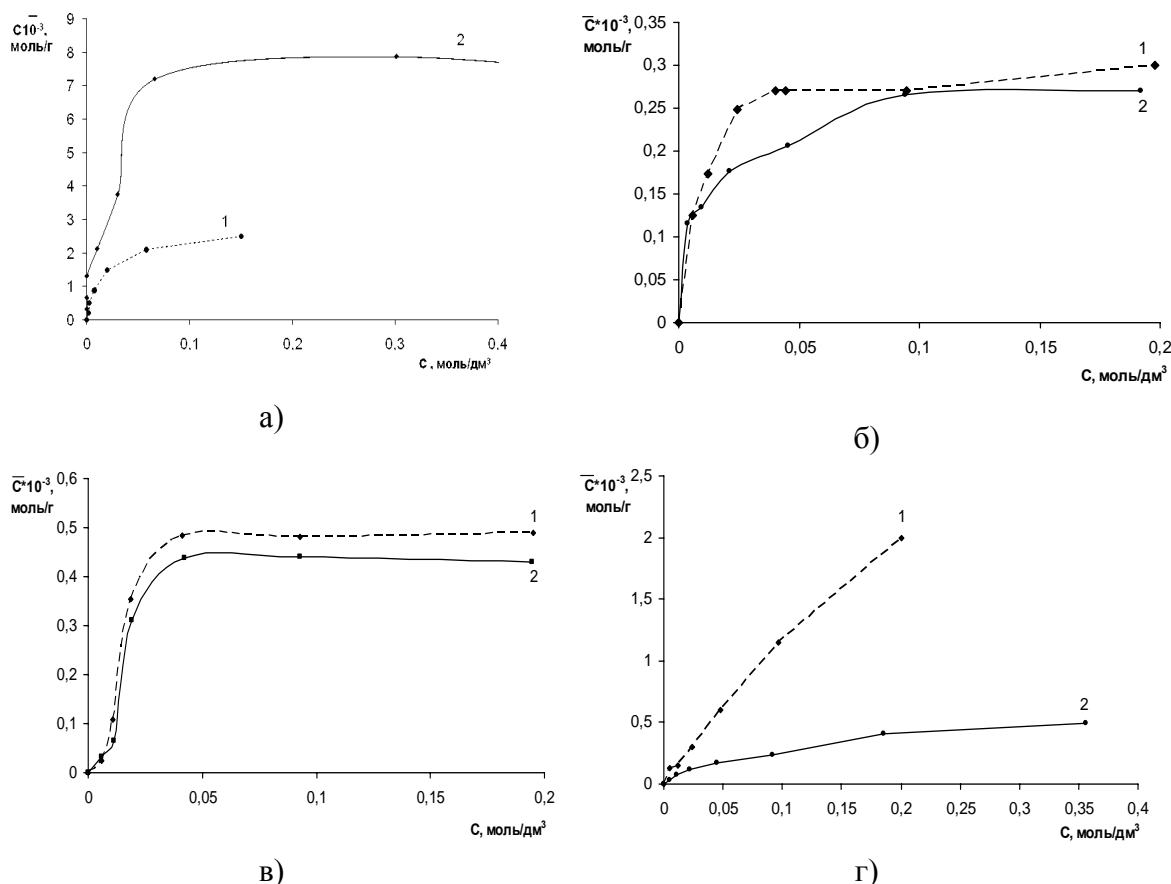


Рис. 3. Изотермы необменной сорбции HCl (а), NaCl (б), KCl (в), $MgCl_2$ (г) низкоосновным анионообменником АН-31 в HCl-форме (1) и основной форме (2)

Сравнивая сорбцию электролитов на двух формах сорбента (рис.3) следует ожидать, что отсутствие фиксированного электролита в непротонированном анионообменнике должно способствовать поглощению веществ, однако установлено, обратное. Количество поглощенных хлоридов калия, натрия и магния

сорбентом в HCl-форме выше, чем анионообменником в основной форме. Данный факт связан с тем, что содержание воды в фазе сорбента в HCl-форме на 40% больше, чем содержание воды в гранулах анионообменника в основной форме из-за наличия гидратных оболочек функциональных групп и противоионов (1,18 и 0,7 г H₂O/г ионообменника соответственно). Однако, согласно описанному механизму поглощения хлорида магния, его должно сорбироваться больше на анионообменнике в непротонированной форме, но, как указано, сорбция на HCl-форме выше. Вероятно, это объясняется тем, что катион магния имеет большую гидратацию (число гидратации равно 12 по сравнению с 4 и 5 для катионов калия и натрия [9]), а переход сильно гидратированной частицы облегчен в более набухший сорбент. Поглощение соляной кислоты имеет иной характер - величина сорбции ионообменником в основной форме выше, чем в HCl-форме. Это объясняется протонированием функциональных групп анионообменника и ассоциацией кислоты в фазе сорбента [12-15] по схеме рис.4, а для HCl-формы характерен только второй этап представленного процесса.

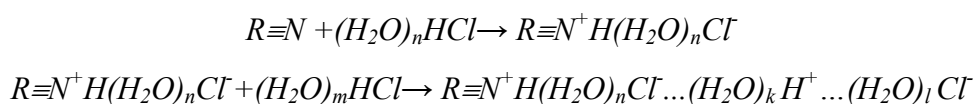


Рис. 4. Схема взаимодействия соляной кислоты с анионообменником АН-31 в непротонированной форме

Для изучаемых систем рассчитаны коэффициенты распределения сорбируемых веществ между сорбентом и раствором как отношение молярностей в этих фазах [1,2]. Использование молярностей позволяет учесть общее количество воды в фазе сорбента и оценить ее роль при сорбции.

На рис. 5 (кривые 1 и 2) представлено изменение коэффициентов распределения, рассчитанных с учетом общего содержания воды в сорбенте для Cl- и непротонированной формы ионообменника соответственно. В исследуемом диапазоне концентраций коэффициенты распределения имеют значения выше единицы, что свидетельствует о концентрировании вещества во внутреннем растворе по сравнению с внешним раствором; величины k падают по мере выхода изотерм на плато в результате уменьшения концентрирования в сорбенте при росте концентрации внешнего раствора. Максимум на зависимости $k=f(C)$ для системы с KCl соответствует начальному участку изотермы сорбции, на котором накопление вещества в сорбенте наиболее интенсивно. Для исследуемых электролитов за исключением MgCl₂ характерны более высокие величины коэффициентов распределения для непротонированной формы сорбента, чем для HCl-формы, что свидетельствует о том, что малое количество воды в сорбенте обуславливает малое количество поглощенной аминокислоты, но большее ее концентрирование. Аномальное распределение MgCl₂ связано с накоплением сильно гидратированного магния в сильно набухшей фазе сорбента в HCl-форме. Таким образом, роль воды при необменной сорбции является определяющей.

Однако, использование общего количества воды в фазе сорбента часто бывает малоинформативно. Известно, что вода в сорбенте делится на «связанную» воду, которую составляет вода гидратных оболочек функциональных групп и противоионов ионообменника, и «свободную» воду – это вода, которая не входит в гидратные оболочки фиксированного электролита [2,7]. Известно так же, что при необменной сорбции вещества распределяются в «свободную» воду в фазе ионообменника [2]. Поэтому, в работе рассчитаны коэффициенты распределения

веществ, в которых моляльность вещества в сорбенте рассчитывалась с учетом только несвязанной воды. За «свободную» воду принято содержание воды в непротонированном сорбенте, поскольку он не имеет гидратированных функциональных групп и противоионов, а, следовательно, вся вода является «свободной».

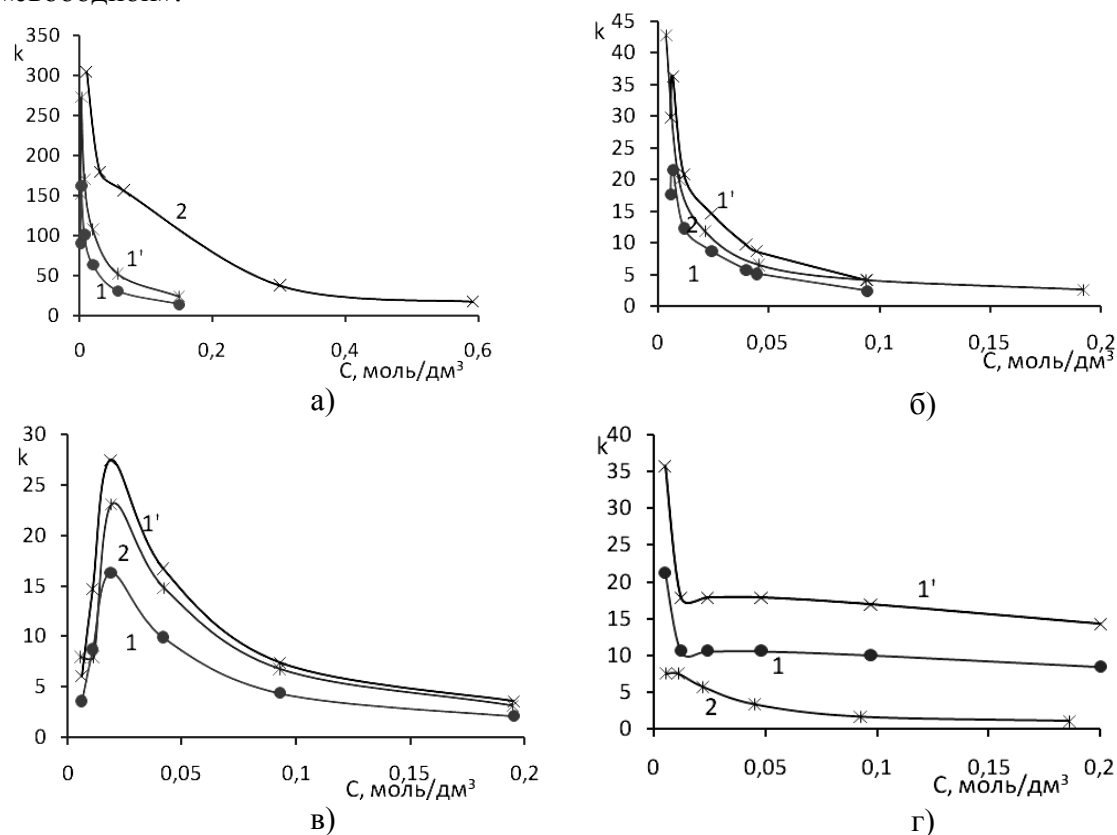


Рис. 5. Коэффициенты распределения HCl (а), NaCl (б), KCl (в), MgCl₂ (г) низкоосновным анионообменником АН-31 в HCl-форме (1, 1') и OH-форме (2)

Результаты расчета с учетом только несвязанной воды представлены на рис.5 кривые 1' и 2. Характеристики распределения для непротонированной формы остаются прежними (2), а для Cl-формы возрастают (1'). Необходимо отметить, что вид концентрационной зависимости коэффициентов распределения при обоих расчетах для всех систем остается неизменным, что отражает природу распределения в целом.

Для систем с хлоридом натрия и калия коэффициенты распределения, рассчитанные с учетом только «свободной» воды (рис.5 б, в), имеют практически одинаковые значения для обеих форм сорбента. Этот факт свидетельствует о том, что NaCl и KCl распределяются только в «свободную» воду анионообменника, и количество этой воды является для них определяющим. Для систем с хлоридом магния и соляной кислотой коэффициенты распределения, рассчитанные с учетом общего содержания воды и с учетом только «свободной» воды существенно отличаются (рис. 5 а, г). Это связано с тем, что в рассматриваемых системах роль «свободной» воды не является доминирующей при необменной сорбции, а определяющими являются специфические взаимодействия в фазе анионообменника - протолитические и координационные для HCl и MgCl₂ соответственно.

Заключение

Изучена необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31 в непротонированной и HCl- формах. Выявлено влияние природы электролитов, ионной формы сорбента, количества и состояния воды в фазе сорбента на величину поглощения исследуемых веществ. Сорбция растет с уменьшением заряда, числа гидратации и радиуса ионов в ряду $H^+ > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$. Аномально высокая сорбция $MgCl_2$ связана с дополнительными координационными взаимодействиями ионов Mg^{2+} в фазе анионообменника.

Установлено, что на основной форме анионообменника сорбция NaCl, KCl, $MgCl_2$ ниже, чем на сорбенте в Cl-форме, за счет меньшего количества воды в фазе сорбента. Сорбция HCl анионообменником в основной форме выше, чем сорбентом в HCl-форме, так как в системе протекает протонирование вторичных и третичных атомов азота функциональных групп анионообменника.

Показано, что NaCl и KCl распределяются в «свободную» воду анионообменника, а отсутствие «связанной» воды способствует дополнительным взаимодействиям HCl и $MgCl_2$ в фазе сорбента, что ведет к большему поглощению этих веществ.

Список литературы

1. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А. Кокотов, В.А. Пасечник. Л. : Наука, 1977. 336 с.
2. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. М. : ИЛ, 1962. 490 с.
3. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах / Б. Трёмийон. М. : Мир, 1967. 431 с.
4. Ионообменные методы очистки веществ / под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984. 372 с.
5. Кокотов Ю.А. Теоретические основы ионного обмена / Ю.А. Кокотов, П.П. Золотарев, Г.Э. Елькин. Л. : Химия, 1986. 280 с.
6. Иониты. Каталог. Черкассы : НИИТЭХим, 1980. 36 с.
7. Практикум по ионному обмену : учеб. пособие / В.Ф. Селеменев [и др.]. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1999. 160 с.
8. Васильев В.П. Аналитическая химия : В 2 кн. / В.П. Васильев. М. : Дрофа, 2002.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб. : Специальная литература, 1998. С. 201.
10. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова-Валова. М. : Химия, 1980. – С. 198.
11. Ергожин Е.Е. Комплексообразующие свойства анионитов на основе аллилглицидилового эфира и некоторых полиаминов / Е.Е. Ергожин, Т.К. Чалов, Р.А. Искакова, Т.В. Ковригина // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент., 2003 Тезисы докладов. Т. 1., Пленарные доклады. Достижения и перспективы химической науки. 2003. С. 412.
12. Необменная сорбция соляной кислоты стиролдивинилбензольными сульфокатионитами / А.М. Бугаев [и др.] // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47, № 7. С. 1817-1919.
13. Kraus K.A. Anion exchange studies. 5. Adsorption of hydrochloric acid by a strong base anion exchanger / K.A. Kraus, G.E. Moore // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75, № 6. P. 1457-1460.

14. Полухина Н.А. Равновесное распределение электролитов в системе сильноосновный электролит – раствор / Н.А. Полухина, И.П. Шамрицкая, В.П. Мелешко // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1974. вып. 9. С. 45-50.
15. Soldatov V.S. Non-exchange sorption of electrolytes by ion exchangers Dowex 1*8 / V.S. Soldatov, E.M. Polhovski, Z.I. Sosinovich // React. and Funct. Polym. 2004. С. 41-48.

Нефедова Татьяна Николаевна - инженер кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж, тел. (4732) 2089-32

Хохлова Оксана Николаевна - доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Хохлов Владимир Юрьевич - доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный университет, Воронеж

Nefedova Tat'yana N. – engineer, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

Khokhlov Vladimir Yu. - – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vlad@chem.vsu.ru