

УДК 621.039.35;543.183.12

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕСТНОЙ СОРБЦИИ ИОНОВ ИТТРИЯ, БАРИЯ И МЕДИ В ФАЗЕ ФОСФОРНОКИСЛОГО КАТИОНИТА

Пимнева Л.А.¹

Тюменский государственный архитектурно-строительный университет, Тюмень, Россия, email: l.pimneva@mail.ru

Исследованы особенности совместной сорбции ионов иттрия, бария, меди на комплексообразующем фосфорнокислом катионите КФП-12. Изучено влияние концентрации ионов металлов, соляной кислоты, формы катионита на процесс и механизм сорбции. Установлено, что при увеличении концентрации соляной кислоты в растворе уменьшается сорбция ионов. Показано, что при совместном присутствии ионов иттрия, бария и меди наблюдается конкурентная сорбция, зависящая от размера гидратированных ионов. Для подтверждения механизма взаимодействия ионов иттрия, бария, меди в фазе катионита использовали метод ИК спектроскопии. Приведены структурные формы образующихся координационных центров ионогенных групп с сорбированными ионами металлов. Определена устойчивость образующихся координационных центров, на основании чего высказана возможность использования комплексообразующих свойств катионита для решения конкретных практических задач.

Ключевые слова: фосфорнокислый катионит, комплексообразование, совместная сорбция, ионы иттрия, бария, меди, механизм взаимодействия, ИК спектроскопия

FEATURES SOVMESTNOI SORPTION OF IONS OF YTTRIUM, BARIUM AND COPPER IN THE PHASE PHOSPHATE CATION EXCHANGER

Pimneva L.A.

Tyumen state architectural-building University, Tyumen, Russia, email: l.pimneva@mail.ru

The peculiarities of simultaneous sorption of ions of yttrium, barium, copper phosphate complexing the cation CFR-12. The influence of the concentration of metal ions, hydrochloric acid form of cation exchange resin to the process and the sorption mechanism. It is established that increasing the concentration of hydrochloric acid in the solution decreases the sorption of ions. It is shown that in the presence of ions of yttrium, barium and copper is observed competitive sorption, depending on the size of hydrated ions. To confirm the mechanism of interaction of ions of yttrium, barium, copper in the phase of the cation exchange resin used method of IR spectroscopy. The structural form of the resultant focal point of ionogenic groups with adsorbed metal ions. Determined the stability of the resulting focal points on the basis of what made the use of the complexing properties of the cation exchange resin to solve specific practical problems.

Keywords: phosphate cation exchange, complexation, sorption, ions of yttrium, barium, copper, potentiometric titration, the mechanism of interaction, IR spectroscopy

Исследование совместной сорбции трехкомпонентных систем является важным шагом в анализе закономерностей сорбции ионов [2]. Фосфорнокислые катиониты занимают особое место среди известных в настоящее время ионитов. Они обладают всеми свойствами сильно- и слабокислотных катионитов. Для них характерны высокая обменная емкость, селективность к ряду металлов. Фосфорнокислые катиониты обладают комплексообразующими свойствами. Вследствие повышенной селективности ко многим ионам тяжелых и переходных металлов представляется перспективным их применение в различных отраслях народного хозяйства и научных исследованиях [3].

Целью настоящей работы является установление механизма и закономерности влияния концентрации ионов и соляной кислоты, формы катионита и pH растворов на

совместную сорбцию иттрия, бария, меди.

Экспериментальная часть

Исследования проводили из 0,05 М растворов MeCl_3 , (MeCl_2), содержащих HCl в концентрациях от 0 до 1,0 моль/л фосфорнокислым катионитом КФП-12 с обменной емкостью 7,5 мг-экв/г. Как бифункциональный катионит диссоциирует по двум ступеням и характеризуется показателями кажущихся констант ионизации $\text{p}K_1=3,5$ и $\text{p}K_2=8,9$, что указывает на высокую прочность связи протона с ионогенной группой. Сорбция проводилась из хлоридных растворов в статистических и динамических условиях на катионите КФП-12 в H^+ и NH_4^+ — формах при комнатной температуре ($18\pm 2^\circ\text{C}$). В статических условиях при постоянной навеске катионита 1 г с размером зерен 0,25–0,50 мм заливали 50 cm^3 растворами с одновременным присутствием солей YCl_3 , BaCl_2 и CuCl_2 с различным содержанием ионов металлов и HCl . Раствор перемешивали до достижения равновесия (14 суток). Количество непрореагировавшего иона металла определяли тригонометрически.

В динамических условиях использовали колонку из органического стекла сечением 1,4 cm^2 . Загрузка катионита в колонку равнялась 3 г (в пересчете на абсолютно сухую смолу в H^+ форме). Скорость фильтрации раствора через слой катионита поддерживалась равной 1 $\frac{\text{мл}}{\text{cm}^2} \cdot \text{мин}$. Фильтрация раствора через колонку с катионитом проводилась до уравнивания концентрации элемента в фильтрате и в исходном растворе.

Для изучения механизма сорбции ионов металлов был использован метод ИК спектроскопии. Запись спектров смол в H^+ и NH_4^+ -формах, а также содержащих ионы металлов проводили на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в области 700–3800 cm^{-1} с призмой из NaCl . Образцы для записи ИК спектров готовили в виде таблеток прессованием с KBr с концентрацией по исследуемому веществу 0,7% (вес.) или суспензий в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Сорбция ионов катионитом будет определяться значениями pH исходных растворов. Значительное влияние на механизм сорбции оказывают процессы комплексообразования в растворе. Исследование поведения ионов иттрия, бария и меди в хлоридных растворах показывает, что ионы существуют в виде положительных и отрицательно заряженных хлоридных и гидроксокомплексов, а также нейтральных молекул [5]. Это приводит к понижению величины сорбируемости с увеличением концентрации HCl . Величина сорбируемости существенно зависит от кислотности раствора и ионной формы катионита. На рисунке 1а показано влияние концентрации HCl на сорбцию ионов исследованных ионов

металлов катионитом КФП-12. Наблюдаемое резкое снижение сорбции ионов иттрия, бария и меди связано с увеличением доли нейтральных молекул и отрицательно заряженных комплексов.

Количество сорбированных ионов в значительной степени зависит от ионной формы катионита [6]. Величина сорбируемости для аммонийной формы катионита больше, чем для водородной формы. Это связано с тем, что при использовании катионита в NH_4^+ -форме в процессе сорбции ионы аммония будут вытесняться катионом металла и водорода. Одинаковая закономерность сорбируемости для исследованных ионов металлов катионитом от содержания соляной кислоты объясняется тем, что в кислой среде подавляется диссоциация фосфорнокислых групп.

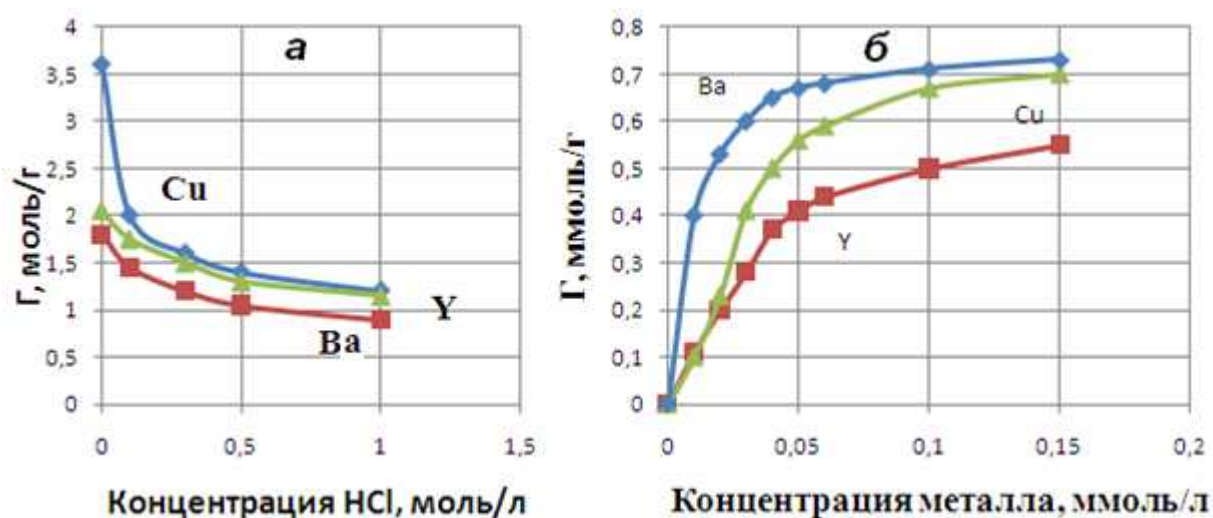


Рис. 1. Влияние концентрации HCl (а) (C_{HCl} моль/л) и концентрации металла (б) на совместную сорбцию Γ (моль Me^{3+} (Me^{2+})/г катионитом КФП-12 в NH_4^+ -форме

На рисунке 1б представлены зависимости изменения сорбируемости меди, бария и иттрия от концентрации металла при их совместной сорбции. Ионное состояние металлов в растворе позволяет определить условия сорбции того или иного элемента катионитом, а также предположить состав комплексных ионов в фазе последнего.

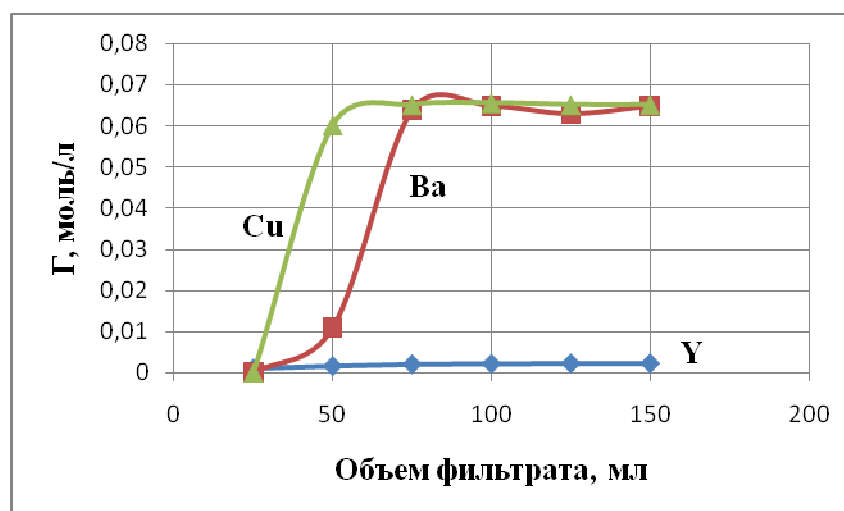


Рис. 2. Выходные кривые иттрия, бария и меди из растворов 0,037 моль/л Y; 0,075 моль/л Ba; 0,162 моль/л Cu катионитом КФП-12 в H⁺-форме

На рисунке 2 представлены выходные кривые совместной сорбции ионов иттрия, бария и меди на фосфорнокислом катионите КФП-12 в H⁺-форме.

Выходные кривые совместной сорбции ионов имеют обычный вид. Насыщение катионита КФП-12 ионами бария и меди происходит практически сразу после начала сорбции. Насыщение ионами иттрия протекает постепенно с использованием обменной емкости катионита. Полная обменная емкость по иттрию составляет 4,96 моль/г, бария – 4,84 моль/г и меди — 4,87 моль/г.

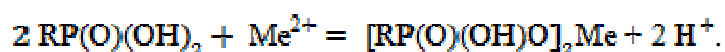
При совместной сорбции наблюдается конкуренция ионов металлов в зависимости от размера гидратированного иона. Известно, что чем меньше радиус гидратированного иона, тем он легче проникает в функциональную группу катионита. По величине радиуса гидратированного иона сорбируемые ионы можно расположить в ряд:



что коррелирует со значениями величины сорбируемости.

Для установления механизма сорбции ионов иттрия, бария и меди использовались методы ИК спектроскопии. На рисунке 3 представлены ИК спектры фосфорнокислого катионита с сорбированными ионами иттрия, бария и меди.

На спектре катионита (рис. 3а, кривая 3), содержащего ионы меди, появляется полоса поглощения 1060 см⁻¹, характеризующая колебания группы R–H(O)(OH)O⁻. Это подтверждает, что замещение ионов водорода при сорбции идет только по первой ступени:



При $pH < 5,5$ в соответствии со ступенчатыми константами диссоциации катионита КФП-12 ($pK_1=3,43$; $pK_2=8,88$) полная диссоциация фосфоновых групп осуществляется только по первой ступени.

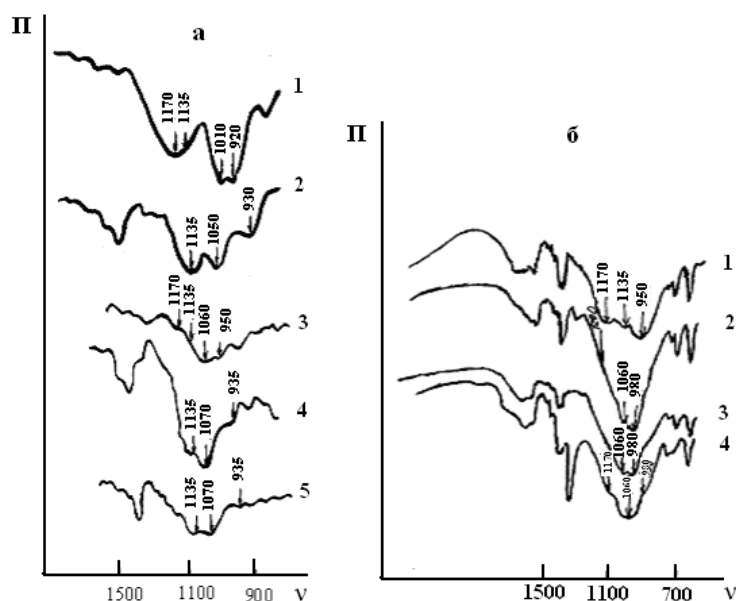
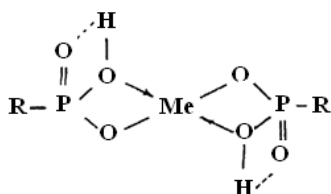


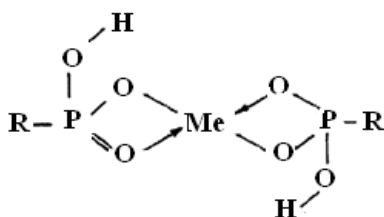
Рис. 3. Инфракрасные спектры катионита КФП-12 в H^+ -(1а), NH_4^+ -(2а) формах и после сорбции меди (3, 4а), бария (5а), иттрия (1-4б). Π – пропускание (%), ν – частота ($см^{-1}$)

Сорбция ионов меди сопровождается разрывом водородных связей, что проявляется в исчезновении плеча 1210 см^{-1} и падении интенсивности пика 1175 см^{-1} , характеризующего валентные колебания групп $P=O$ при наличии водородной связи и координации его с ионом металла. На спектре катионита в NH_4^+ -форме (рис. 3а, кривая 4) наблюдаются резкое уменьшение интенсивности полосы симметричных колебаний групп $P-OH$ и сдвиг максимума этого пика к 935 см^{-1} . Наличие полосы 935 см^{-1} указывает на ионную связь сорбированного иона. Образование координационной связи отражается наличием полосы поглощения 1070 см^{-1} . В связи с этим можно предположить образование следующих структур:



Координационное взаимодействие атома кислорода незамещенных гидроксидов с металлом проявляется в спектре как эффект связывания дополнительного числа гидроксильных групп. Это усиливает полярность связей $O-H$ в таких гидроксидов и повышает эффективность их водородной связи с группой $P=O$, вследствие чего полоса

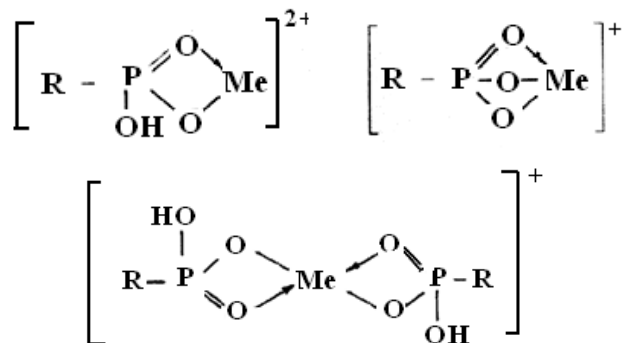
поглощения фосфорильного кислорода смещается в спектрах на 10–15 см^{-1} в более длинноволновую область. Последнее можно объяснить образованием структур типа:



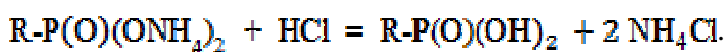
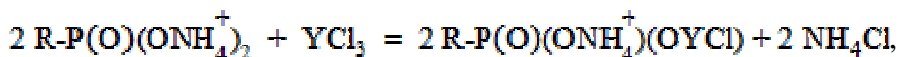
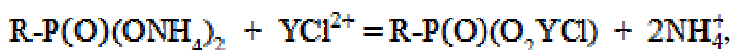
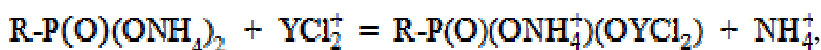
в которых координационное взаимодействие металла происходит с участием атома кислорода фосфорильной группы. Можно предположить, что реальные соединения с ионами металла в матрице катионита представляют собой резонансный гибрид этих двух структур. Ионы бария (рис. 3а, кривая 5) не образуют в изученных условиях координационные соединения с фосфорнокислыми группами катионита. Частоты колебаний R-PO_3^{2-} -группы остаются без изменений.

ИК спектры катионита, содержащего ионы иттрия, представлены на рисунке 3б. При сорбции ионов иттрия происходит замещение протона обеих гидроксильных групп катионита. Это подтверждается появлением широкой полосы поглощения 1070 см^{-1} , характеризующей валентные колебания иона R-PO_3^{2-} , и исчезновением полос при 950, 1100 и 1175 см^{-1} .

Согласно работе [4] при сорбции ионов иттрия возможны следующие структурные формы:



Реакции обмена для иттрия могут быть представлены в следующем виде:



По характеру изменения ИК спектров можно утверждать, что энергия координационной связи фосфорильный кислород – ион металла и соответственно селективность сорбции падает в ряду [1]:

Y>Cu>Ba.

Полученные результаты свидетельствуют о различном механизме сорбции ионов иттрия, бария, меди из хлоридных растворов и позволяют предположить, что при образовании полимерных комплексов принимают участие и ионы хлора. Полученные данные хорошо согласуются с литературными данными.

Список литературы

1. Копылова В.Д., Астанина А.Н. Ионитные комплексы в катализе. М.: Химия, 1987. – 192 с.
2. Пимнева Л.А. Исследование кинетики совместной сорбции ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4п-2. / Л.А. Пимнева, Е.Л. Нестерова // Ж. «Сорбционные и хроматографические процессы». – 2011. — Т. 11. — Вып. 5. — С. 683–688.
3. Пимнева Л.А. Очистка природных и сточных вод от цветных металлов. / Ж. «Успехи современного естествознания». – 2011. — № 5. — С. 99–100.
4. Пимнева Л.А. Сорбция М(III) фосфорнокислым катионитом КФП-12 из хлоридных растворов. / Л.А. Пимнева, В.С. Пахолков // Ж. «Прикл. химия» – 2002. – Т. 75. — № 3. — С. 401–403.
5. Пимнева Л.А. Ионные равновесия двух- и трехзарядных ионов металлов в хлоридных растворах/Рук. Деп. в ВИНТИ 06.02.02, № 237-В2002, 15 с.
6. Солдадзе К.М., Копылова - Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. – 336 с.

Рецензенты:

Андреев О.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный университет». г. Тюмень;

Морев А.В., д.ф.-м.н., профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», г. Тюмень.