

УДК 543:543.054:544.726

Е. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
E-mail: guzenkodom@yandex.ua

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА 1,5-ДИФЕНИЛКАРБАЗОНАТА ХРОМА(III) КАТИОНИТАМИ КУ-2-8 И КБ-4П-2 ИЗ ВОД РАЗНЫХ КАТЕГОРИЙ

С помощью динамических и кинетических кривых, учитывающих изменение количества извлечённого комплекса 1,5-дифенилкарбазоната хрома(III), а также коэффициента скорости процесса сорбции установлены особенности механизма формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников КУ-2-8 и КБ-4п-2 в присутствии суммы неорганических ионов, характерных для природных и сточных вод.

Ключевые слова: хром(VI), 1,5-дифенилкарбазид, сорбция, кинетика.

Изучение равновесных динамических критериев сорбционных процессов позволяет оптимизировать условия концентрирования веществ, а также получить сведения о специфике формирования адсорбционных слоёв на поверхности сорбентов [1, 2]. На практике ионообменные процессы в значительной степени усложняются из-за возникновения дополнительных эффектов, таких как частичная дегидратация поглощённых ионов, образование ионных пар, комплексообразования в растворах и т. д. [3]. Одновременно с этим на специфичность извлечения веществ из водных объектов разных категорий, существенное влияние может оказывать индивидуальная природа ионообменника или обменивающихся ионов, что определяется их химическими свойствами и структурными факторами [3, 4].

Синтетические смолы с матрицей из полистирола и сшивкой из дивинилбензола имеют большое практическое значение и проявляют высокую избирательность при извлечении органических и неорганических соединений [3–5]. Например, слабокислотные катиониты, к которым относят смолы с карбоксильными группами (КБ-2, КБ-4, КБ-4п-2 и др.), обладают высокой концентрацией функциональных групп в фазе ионита, которые выступают в роли центров электровалентного взаимодействия, способны участвовать в ион-дипольном, диполь-дипольном взаимодействиях, образовании водородных связей и т. д. [4, 6]. К сильнокислотным катионитам относят смолы, содержащие сульфогруппу (СДВ, КУ-1, КУ-2, КУ-2 и др.), присутствие которой обуславливает преимущественно ионообменные эффекты. Следовательно, изучение процессов сорбции в гетерогенных системах типа «раствор сорбата – поверхность сорбента» с использованием органических полимеров – ионитов, позволяет выявлять их индивидуальные особенности [4, 6].

Одним из известных токсикантов, оказывающим негативное влияние на живые организмы и окружающую среду в целом, является хром(VI). Для его обнаружения часто применяют различные органические реагенты (ОР), при этом в растворе образуются комплексные соединения (КС), которые используются в виде аналитических форм как источники аналитического сигнала. В работах [7–10] изучено влияние суммы неорганических ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ,

Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-}), присутствующих в водах различных категорий, на массообменные процессы извлечения хрома(VI) в виде его комплексного соединения с редокс-реагентом 1,5-дифенилкарбазидом (ДФК), используемого в качестве аналитической формы хрома(VI) –дифенилкарбазоната хрома(III) (ДФКАТ-Cr(III)). С учётом заряда последнего, носителями указанной формы могут служить органополимерные иониты – сильнокислотный катионообменник КУ-2-8 и слабокислотный катионообменник КБ-4п-2.

С учётом выше изложенного настоящая работа посвящена проведению сравнительной оценки динамических и кинетических параметров массопереноса в гетерогенных системах (ГС): **I** – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – катионообменник КБ-4п-2», **I'** – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – катионообменник КУ-2-8», **II** – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – катионообменник КБ-4п-2 + модельный раствор поверхностных вод (МР_{ПВ})», **II'** – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – катионообменник КУ-2-8 + МР_{ПВ}», **III** – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – катионообменник КБ-4п-2 + модельный раствор сточных вод (МР_{СВ})», **III'** – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – катионообменник КУ-2-8 + МР_{СВ}».

Экспериментальная часть

Водные растворы комплексов ДФКАТ-Cr(III) готовили согласно методике приведенной в [11], с начальной концентрацией ($C_{\text{нач}}$) хрома(VI) 0,1 мкг/мл для МР_{ПВ} и 5,0 мкг/мл для МР_{СВ}. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически на КФК-2 при $\lambda = 540$ нм в кюветах с толщиной оптического слоя $l = 5$ см.

Изучение динамики сорбции проводили в сорбционной колонке (СК) с внутренним диаметром 10 мм, содержащей катиониты КУ-2-8 (Н-форма) и КБ-4п-2 (Na-форма) массой $m_c = 0,5$ г, с диаметром зёрен (d_3) фракцией $0,43 \div 0,50$ мм, полученной ситовым отбором. Через слой сорбента пропускали растворы комплекса ДФКАТ-Cr(III) с объёмной скоростью $V_{\text{об}} = 6,0$ мл/мин, регистрируя остаточную концентрацию ($C_{\text{ост}}$) на выходе из СК фотометрическим методом.

По полученным данным рассчитаны ряд количественных характеристик с использованием следующих формул:

– количество сорбированного комплекса ДФКАТ-Cr(III) в фазе сорбента

$$Q = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{m_c} \cdot V_{\text{р-ра}};$$

– время продолжительности сорбции $\tau_{\text{конт}} = \frac{V_{\text{р-ра}}}{V_{\text{об}}}$, где $V_{\text{р-ра}}$ – объём раствора, прошедшего через СК, мл.

Результаты и их обсуждения

Известно [1, 2], что построение динамических кривых сорбции позволяет оценить не только рабочие характеристики сорбентов, но и получить информацию о специфике образования адсорбционных слоёв на их поверхности. С этой целью

получены выходные кривые сорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III) на ионитах КБ-4п-2 и КУ-2-8 в динамическом режиме (рис. 1).

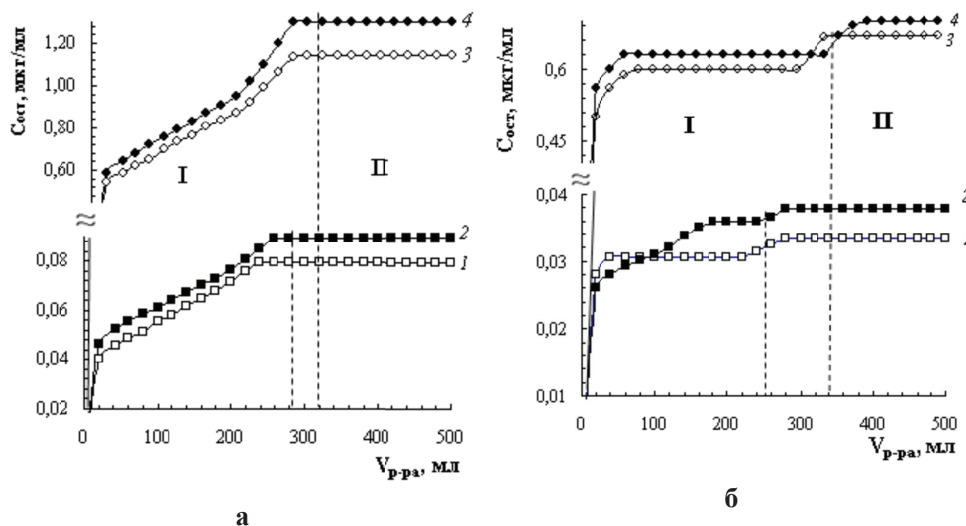


Рис. 1. Выходные кривые сорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III):
 а – катионит КБ-4п-2; б – катионит КУ-2-8 (кривые 1, 3 – системы I, I';
 кривые 2 – системы II, II'; кривые 4 – системы III, III').

Сравнительный анализ выходных кривых позволяет утверждать об их идентичной форме в исследуемых системах, а также наличии двух *участков I и II*, характеризующих этапы формирования адсорбционных слоёв КС на ионитах. *Участок I* соответствует образованию первичного монослоя на поверхности сорбентов реализующегося за счёт электростатического притяжения положительно заряженного комплекса ДФКАТ-Cr(III) отрицательно заряженной поверхностью катионообменников, в результате этого поверхность катионитов дополнительно гидрофобизируется. При дальнейшем пропускании раствора сорбата через слой сорбента возможен процесс переориентации молекул КС относительно поверхности сорбентов и формирование более плотного адсорбционного слоя. Последнее подтверждается неизменными значениями $C_{ост}$ при постоянной $V_{об}$ (рис. 1, *участки II*).

Необходимо отметить, что присутствие суммы неорганических ионов в ГС значительно изменяет форму выходных кривых на *участках I*. Этот факт можно объяснить наличием конкурентной сорбции в исследуемых ГС. Для выявления индивидуальных особенностей сорбции комплекса ДФКАТ-Cr(III) на КБ-4п-2 и КУ-2-8 проведена обработка выходных кривых в координатах $Q = f(t_{конт})$ (рис. 2).

На кривых 1 и 2 (рис. 2 а) можно выделить три участка, которые позволяют утверждать о реализации в системе трёх стадий формирования адсорбционного слоя на поверхности КБ-4п-2. *Участок I* (рис. 2 а) отвечает за начало образования монослоя за счёт планарной ориентации комплексных ионов на поверхности ионита, что сопровождается конкурентной сорбцией фоновых электролитов по отношению к КС.

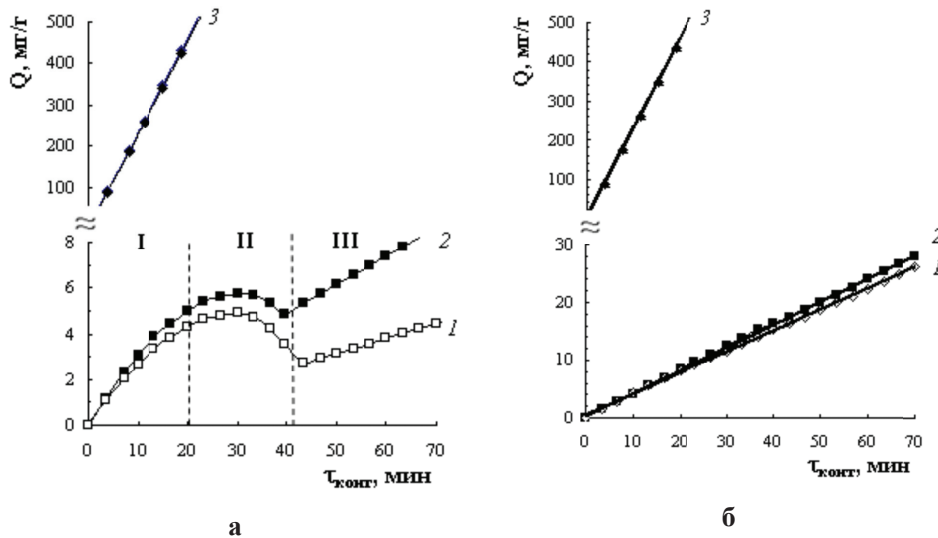


Рис. 2. Зависимость количества сорбированного комплекса ДФКАТ-Сг(III) от времени сорбции: а – катионит КБ-4п-2; б – катионит КВ-2-8 (кривые 1, 3 – системы I, I'; кривые 2 – системы II, II').

В процессе пропускания всё больших объёмов сорбата, содержащего ионы ПВ или СВ в растворе КС, в первую очередь сорбируются двух- и трёхзарядные катионы, содержащиеся в данных категориях воды, а затем более объёмные ионы КС. Необходимо отметить, что неорганические ионы достигают поверхности сорбента за более короткий промежуток времени, чем ионы КС, что объясняется невысокой скоростью диффузии последних в растворе. В результате этого уменьшается число свободных адсорбционных центров на поверхности ионита, способных адсорбировать КС. В свою очередь, во время индукционного периода, установление динамического равновесия происходит в результате постепенного вытеснения неорганических ионов с поверхности ионообменника в глубь раствора (рис. 2 а, *участок II*). Последние обнаруживали в отдельных порциях раствора (объёмом по 20 мл), вытекающего из сорбционной колонки, путём проведения соответствующих качественных реакций. Установлено, что в первых порциях ($V_{p-ра} = 20$ мл) исследуемых МР_{ПВ} и МР_{СВ}, которые прошли через слой катионита, не содержалось соответствующих неорганических ионов. Однако в следующих порциях ($V_{p-ра} = 40$ мл) обнаружены: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} (для МР_{ПВ}) и Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (для МР_{СВ}), в порциях раствора объёмом 60 мл: Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , HPO_4^{2-} , MoO_4^{2-} (для МР_{ПВ}), а в порциях раствора объёмом 100 мл: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} (для МР_{ПВ}) и Cr^{3+} , Fe^{3+} (для МР_{СВ}).

Последняя стадия концентрирования (рис. 2а, *участок III*) подтверждает формирование плотного адсорбционного слоя на поверхности ионита. Последнее утверждение хорошо согласуется с рассчитанными численными значениями коэффициента скорости процесса сорбции (B) (табл.), полученными путём обработки прямолинейных *участков I и III* (рис. 2 а, кривые 1 и 2), а также линейных

зависимостей в целом для систем I', II', III' (рис. 2 б, кривые 1–3) и системы III (рис. 2 а, кривая 3).

Необходимо отметить, что все приведенные рассуждения о процессах формирования адсорбционного слоя, происходящих в ГС I и II, справедливы и для остальных исследуемых ГС.

Таблица

Численные значения коэффициента B для исследуемых ГС

B, мг/(г·мин)	ГС – ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8		
	Система I'	Система II'	Система III'
	0,37	0,39	25,7
	ГС – ДФКАТ-Сг(III) – КБ-4п-2		
	Система I	Система II	Система III
	Участок I (рис. 2 а, кривая 1)		
	0,19	0,23	
	Участок III (рис. 2 а, кривая 2)		
	0,06	0,12	21,5

Как видно из таблицы меньшие численные значения коэффициента B для систем I, II и III по сравнению с системами I', II' и III' можно объяснить влиянием структуры матрицы сорбентов. Так, в отличие от катионита КУ-2-8, где отрицательные заряды локализованы по сульфогруппам, на поверхности КБ-4п-2 отсутствуют локальные заряды, т. е. отрицательный заряд матрицы сорбента распределен по всей его поверхности за счёт Н-связей между слабокислотными СООН-группами. Кроме того, как указывалось ранее, в начале процесса формирования адсорбционного слоя, молекулы КС сорбируются планарно, вследствие чего они частично блокируют активные центры на поверхности сорбента, а также способствуют флуктуации заряда матрицы сорбента по его поверхности. При дальнейшей реализации процесса происходит переориентация молекул адсорбата, закрепленных на поверхности ионита, что сопровождается разблокированием активных центров поверхности сорбента. В дальнейшем сорбционный процесс может сопровождаться перераспределением КС на поверхности уже сформированного первичного монослоя сорбата, о чем свидетельствует довольно быстрое достижение динамического равновесия в системе. Для системы «ДФКАТ-Сг(III) – КУ-2-8» все описанные процессы проходят достаточно быстро, что объясняется, как было отмечено выше, наличием локальных адсорбционных центров на поверхности сорбента КУ-2-8.

Таким образом, при извлечении в динамическом режиме комплекса ДФКАТ-Сг(III) в присутствии суммы неорганических ионов, моделирующих растворы ПВ и СВ, используя катионообменники КБ-4п-2 и КУ-2-8 в качестве сорбентов, получены кинетические и динамические выходные кривые сорбции, позволяющие выявить особенности формирования адсорбционных слоёв на катионитах. Установлено что количественный и качественный состав вод, а также структурные особенности катионообменников оказывают существенное влияние на динамические и кинетические факторы процесса сорбции целевого компонента.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Коган В. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
2. Веницианов Е. В. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии / Е. В. Веницианов, И. Б. Ковалев, Г. И. Цизин // В сб.: Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – Воронеж.: Воронежск. гос. университет. – № 23. – 1998. – С. 24.
3. Синявский В. Г. Селективные иониты. – Киев: Техника, 1967. – 166 с.
4. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.
5. Адсорбция органических веществ из воды / [Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.]. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
6. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
7. Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., Щербакова Т. М. Вивчення кінетики сорбції комплексу дифенілкарбазонату хрому (III) на катіоніті КУ-2-8 // Вісник ОНУ. Серія Хімія. – 2002. – Т.6. – Вип.7-8. – С.73-78.
8. Чеботарєв А. Н., Гузенко Е. М., Постыка А. И. и др. Сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплекса с 1,5-дифенилкарбазидом сорбентом КБ-4п-2 в динамическом режиме // Міжнар. науково-практ. конф. «Екологічні проблеми Чорного моря». Збірник докладів та статей. – Одеса. – 27-28 жовтня, 2011. – С. 220-223.
9. Чеботарєв А. Н., Гузенко Е. М. Влияние солевых ионов природных и сточных вод на реакции взаимодействия и сорбционное извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоазином // Вестник ОНУ. Сер. Химия – 2010. – Т. 15. – Вып. 12-13. – С. 80-85.
10. Чеботарєв А. Н., Гузенко Е. М. Влияние макросостава природных и сточных вод на извлечение хрома(VI) в виде его комплексов с редокс-реагентами в динамическом режиме // Вопросы химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 114-118.
11. Методы спектрофотометри в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.

Стаття надійшла до редакції 12.02.12

О. М. Гузенко

Одесський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

ОСОБЛИВОСТІ ДИНАМІКИ СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСУ 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗОНАТУ ХРОМУ(III) КАТІОНІТАМИ КУ-2-8 І КБ-4П-2 З ВОД РІЗНИХ КАТЕГОРІЙ

Резюме

За допомогою динамічних і кінетичних кривих, що враховують зміну кількості вилученого комплексу 1,5-дифенілкарбазонату хрому(III), а також коефіцієнту швидкості процесу сорбції встановлені особливості механізму формування адсорбційних шарів на поверхні іонообмінників КУ-2-8 і КБ-4п-2 у присутності суми неорганічних іонів, характерних для природних і стічних вод.

Ключові слова: хром(VI), 1,5-дифенілкарбазид, сорбція, кінетика.

H. M. Guzenko

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine, e-mail: guzenkodom@yandex.ua

**THE DYNAMICS SORPTION FEATURES OF A COMPLEX
1,5- DIPHENILCARBAZONATE CHROMIUM(III) BY USING
ION-EXCHANGE RESINS CU-2-8 AND CB-4P-2 FROM
DIFFERENT CATEGORIES OF WATER**

Summary

The formation mechanism features of adsorption layers are established on a surface ion-exchange resins CU-2-8 and CB-4p-2 in the presence of the inorganic ions amount, that are typical for natural and sewage water by using the dynamic and kinetic graphs considering change of complex 1,5-diphenylcarbazonate of chromium(III) quantity, and also factor of sorption process speed.

Keywords: chromium (VI), 1,5-diphenylcarbazid, sorption, kinetics.