

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА РАВНОВЕСНУЮ СОРБЦИЮ ИОНОВ РЯДА МЕТАЛЛОВ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ****Р.М.Алосманов, А.А.Азизов, Н.Ф.Ахмедова***Бакинский государственный университет*

*Исследовано влияние рН среды на степень сорбции ионов меди (II), цинка(II), кобальта(II) и никеля(II) фосфорсодержащим сорбентом на основе полибутадиена. Установлено, что применение данного сорбента реализует возможность группового извлечения некоторых ионов тяжелых металлов из водных сред с различной кислотностью.*

Ионы тяжёлых металлов, обладающие специфическими токсичными свойствами, являются устойчивыми загрязнителями с кумулятивным действием [1]. Многие из тяжёлых металлов в водных растворах образуют синергетические смеси, токсичные свойства которых превышают аналогичные свойства отдельных компонентов. Ужесточение требований к качеству питьевой воды и допустимым концентрациям загрязнений в сточных водах, сбрасываемых в водоемы, заставляет вести поиск эффективных способов удаления тяжёлых металлов из природных и сточных вод. К методам, успешно применяемым для решения этой проблемы, можно отнести сорбционный метод с использованием полимерных [2] и, в том числе, фосфорсодержащих [3,4] сорбентов.

Фосфорсодержащие полимерные сорбенты относятся к слабокислотным [3], поэтому величина сорбционной емкости сорбента во многом определяется кислотностью водной фазы. В настоящее время в литературных источниках [3,4] представлена подробная информация о влиянии этого фактора для различных фосфорсодержащих сорбентов промышленного масштаба и синтезированных в лабораторных условиях. Принимая во внимание тот факт, что указанное влияние определяется, в основном типом сорбента, исследование соответствующей зависимости для каждого нового сорбента считается необходимым.

Целью представленной работы является исследование влияния рН водных растворов электролитов на закономерность сорбции ионов Cu(II), Zn(II), Co(II) и Ni(II)

фосфорсодержащим полимерным сорбентом на основе полибутадиена (ПБ). Методика синтеза сорбента подробно описана в работе [5]. Сущность её заключается в окислительном хлорфосфорилировании ПБ под действием  $PCl_3$  в присутствии кислоты и дальнейшем гидролизе полученного модификата. Исследование методом ИК-спектроскопии химического строения сорбента подтвердило присутствие в его составе  $\sim P(O)(OH)_2$  и  $\sim OP(O)(OH)_2$  функциональных групп [6]. Результаты, полученные при анализе кислотно-основных свойств сорбента методом потенциометрического титрования ( $pK_1=4.46$ ;  $pK_2=8.64$ ), приведены в работе [7].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Растворы металлов готовили растворением навесок соответствующих солей ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ;  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) в дистиллированной воде. Необходимую кислотность раствора ( $pH=3 \div 9$ ) создавали с помощью ацетатно-аммиачных буферов. Для получения рН 1 и 2 использовали 0.1 н раствор HCl. Компоненты буферных растворов (HCl,  $CH_3COOH$ ,  $NH_3$ ) имели классификацию "ч.д.а." или "х.ч.". Значения рН контролировали с помощью рН-метра «Mettler Toledo».

Сорбцию ионов металлов изучали в статическом режиме. Серию навесок сорбента массой 0.05 г помещали в пробирки и заливали растворами соответствующих электролитов с концентрацией 1 ммоль/дм<sup>3</sup> объемом 0.015 дм<sup>3</sup> с заданными значениями

pH и выдерживали до установления в системе равновесия при 293 К. Время достижения равновесия было определено предварительно и составило ~ 240 минут. По истечении времени растворы фильтровали. В фильтрате определяли содержание ионов металлов и рассчитывали степень сорбции (R, %) по уравнению (1).

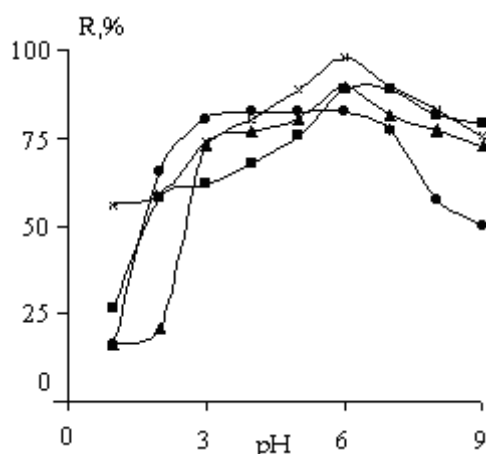
$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100 \quad (1),$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация ионов металлов в растворе соответственно, ммоль/дм<sup>3</sup>.

Определение ионов металлов проводили спектрофотометрическим методом с использованием аналитических реагентов [8].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимость сорбции ионов металлов от pH раствора приведена на рисунке.



Влияние pH раствора на эффективность сорбции: ■ – Cu(II); ● – Zn(II); ▲ – Co(II); × – Ni(II)

Как видно из рисунка, для исследуемых ионов металлов зависимости степени сорбции от pH раствора имеют схожий вид и имеют экстремальный характер. Относительно малая степень сорбции ионов металлов в более кислой области ( $pH \leq 2$ ) вызвана, по-видимому, тем, что в этой области pH сорбент находится в протонированном состоянии и имеет низкую степень набухания. При этом сорбция протекает, в основном в результате координационного взаимодействия ионов с  $-P=O$  группами.

Однако эти группы также являются активными центрами для протонов за счет образования водородных связей  $-P=O \cdots H^+$ , что в свою очередь приводит к вытеснению ионов металлов из фазы сорбента. В этом интервале кислотности водных растворов металлы находятся в форме аквакомплексов  $[Me(H_2O)_n]^{2+}$  [9].

С уменьшением кислотности раствора в интервале  $pH=2 \div 9$  сорбция ионов постепенно увеличивается, достигает максимума и затем уменьшается. Было установлено, что оптимальный интервал pH сорбции для ионов следующий:  $pH_{opt}^{Cu^{2+}} = 6 - 7$ ;

$pH_{opt}^{Zn^{2+}} = 4 - 6$ ;  $pH_{opt}^{Co^{2+}} = 6$ ;  $pH_{opt}^{Ni^{2+}} = 6$ . В этой области происходит постепенная ионизация функциональных групп сорбента и частичное преобразование существующих аквакомплексов в гидроксокомплексы  $[Me(OH)(H_2O)_{n-1}]^+$  [9]. Но с учетом того, что создание  $pH \geq 3$  среды осуществлялось за счёт ацетатно-аммиачного буфера, в этой области возможно образование как аммиачных, так и ацетатных комплексов разного состава, структуры и устойчивости. Анализ литературных данных показывает, что значения констант устойчивости аммиачных комплексов значительно превосходят константы устойчивости ацетатных, что позволяет пренебречь образованием их в исследуемых растворах [8]. Таким образом, при значении  $pH \geq 3$  ионы металлов в растворе будут присутствовать в виде аква-, гидроксо- и аммиачных комплексов  $(Me(NH_3)_p)^{2+}$ , где  $p \geq 1$ .

Соотношение этих комплексов отличается для различных значений pH среды. Оптимальные значения сорбции ионов металлов достигаются при pH, соответствующем тому состоянию ионов металлов, когда в растворе доминируют аммиачные комплексы в виде моноаммиаката  $(Me(NH_3)^{2+})$ . При повышении значения pH их доля в растворе уменьшается. Это можно считать причиной уменьшения сорбции в слабощелочных растворах.

В результате проведенных исследований установлен также сорбционный ряд ионов металлов (таблица), который имеет разную последовательность для различных значений pH среды.

Сорбционный ряд ионов металлов в зависимости от рН среды

рН	1	2	3-4	5	6	7-8	9
Сорбционный ряд	Ni>Cu>Zn≈Co	Zn>Ni>Cu>Co	Zn>Ni>Co>Cu	Ni>Zn>Co>Cu	Ni>Co>Cu>Zn	Ni>Cu>Co>Zn	Cu > Ni>Co> Zn

Таким образом, применение фосфорсодержащего сорбента позволяет осуществить групповое извлечение ионов Cu(II), Zn(II), Co(II) и Ni(II) из водных сред с различной кислотностью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эльпинер Л.И. // Мелиорация и водное хозяйство. 1994. №2. С. 12.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.:Химия. 1982.168 с.
3. Копылова В.Д., Меквабишвили Т.В., Гефтер Е.Л. Фосфорсодержащие иониты. Воронеж. изд. ВГУ. 1992. 192 с.
4. Аловитдинов А.Б. Синтез, исследование свойств и применение фосфорорганических ионообменников. Ташкент. Изд. ФАН. 1982. 80 с.
5. Азизов А.А., Алосманов Р.М., Меликова А.Я., Магеррамов А.М// Известия Вузов, «Химия и химическая технология». 2003. Т.46. Вып.6. С. 25.
6. Alosmanov R.M., Məlikova A.Y. A.Ə.Əzizov və b. //AMEA-нын мярузяляри Т..LXII. 2006. № 3. S. 95.
7. Алосманов Р.М. Мамедов Г.Г. Азизов А.А. и др. // Известия вузов «Химия и химическая технология». 2008. Т.51. №2.С. 121.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. С. 447.
9. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. / Под ред. Томм Н.С. Л.: Химия. 1977. 116с.

**ТЯРКИБИНДЯ ФОСФОР ОЛАН ПОЛИМЕР СОРБЕНТЛЯ БИР СЫРА МЕТАЛ ИОНЛАРЫНЫН ТАРАЗЛЫГ СОРБСИЙАСЫНА МЦЩИТИН ТУРШУЛУБУНУН ТЯСИРИ**

*Р.М.Алосманов, А.Я.Язизов, Н.Ф.Яцмядова*

*Полибутадиен ясасында синтез олунмуш, тяркибиндя фосфор олан полимер сорбентля мис (II), синк (II), кобалт (II) вя никел (II) ионларынын сорбсийа дярягясиня мцщитин пЩ-нын тясири тядгиг олунмушдур. Мцяййян олунмушдур ки, сорбент бязи аьыр металларын мцхтялиф туршулулу сулардан груп шяклиндя кянарлашдырылмасы ццн тятбиг олуна биляр.*

**EFFECT OF MEDIUM ACIDITY ON EQUILIBRIUM SORPTION OF SOME METALS IONS BY PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERIC SORBENT**

*R.M.Alosmanov, A.A.Azizov, N.F.Akhmedova*

*Effect of pH medium on the sorption degree of Cu(II), Zn(II), Co(II) u Ni(II) ions by phosphorus-containing sorbent on the basis of polybutadiene is analysed. It has been established that the use of this sorbent allows to implement grouped extraction of some heavy metals ions from water mediums with different acidity.*