

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ
И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АМФОТЕРНЫХ ИОНИТОВ*Абдудалипова Нелля Мударисовна**канд. техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Навоий 32
E-mail: nellya85@list.ru**Туробжонов Садриддин Махаммадинович**доктор техн. наук, профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Навоий 32
E-mail: tur_sad@mail.ru*STUDY OF ACID-BASE BALANCE AND SORPTION PROPERTIES
OF NEW AMPHOTERIC ION-EXCHANGERS*Nellya Abdutalipova**candidate of Technical Sciences, Tashkent chemical technological Institute,
100011, Uzbekistan, Tashkent, A. Navoiy Street, 32
E-mail: nellya85@list.ru**Sadriddin Turobjonov**doctor of Technical Sciences, professor, Tashkent chemical technological Institute,
100011, Uzbekistan, Tashkent, A. Navoiy Street, 32
E-mail: tur_sad@mail.ru*

АННОТАЦИЯ

Получены новые амфотерные ионообменные полимеры путем поликонденсации стирола, фурфурола и полиэтиленполиамин с последующим сульфированием или фосфорилированием. Также получен амфолит на основе фурфурола и кубовых остатков производства нитрила акриловой кислоты (НАК).

В статье приведены данные по исследованию кислотно-основного равновесия новых амфотерных ионитов, содержащих аминокарбоксильные (АНКБФ), аминосульфатные (АНФС) и аминофосфорные (АНФФ) ионные группы. С использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха найдены кажущиеся константы диссоциации ионогенных групп амфолитов. Значения рК карбоксильных и первичных аминных групп амфолита АНКБФ соответственно равны 4,0 и 8,0. Для АНФФ первая ступень диссоциации находится в среднекислотной области (рК=4,9), а вторая – в слабокислотной области (рК=6,1). Значения рК аминных групп амфолита АНФФ составляют 6,9 и 7,9. Значение рК сульфогрупп амфолита АНФС составляет 3,44; значения рК в ОН-форме равны 8,2 и 9,1, которые соответствуют различным аминным группам.

Найдены оптимальные и предельные условия определения обменной емкости ионитов по кривым потенциометрического титрования.

Получены конкретные численные параметры уравнений для расчета равновесий в системах с несколькими практически важными ионообменными материалами.

ABSTRACT

New amphoteric ion-exchange polymers are obtained by polycondensation of styrol, furfural and polyethylenepolyamine followed by sulfonation or phosphorylation. Also, ampholyte is derived based on furfural and still bottoms of acrylonitrile production.

The article presents data on the study of acid-base balance of new amphoteric ion-exchangers containing aminocarboxylic, aminosulphated and aminophosphoric ionic groups. Using Henderson-Gasselbah's equation, spurious dissociation constants of ampholytes ionic groups are found. pK values of carboxyl and primary amine groups of aminocarboxylic ampholyte respectively equal 4,0 and 8,0. For aminophosphoric ones the first dissociation stage is in the average acidic region (pK = 4,9), and the second - in the weakly acidic region (pK = 6,1). pK values of amine groups of aminophosphoric ampholyte are 6,9 and 7,9. The pK value of sulphonic-acid groups of aminosulphated ampholyte is 3,44; pK values in OH-form equal to 8,2 and 9,1, which correspond to different aminogen groups.

Optimal and limiting conditions of determining the exchange capacity of ion-exchangers are found according to the potentiometric titration curves.

Specific numerical parameters of equations are obtained to calculate equilibria in systems with several practically important ion-exchange materials.

Ключевые слова: кислотно-основное равновесие ионитов, кажущиеся константы диссоциации, уравнение Гендерсона-Гассельбаха, фурфурол, кубовые остатки производства НАК.

Keywords: acid-base balance of ion exchangers, the apparent dissociation constant, Henderson-Gasselbah equation, furfural, bottoms of acrylonitrile.

I. Введение

Описание кислотно-основного равновесия и способности полимерных электролитов к диссоциации весьма интересно как с теоретической, так и с практической точек зрения. Процесс диссоциации активирует исходное нейтральное соединение с образованием двух и более заряженных гидратированных или сольватированных ионов. Диссоциативные равновесия определяют важнейшие свойства водной фазы и активность компонентов в различных полиэлектролитах: солях, кислотах, основаниях и комплексах. Для ионитов диссоциативные процессы определяют способность ионогенных групп к различным реакциям ионного обмена и комплексообразования в твердой фазе [3, с.623].

Информация о зависимости состава равновесных фаз от условий равновесия (рН, концентрации электролита, степени нейтрализации ионита) является ключевой для понимания и управления процессами ионного обмена и, в частности, нейтрализации ионитов.

В работе описывается общий подход к решению таких задач и иллюстрируется на практически важных примерах.

Проведены обширные исследования по синтезу и изысканию путей рационального применения новых амфолитов, в частности аминокарбоксильных, аминокислотных и аминсульфатных.

II. Методика эксперимента

Исследования по изучению кислотно-основных свойств амфолитов проводили на рН-метре рН-410. Методика эксперимента заключалась в следующем: одинаковые навески амфолита (при соотношении Т:Ж 1:100) в Н-форме заливались 0.1 N раствором NaCl уменьшающимися порциями и 0.1 N раствором NaOH увеличивающимися порциями, а в ОН-форме заливались 0.1 N раствором NaCl уменьшающимися порциями и 0.1 N раствором HCl увеличивающимися порциями так, что суммарный объём в каждой колбе оставался постоянным. Растворы с навесками оставляли на 7 суток. По полученным данным рН равновесного раствора строили кривые потенциометрического титрования в координатах: «зависимость рН от количества добавленной щёлочи/кислоты в мл» [2, с. 21,22].

По экспериментальным данным рН равновесного раствора и рассчитанным значениям соответствующих им α строят график зависимости

$pH = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$. Из этого графика определяют pK для $\alpha=0,5$ и n в уравнении Гендерсона-Гассельбаха для полиэлектролитов (линейных и трехмерных) [4, с. 110; 1, с. 28-30]:

$$\overline{pK} = pH \pm n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

где \overline{pK} – кажущиеся константы диссоциации активных групп,

α – степень диссоциации активных групп,

n – определяется как тангенс угла наклона прямой.

III. Результаты и их обсуждение

Метод потенциометрического титрования ионитов позволяет определять не только общее содержание функциональных групп, но и содержание отдельных типов ионогенных групп ионита.

Следует подчеркнуть, что из-за полимерной природы комплексируемых рК его функциональных групп в процессе титрования изменяется. С увеличением степени нейтрализации увеличивается плотность заряда по цепи полимера, что затрудняет нейтрализацию оставшихся групп. Это обуславливает уменьшение кислотности функциональных групп катионитов и основности функциональных групп анионитов с увеличением степени их нейтрализации [4, с.110].

На рис.1 представлены результаты потенциометрического титрования амфолита АНФС (Н-форма) 0,1 N раствором NaOH. Амфолит АНФС содержит в своем составе связанные сульфогруппы ($-SO_3H$), которые в водном растворе диссоциируют в одну ступень. Как видно из координат Гендерсона-Гассельбаха (рис.1, б), значение рК сульфогрупп амфолита АНФС составляет 3,44, что отличается от ожидаемых значений с расчетом на низкомолекулярные формы. Изменение значения рК, объясняется, по-видимому, стерическим фактором и эффектом соседнего звена [1, с.81].

На рис.2 приведены результаты потенциометрического титрования амфолита АНФС (ОН-форма) 0,1 N раствором HCl для количественного определения аминных групп. Как видно из рис. 2б, значения рК равны 8,2 и 9,1, которые соответствуют различным аминным группам.

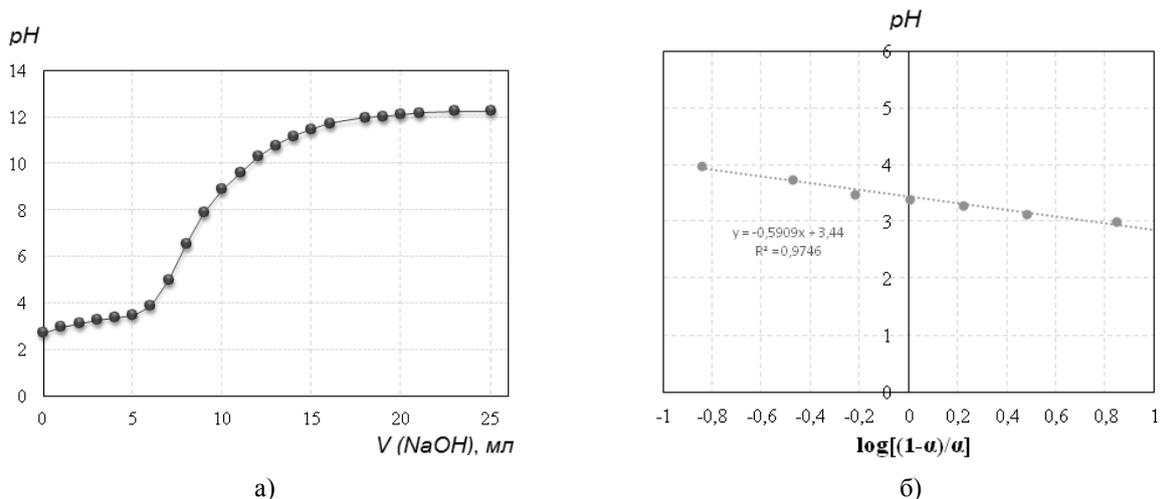


Рисунок 1. Кривая титрования амфолита АНФС (Н-форма) 0,1 Н раствором NaOH

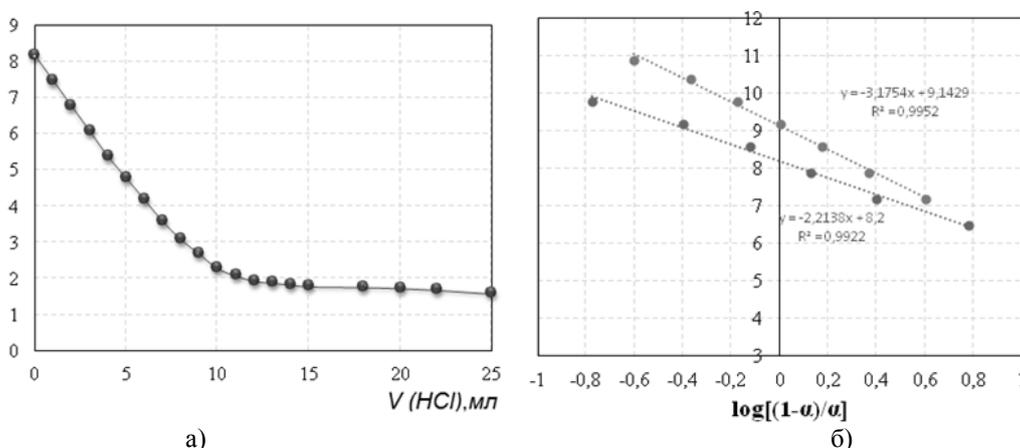


Рисунок 2. Кривая титрования амфолита АНФС (ОН-форма) 0,1 Н раствором HCl

Потенциометрическое титрование показывает, что амфолит АНФФ в Н-форме содержит фосфорно-кислые группы (рис. 3). Наличие двух прямых линий в координатах зависимости $pH = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ свидетельствует о том, что кислотные функциональные

группы диссоциируют по двум ступеням (рис. 3, б). Первая ступень находится в среднекислотной области ($pK=4,9$), вторая – слабокислотной области ($pK=6,1$).

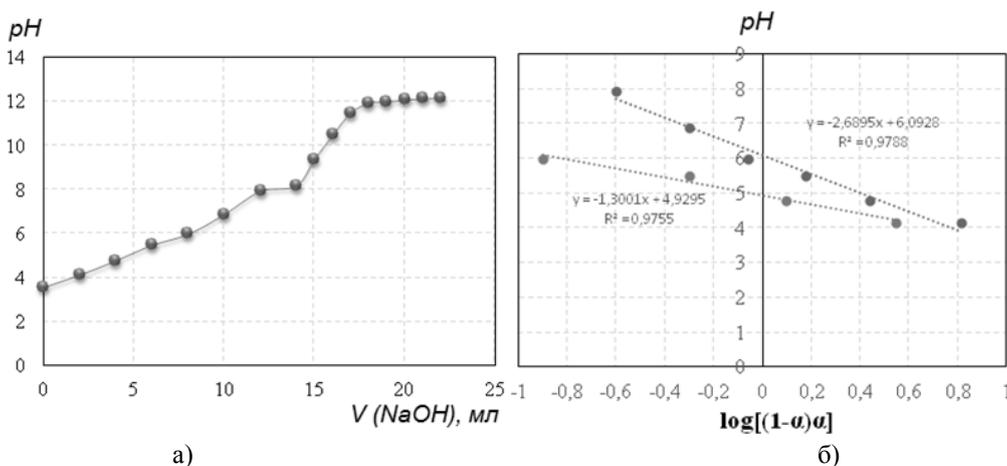


Рисунок 3. Кривая титрования амфолита АНФФ (Н-форма) 0,1 Н раствором NaOH

Значения pK аминных остатков амфолита АНФФ в Na-форме составляют 6,9 и 7,9 (рис. 4, б), которые

соответствуют, по-видимому, вторичным и третичным аминным группам.

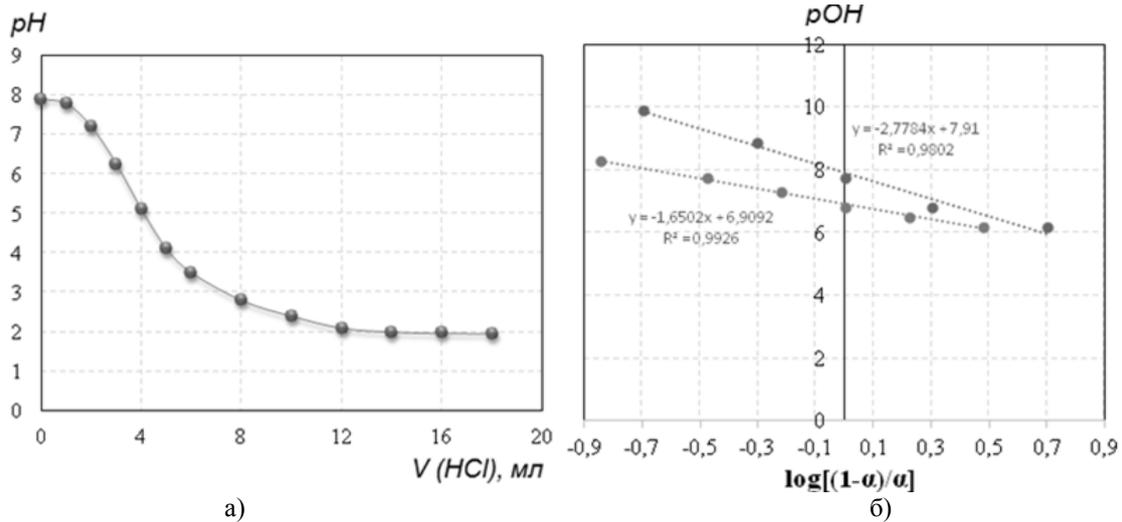


Рисунок 4. Кривая титрования амфолита АНФФ (ОН-форма) 0,1 Н раствором НСl

На рис. 5-6 представлены кривые потенциметрического титрования аминокарбоксильного амфолита АНКБФ в Н- и ОН- (Na) формах. Кривые потенциметрического титрования соответствуют буферным слабокислотным катионитам и низкоосновным анионитам. Значения рК карбоксильных и первичных аминных групп соответственно равны 4,0 (рис. 4, б) и 8,0 (рис. 5, б).

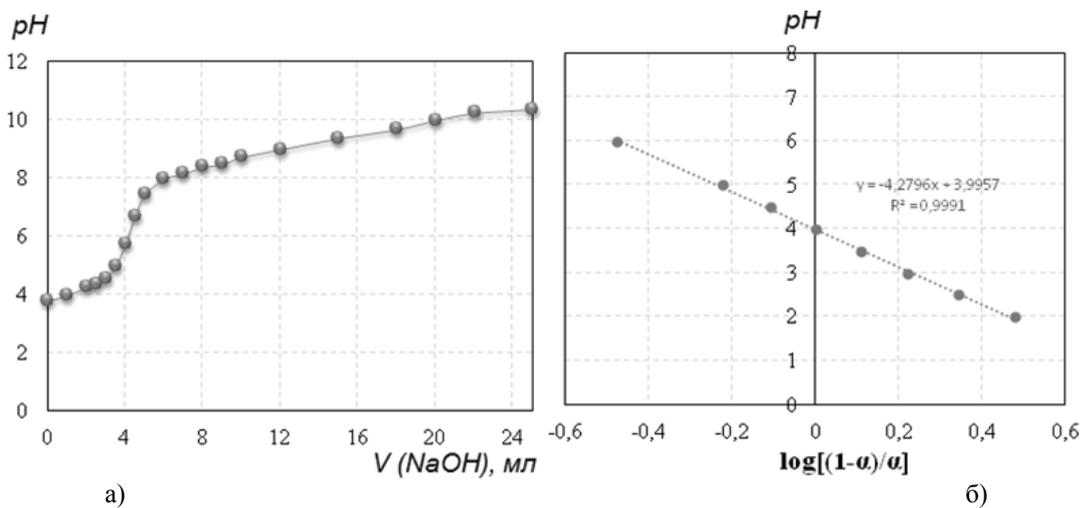


Рисунок 5. Кривая титрования амфолита АНКБФ (Н-форма) 0,1 Н раствором NaOH

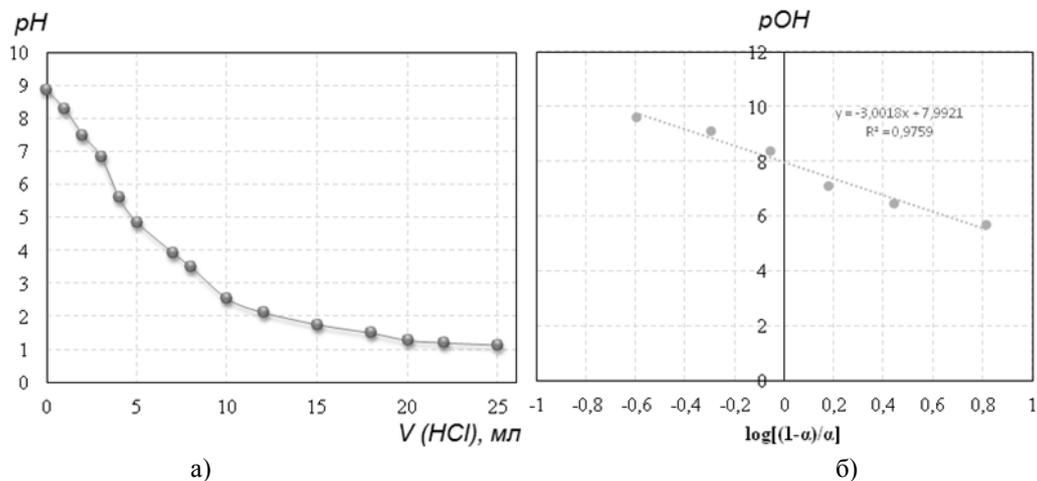


Рисунок 6. Кривая титрования амфолита АНКБФ (ОН-форма) 0,1 Н раствором НСl

Таким образом, по данным потенциометрического титрования определены константы диссоциации функциональных групп аминокарбоксильного, аминифосфорного и аминосульфатного амфолитов.

Установлено, что кислотно-основные свойства полимеров согласуются с литературными данными и могут быть рекомендованы к использованию в определенных областях науки и техники.

Список литературы:

1. Гельферих Ф. Иониты. - М.: ИЛ, 1962. – 490с.
2. Димова Л. М. Неорганические ионообменники. – Иркутск: ИГУ, 2012. – 62 с.
3. Лейкин Ю.А. Модель кислотно-основного равновесия ионитов с учетом ассоциации ионогенных групп. Краткие сообщения / Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. №. 4. – С. 622-632.
4. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). – М.: Химия, 1980. – 336 с.

References:

1. Hellferich F. Ion Exchange. Moscow, IL Publ., 1962, 490 p. (In Russian).
2. Dimova L.M. Inorganic ion exchangers. Irkutsk, IGU Publ., 2012, 62 p. (In Russian).
3. Leykin Iu.A. The model of acid-base balance of ion exchangers taking into account association of ionogenic groups. Short communications Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy [Sorptions and chromatographic processes]. 2010. Vol. 10. №. 4. pp. 622-632. (In Russian).
4. Saldadze K.M., Kopilova-Valova V.D. Chelating resins (complexities). Moscow, Khimiia Publ., 1980, 336 p. (In Russian).