



УДК 544.723

Равновесные и термодинамические характеристики сорбции 2-(4'-сульфобензолазо) хромотроповой кислоты высокоосновным анионитом

Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Магомедов К.Э.

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Дагестан

Поступила в редакцию 29.11.2015 г.

Исследована сорбция 2-(4'-сульфобензолазо) хромотроповой кислоты из водных растворов анионитом АВ-17-8 в статических условиях. Установлена сорбционная модель наиболее адекватно описывающая экспериментальные данные. Найдены коэффициенты соответствующих уравнений моделей. Определены термодинамические потенциалы сорбции.

Ключевые слова: сорбция, анионит, АВ-17-8, SPADNS, термодинамика

Equilibrium and thermodynamic characteristics of sorption 2-(4'-sulfophenylazo)chromotropic acid by highly basic anion exchanger

Zeynalov R.Z., Tataeva S.D., Magomedov K.E.

FSBEI HPE «Dagestan State University», Makhachkala, Dagestan Republic

The article investigates the sorption equilibria azocompound – 2-(4'-sulfophenylazo)chromotropic acid (SPADNS) between the aqueous phase and of the anion exchange resin - AB-17-8 to obtain the equilibrium sorption and thermodynamic parameters of the interaction. Studies were performed in static mode at different pH values, temperatures and concentrations of the initial reactant. Quantitative changes in the system of «aqueous phase – anionite» evaluated by absorbance of aqueous solutions, which was measured spectrophotometrically (at 510 nm) relative to the zero solution. Sorption SPADNS anion exchange resin from the aqueous solutions in the pH range from 1 to 10 was investigated. We found that the degree of adsorption of the azocompound is practically independent of the acidity in the test range. The dependence of the amount of the reagent in phase anion exchanger from its equilibrium concentration at temperatures of 298 K, 308 K, 318 K and 328 K was studied. We constructed the corresponding sorption isotherm. Using the method of least squares, the relevant experimental data sorption models Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich was checked. Calculated corresponding coefficients of equations models. By comparing the coefficients of determination (R^2) shows that, the Langmuir model most adequately describes the experimental data. This suggests that, the adsorption of the modifier on selected centers of anion exchanger to form a monomolecular layer. The capacity of the AB-17-8 according SPADNS increases with temperature: 0.14, 0.15, 0.32, 0.43 mmol/g at 298 K, 308 K, 318 K and 328 K, respectively. For the resulting Langmuir coefficients (K_L) at respective temperatures were calculated enthalpy change (25.6 kJ/mol), entropy (156.6 J/mol·K⁻¹) and isobaric-isothermal potential (21.25 kJ/mol at 298 K). Because ΔH has a positive value, which indicates the endothermic process taking place, the entropy factor performs as the driving force of the sorption process. The studies of sorption SPADNS by ion exchanger, values of sorption capacity of AB-17-8 at different temperatures were obtained, Langmuir-type of sorption isotherms was found, thermodynamic parameters were calculated. It should also be noted, that the AB-17-8 modified SPADNS is interested as a selective sorbent for extracting heavy metal ions from natural and waste waters.

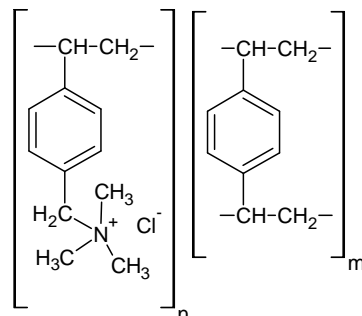
Keywords: sorption, anion exchanger, AB-17-8, SPADNS, thermodynamics

Введение

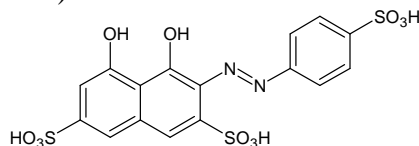
Применение полимерных комплексообразующих сорбентов в аналитической практике, обеспечивает избирательность и эффективность при концентрировании тяжелых металлов из растворов сложного состава. В связи с этим поиск и целенаправленный синтез высокоизбирательных комплексообразующих сорбентов является актуальной задачей. Одним из широко применяемых способов получения материалов с заданными свойствами является метод нековалентного модифицирования путем образования ионных ассоциатов [1, 2]. При выборе носителя и реагента важно, чтобы ассоциация осуществлялась через сильнодиссоциирующие группы, которые не влияют существенным образом на комплексообразующую способность целевых функционально-аналитических групп. Данным критериям в качестве носителя соответствует высокоосновный анионит, а в роли модификатора производные хромотроповой кислоты, в структуре которых имеются сильнокислотные сульфогруппы [3]. Целью данной работы является изучение равновесных и термодинамических параметров сорбции 2-(4'-сульфобензолазо)хромотроповой кислоты (SPADNS) промышленным анионитом АВ-17-8.

Эксперимент

В качестве сорбента использован АВ-17-8 в хлоридной форме. Данный анионит представляет собой полимерное высокомолекулярное соединение с развитой трёхмерной структурой и содержит четвертичные триметиламмониевые группы:



В качестве модификатора использовали 2-(4'-сульфобензолазо)хромотроповой кислоты (SPADNS):



Растворы SPADNS готовили растворением точной навески в дистиллированной воде.

Для создания в исследуемых системах определенной концентрации ионов водорода использовали 0.1 М растворы HCl, NaOH. Растворы 0.1 М NaCl применяли для установления ионной силы раствора.

Для измерения массы веществ применяли аналитические весы ГОСМЕТР «ВЛ-120». Значения pH исследуемых растворов контролировали универсальным иономером pH-150МИ. Перемешивание растворов осуществляли на перемешивающем устройстве LS 220. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре LEKI SS 1207 при длине волны 510 нм.

Для установления оптимального интервала pH сорбции реагента готовили серию растворов, содержащих $1 \text{ см}^3 \cdot 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ реагента и $1 \text{ мл} \cdot 1 \text{ моль/дм}^3$ NaCl, вносили по 0.05 г (точная навеска) сорбента. Устанавливали значения pH от 1 до 10 добавлением HCl и NaOH и доводили объем дистиллированной водой до 50 см^3 . Перемешивали на механическом встряхивателе в течении 4 часов при температуре 20°C . Затем декантировали раствор реагента в кюветы и измеряли значения оптической плотности при 510 нм в кювете толщиной 1 см относительно нулевого раствора.

Для исследования зависимости сорбции реагента от начальной концентрации при разных температурах готовили серию растворов с pH 5.0, содержащих разные объемы $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ реагента и $1 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ моль/дм}^3$ NaCl, доводили общий объем раствора до 50 см^3 и вносили 0.05 г сорбента. Перемешивали в термостатируемой водяной бане в течении 6 часов. Для каждого реагента сорбцию проводили при температурах 25, 35, 45, 55°C . Измеряли оптическую плотность до и после сорбции при 510 нм в кювете толщиной 1 см относительно нулевого раствора. Для каждой температуры было поставлено три параллельных эксперимента, значения которых усреднялись.

Обсуждение результатов

В интервале pH от 1 до 10 степень извлечения SPADNS от кислотности среды практически не зависит и колеблется в пределах 87-89%. Такое поведение модификатора обусловлено наличием сульфогрупп в молекуле реагента, которые в исследуемом диапазоне кислотности, полностью ионизированы, и сорбция принимает ионообменный характер.

Для определения термодинамических параметров сорбции модификатора анионитом АВ-17-8 строили изотермы сорбции при 298, 308, 318, 328 К (рис. 1).

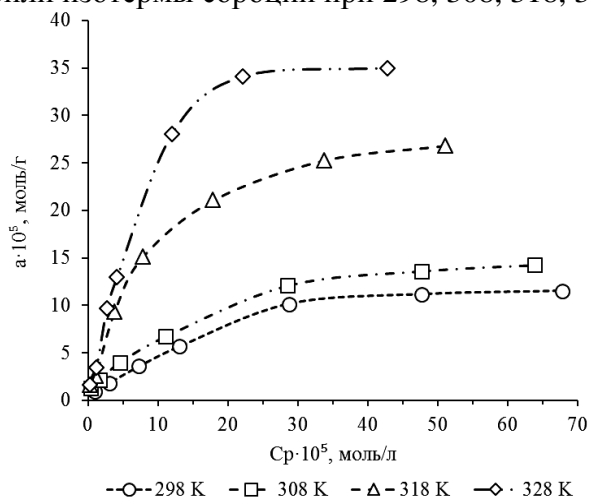


Рис. 1. Изотермы сорбции SPADNS на АВ-17-8 для разных температур

Из данных рис. 1 видно, что на начальных участках изотерм сорбции количество реагента в фазе сорбента прямо пропорционально концентрации реагента в растворе. С ростом температуры угол наклона прямолинейного участка изотермы сорбции возрастает, что указывает на повышение емкости анионита.

Описание равновесия обмена на ионитах является частью общей задачи изучения равновесия ионообменных реакций. Для количественного описания равновесия в системе данные изотерм обрабатывались с использованием уравнений

сорбционных моделей (табл. 1). Где K_L , K_F , K_T , K_{D-R} соответственно сорбционные константы по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича соответственно); a – количество реагента в фазе анионита (моль/г); C_p – равновесная концентрация реагента в растворе (моль/дм³); a_{\max} – максимальная емкость анионита по реагенту при мономолекулярной сорбции (моль/г); n – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая неоднородность поверхности; B – константа связанная с теплотой сорбции (Дж/моль); a_{D-R} – теоретическая емкость сорбента (моль/г); ε – потенциал Поляни; R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К⁻¹); T – абсолютная температура (К) [4-7]. Для нахождения значений констант уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радушкевича, строили графики зависимостей согласно их линейным формам (рис. 2). Адекватность моделей оценивали по коэффициентам детерминации (R^2).

Таблица 1. Уравнения сорбционных моделей

Модель	Нелинейная форма	Линейная форма	
Ленгмюра	$a = \frac{a_{\max} K_L C_p}{1 + K_L C_p}$	$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_{\max} K_L} + \frac{1}{a_{\max}} C_p$	(1)
Фрейндлиха	$a = K_F C_p^{1/n}$	$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p$	(2)
Тёмкина	$a = B \ln K_T + B \ln C_p$	$a = B \ln K_T + B \ln C_p$	(3)
Дубинина-Радушкевича	$a = a_{D-R} e^{-K_{D-R} \varepsilon^2}$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_p} \right)$	$\ln a = \ln a_{D-R} - K_{D-R} \varepsilon^2$	(4)

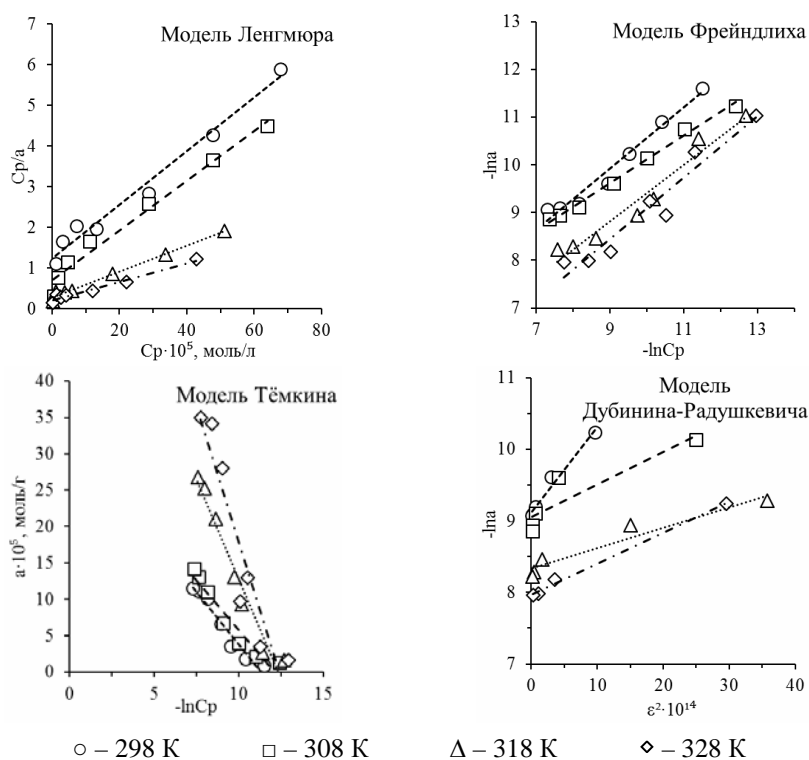


Рис. 2. Линейаризованные изотермы сорбции SPADNS на AB-17-8 при разных температурах

Значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты детерминации представлены в табл. 2. Значения коэффициентов детерминации, приведенные в табл. 2, показывают, что сорбция SPADNS на АВ-17-8 наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра. Это свидетельствует о сорбции SPADNS на отдельных центрах анионита с образованием мономолекулярного слоя. Повышение максимальной сорбционной емкости с ростом температуры можно объяснить увеличением доступности для реагента сорбционных центров.

Таблица 2. Параметры моделей изотерм сорбции SPADNS на АВ-17-8 при разных температурах

Модель	Параметры модели	Т, К			
		298	308	318	328
Ленгмюра	R^2	0.980	0.990	0.990	0.986
	$K_L \cdot 10^{-3}$, л/моль	5.3	6.0	11.4	12.3
	$a_{\max} \cdot 10^4$, моль/г	1.4	1.5	3.2	4.3
Фрейндлиха	R^2	0.970	0.954	0.955	0.836
	$K_F \cdot 10^2$	0.4	1.6	1.7	3.1
	n	1.6	1.7	2.1	2.2
Темкина	R^2	0.946	0.966	0.955	0.902
	$K_T \cdot 10^{-4}$	8.4	8.0	23.2	10.7
	$B \cdot 10^5$	2.9	3.1	5.5	9.9
Дубинина-Радускевича	R^2	0.628	0.892	0.556	0.605
	$K_{D-R} \cdot 10^{16}$	0.4	3.8	0.01	1.5
	$a_{D-R} \cdot 10^5$, моль/г	6.7	9.9	13.6	29.1

Различие в сорбции при разных температурах позволяет рассчитать термодинамические потенциалы сорбции. Так как в условиях эксперимента давление и объем сорбционной системы не менялись, величину ΔG для каждой температуры находили по уравнению:

$$\Delta G_{(T)} = -RT \ln K_{L(T)}$$

где R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·К⁻¹); T – термодинамическая температура (К); $K_{L(T)}$ – сорбционная константа Ленгмюра при соответствующей температуре (дм³/моль) [8].

Значения изменения энтальпии и энтропии сорбции находили по формуле:

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH и ΔS в изученном температурном интервале предполагаются неизменными.

Исходя из значений констант сорбционного равновесия рассчитаны значения энергии Гиббса и построен график зависимости свободной энергии Гиббса от температуры (рис. 3). Рассчитанные значения изменения энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции представлены в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции SPADNS на АВ-17-8

Т, К	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔH , кДж/моль
298	-21.25	156.6	25.6
308	-22.25		
318	-24.68		
328	-25.66		

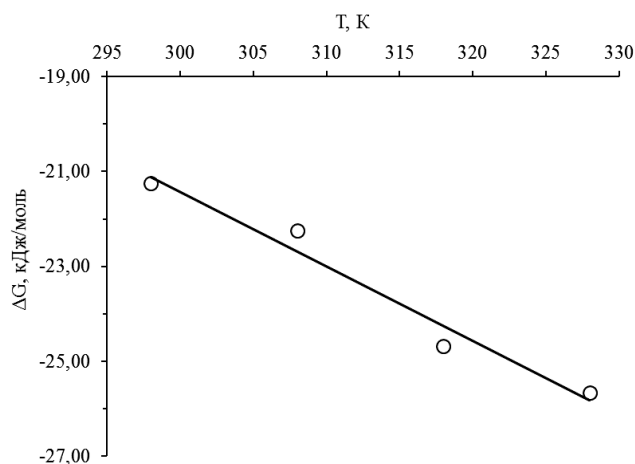


Рис. 3. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса при сорбции SPADNS на АВ-17-8 от температуры

Отрицательные значения ΔG свидетельствуют о самопроизвольном протекании и могут характеризовать адсорбцию как хемосорбцию. Изменение энтальпии имеет положительную величину, что свидетельствует об эндотермичности протекающих процессов. В то же время движущей силой процесса выступает энтропийный фактор, возможно обусловленный разрушением структурированных слоев жидкости вокруг молекул реагента и макромолекул полимерного ионита при их взаимодействии. Повышение температуры системы в изученном диапазоне способствует увеличению сорбции SPADNS анионитом.

Заключение

Исследована сорбция SPADNS анионитом АВ-17-8 в диапазоне pH от 1 – 10, установлено, что степень сорбции модификатора практически не зависит от кислотности среды в исследуемом диапазоне. Изучена зависимость количества реагента в фазе АВ-17-8 от его равновесной концентрации в четырех температурных режимах. Проверено соответствие экспериментальных данных изотермам четырех сорбционных моделей. Путем сопоставления коэффициентов детерминации показано, что модель Ленгмюра наиболее адекватно описывает экспериментальные данные. Найдены коэффициенты соответствующих уравнений моделей. Емкость анионита по SPADNS увеличивается с ростом температуры: 0.14, 0.15, 0.32, 0.43 ммоль/г при 298 К, 308 К, 318 К и 328 К соответственно. По рассчитанным коэффициентам Ленгмюра (K_L) при соответствующих температурах, определены изменения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала, которые составляют 25.6 кДж/моль, 156.6 кДж/(моль·К) и -21.25 кДж/моль (298 К) соответственно.

Список литературы

1. Vesna V., Jasmina S., Vesna P., Slobodan M. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. Vol. 215. pp. 277-284.
2. Татаева С.Д., Ахмедов С.А., Гамзаева У.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т. 5. Вып. 5. С. 696-703.

3. Зейналов Р. З., Татаева С. Д., Атаева Н. И. // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17. № 1. С. 89-96.
4. Helen Kalavathy M., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L. R. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 292. pp. 354-362.
5. Gök O., Ozcan A., Erdem B., Ozcan A.S. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2008. Vol. 317. pp. 174-185.
6. Марков В.Ф., Иканина Е.В., Маскаева Л.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10. Вып. 6. С. 830-839.
7. Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O. // *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2012. Vol. 3, Issue 1. pp. 38-45.
8. Asem A.A., Ahmed M.D., Ahmed M.Y. // *Separation and Purification Technology*. 2008. Vol. 61. pp. 348-357.

References

1. Vesna V., Jasmina S., Vesna P., Slobodan M., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 2003, Vol. 215, pp. 277-284.
2. Tataeva S.D., Akhmetov S.A., Gamzaeva H.S., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, Vol. 5, No 5, pp. 696-703.
3. Zeynalov R.Z., Tataeva S.D., Atayeva N.I., *Analysis and control*, 2013, Vol. 17, No 1, pp. 89-96.
4. Helen Kalavathy M., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda L.R., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, Vol. 292, pp. 354-362.
5. Gök O., Ozcan A., Erdem B., Ozcan A.S., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, Vol. 317, pp. 174-185.
6. Markov V.F., Ikanina E.V. Maskaev L.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 6, pp. 830-839.
7. Dada A.O., Olalekan A.P., Olatunya A.M., Dada O., *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2012, Vol. 3, Issue 1, pp. 38-45.
8. Asem A.A., Ahmed M.D., Ahmed M.Y., *Separation and Purification Technology*, 2008, Vol. 61, pp. 348-357.

Зейналов Руслан Зейналович – старший преподаватель кафедры аналитической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», Дагестан, Махачкала

Татаева Сарижат Джабраиловна – к.х.н., профессор кафедры аналитической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», Дагестан, Махачкала

Магомедов Курбан Эдуардович – инженер-исследователь кафедры аналитической и фармацевтической химии ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет», Дагестан, Махачкала

Zeynalov Ruslan Z. – senior lecturer of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry of FSBEI HPE «Dagestan State University», Dagestan Republic, Makhachcala, E-mail: actron@yandex.ru

Tataeva Sarizhat Dz. – Ph.D., professor of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry of FSBEI HPE «Dagestan State University», Dagestan Republic, Makhachcala, E-mail: anchemist@yandex.ru

Magomedov Kurban E. – engineer-researcher of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry of FSBEI HPE «Dagestan State University», Dagestan Republic, Makhachcala, E-mail: m_kurban@mail.ru