

УДК 544.726:54-43

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (II) И ЖЕЛЕЗА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОНИТАМИ МАРКИ ТОКЕМ И КБ-2Э

**Жаркова В.В., Бобкова Л.А.**

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск,  
e-mail: petrovavalentina2012@mail.ru*

В работе исследованы сорбционные свойства катионитов и избирательность по отношению к ионам  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в равновесных и динамических условиях. Установлено, что иониты КБ-2Э-16, Токем-250, Токем-140 имеют широкий рабочий диапазон pH. Карбоксильные катиониты КБ-2Э-16, Токем-250 проявляют избирательность к ионам  $Mn^{2+}$ , а сульфокатионит Токем-140 – к  $Fe^{3+}$  ( $D \sim 10^2-10^4$ ). Это, вероятно, связано со структурой катионитов, склонностью их к гидролизу и устойчивостью ионитных комплексов, выявленной методом ЭСДО спектроскопии. По выходным кривым сорбции  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  катионитами показано, что стационарный фронт сорбции формируется на небольшой высоте слоя ~ 3–4 см. Предложена реализация катионитов Токем-140, Токем-250 и КБ-2Э-16 при разработке тест-индикаторных трубок для определения  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  и в качестве фильтров очистки воды от ионов металлов.

**Ключевые слова:** сорбция, катиониты, ионы марганца (II) и железа (III), тест-индикаторные трубки

## CONCENTRATION OF IONS OF MANGANESE (II) AND IRON (III) FROM WATER SOLUTIONS BY CATION EXCHANGERS TOKEM AND KB-2E

**Zharkova V.V., Bobkova L.A.**

*Federal Autonomous Educational Institution of Higher Education «National Research Tomsk State University», Tomsk, e-mail: petrovavalentina2012@mail.ru*

The present paper dwells upon the investigation of cation exchangers with respect to their sorption properties and selectivity concerning  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions. It has been specified that the ion exchangers KB-2E-16, TOKEM-250, TOKEM-140 possess a wide operating range of pH. Carboxyl cation exchangers KB-2E-16, TOKEM-250 display selectivity for  $Mn^{2+}$  ions whereas sulphocationites TOKEM-250 display selectivity for  $Fe^{3+}$  ( $D \sim 10^2-10^4$ ). This is probably related to the structure of cation exchangers, as well as to their propensity for hydrolysis and the general stability of ion-exchange complexes detected via ESDR spectroscopy. According to sorption curves of  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions by cation exchangers, the stationary sorption front is formed at a low layer height ~ 3–4 cm. The authors suggest the strategy of implementing TOKEM-250 and KB-2E-16 cation exchangers in the process of test indicator tubes development for  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  determination and as filters used for removal of metal ions from water during its purification.

**Keywords:** sorption, cation exchangers, manganese (II) ions and iron (III) ions, test-indicator tubes

На территории Томской области расположено одно из крупнейших в мире Бакчарское месторождение железной руды. Вымывание ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из железосодержащих минералов приводит к превышению их предельно допустимой концентрации в питьевой воде. ПДК  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  составляет 0,1 и 0,3 мг/л соответственно [1]. Существует потребность контроля содержания ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в большом числе источников питьевой воды с последующей ее очисткой. Современные аналитические методы позволяют решить эту проблему с помощью простых и недорогих тест-систем для контроля качества воды самим потребителем во внелабораторных условиях (on-site) [2, 3]. Таким образом, актуальна как разработка новых способов очистки воды от ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , так и их тест-определения. Эффективным материалом для этих целей могут служить малоизученные синтетические сорбенты – сульфо- и карбоксильные катиониты гелевой – Токем-140, макропористой – Токем-250, макросетчатой – КБ-2Э-16 структуры. Катиониты синтезированы Ке-

меровским ООО ПО «Токем». Сильнокислотный сульфокатионит марки Токем-140 является аналогом известного катионита КУ-2-8. Синтезирован на основе стирола и дивинилбензола (ДВБ) по двухступенчатой технологии, позволившей получить монозернистый сорбент с диаметром частиц  $(0,65 \pm 0,05)$  мм. Катионит может использоваться в широкой области pH, что важно при сорбции легко гидролизующихся ионов  $Fe^{3+}$ . Карбоксильные катиониты макропористой – Токем-250 и макросетчатой – КБ-2Э-16 структуры синтезированы на основе полиакриловой кислоты и сшивающих агентов ДВБ и дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) соответственно. Основная часть исследований, представленных в литературе, связана с изучением сорбции двухзарядных катионов [4–6]. Менее изучено ионообменное поглощение трехзарядных катионов, особенно сильносшитыми карбоксильными катионитами. Имеющиеся в литературе сведения не дают представления о поглощении ионов из растворов с низкой концентрацией (порядка ПДК в природных водах).

Цель работы – исследование сорбционных свойств катионитов, их избирательности по отношению к ионам  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в равновесных и динамических условиях для дальнейшего применения сорбентов.

### Материалы и методы исследования

Исследование сорбционных свойств проводили в статических и динамических условиях на Na-форме катионитов КБ-2Э-16, Токем-250 и H-форме Токем-140 из растворов хлоридов  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$  с  $pH \sim 4,5$  и  $I = 0,1$  (NaCl). Чистота использованных реактивов соответствовала марке ч.д.а. Сорбцию ионов в статических условиях изучали в интервале концентраций  $(1 \div 6) \cdot 10^{-3}$  ммоль/мл. Концентрацию  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в равновесных растворах определяли спектрофотометрически по поглощению их комплексов с формальдоксимом и сульфосалициловой кислотой [7, 8] соответственно на спектрофотометре ПЭ-5400уф «ЭКРОС». Время сорбции составляло 24 часа.

Динамику сорбции исследовали методом построения выходных кривых ионов. Скорость фильтрования раствора регулировали с помощью перистальтического насоса типа ВТ100-2J «Longerpump». Начальная концентрация ионов в растворах составляла  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, ионная сила 0,1 (NaCl),  $pH \sim 4,5$ . Содержание  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в порциях фильтрата определяли комплексонометрически. Выходные кривые представляли в координатах  $C/C_0 = f(V_{\phi})$ , где  $V_{\phi}$  – объем раствора, прошедшего через колонку,  $C/C_0$  – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе.

Электронные спектры диффузного отражения ионных форм катионитов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu». Катиониты насыщали ионами  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из растворов с концентрацией 0,02 моль/л и  $pH$  4,5 и 2,0 соответственно в течение 24 часов. Образцы исследовали во влажном состоянии, т.е. близком к состоянию ионов в растворе.

### Результаты исследования и их обсуждение

Для установления рабочего диапазона  $pH$  ионов было проведено потенциометрическое титрование их водородной формы раствором NaOH. Кривые титрования представлены на рис. 1.

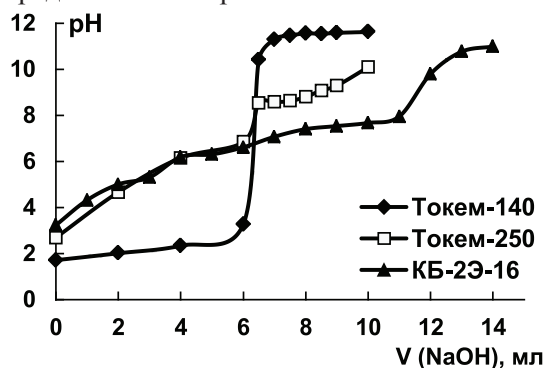


Рис. 1. Кривые титрования H-формы катионитов Токем-140, Токем-250 и КБ-2Э-16

Ход кривых согласуется с различием в кислотности функциональных групп сорбентов. Рабочий диапазон  $pH$  катионитов Токем-140 и КБ-2Э-16, в котором проявляется максимальная емкость, шире, чем Токем-250, и составляет  $\sim 2-12$  и  $3-14$  ед. соответственно.

Значения эффективных констант диссоциации функциональных групп ( $pK_a$ ) катионитов рассчитаны с помощью уравнения Гендерсона – Гассельбаха:

$$pH = pK_a - n \lg(1 - \alpha)/\alpha,$$

где  $\alpha$  – степень нейтрализации функциональных групп,  $n$  – параметр, связанный с изменением электростатической свободной энергии макромолекулы при ее нейтрализации. Полученные значения  $pK_a$  и соответствующие литературные данные для ионитов подобного типа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения эффективных констант ионизации функциональных групп и параметра  $n$  катионитов

Ионит	$pK_a$	$n$	Примечание
Токем-140	2,17	–	–
Токем-250	6,59	1,29	–
КБ-2Э-16	6,70	2,40	–
КБ-2-20	7,10	–	[8]

Значения  $pK_a$  свидетельствуют о существенном различии кислотного характера функциональных групп сульфо- и карбоксильных катионитов. Сопоставление значений  $pK_a$  для карбоксильных катионитов различных марок (табл. 1) показывает, что КБ-2Э-16 и Токем-250 обладают более сильными кислотными свойствами по сравнению с их аналогом – сильноосшитым катионитом КБ-2-20. Различия кислотных свойств карбоксильных ионообменников обусловлены их структурой.

Для характеристики избирательности поглощения  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на Na-форме катионитов КБ-2Э-16, Токем-250 H-форме Токем-140 были построены изотермы сорбции (рис. 2).

Изотермы ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  имеют выпуклую форму, характерную для избирательного обмена. На кривых изотерм сорбции  $Mn^{2+}$  катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250 отмечаются, хотя и не очень явные, точки перегиба. Ступенчатость изотерм может быть признаком существования в ионите нескольких типов функциональных групп с различной избирательностью к поглощаемым ионам [8]. Наибольшая крутизна начальных участ-

ков и выпуклость изотерм отмечается для катионита КБ-2Э-16. Это обусловлено повышенной избирательностью поглощения  $Mn^{2+}$ . Изотермы сорбции ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  сульфокатионитом Токем-140 в изученном диапазоне концентраций практически линейны, что может объясняться энергетической однородностью сорбционных центров. Кривая сорбции  $Fe^{3+}$  расположена выше изотермы сорбции  $Mn^{2+}$  вследствие более высокой избирательности поглощения ионов железа (III). По

равновесным данным проведен расчет коэффициентов распределения (D) ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  (табл. 2).

**Таблица 2**

Значения коэффициентов распределения (D, мл/г) ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$

Ион	D, · 10 <sup>4</sup>		
	Токем-140	Токем-250	КБ-2Э-16
$Mn^{2+}$	0,03	0,13	0,19
$Fe^{3+}$	1,9	–	–

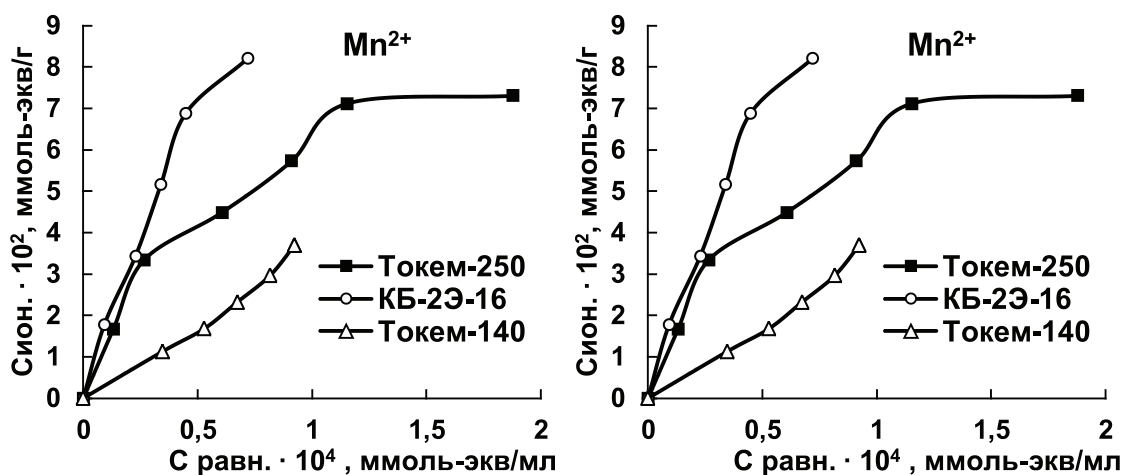


Рис. 2. Изотермы сорбции  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  на катионитах Токем-140, Токем-250 и КБ-2Э-16

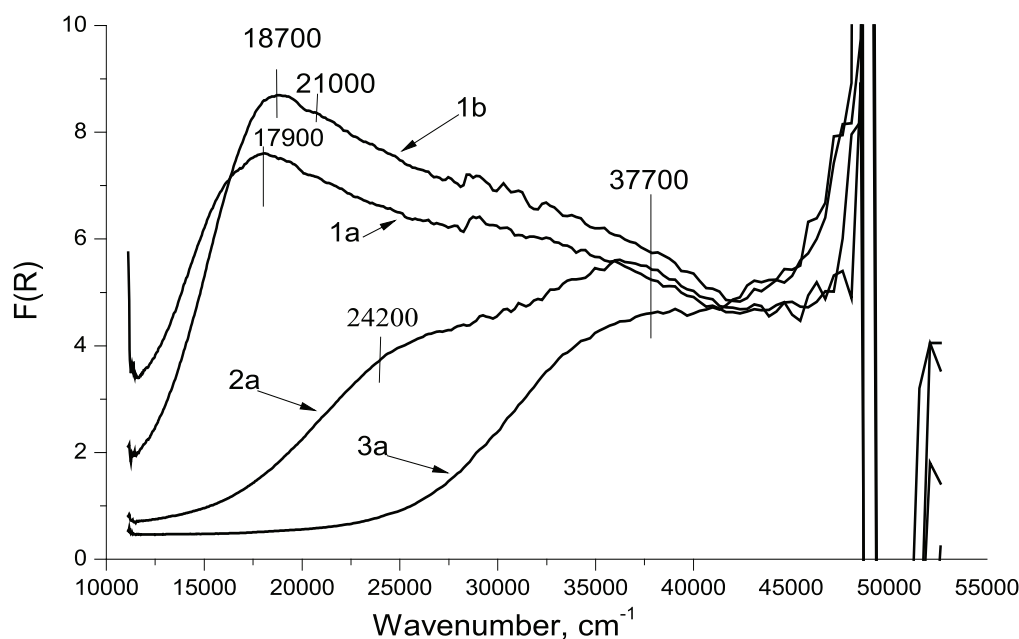


Рис. 3. Спектры ЭСДО образцов катионитов Токем-140 (1), Токем-250 (2), КБ-2Э-16 (3) содержащих ионы а –  $Mn^{2+}$ , b –  $Fe^{3+}$

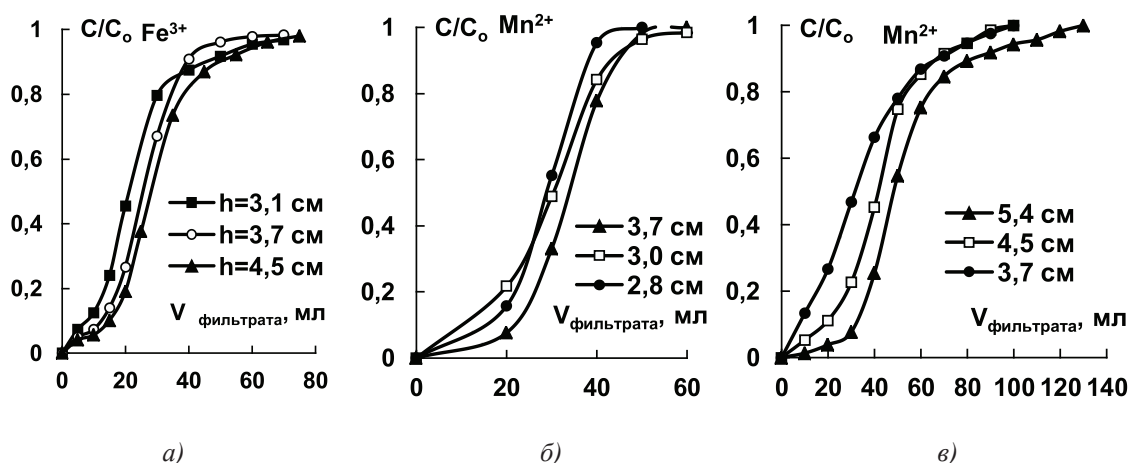


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  при различной высоте слоя катионитов Токем-140 (а, б), Токем-250 (в)

Порядок значений коэффициентов распределения ( $\sim 10^4$ ) свидетельствует о высокой избирательности поглощения  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . При этом карбоксильные катиониты Токем-250 и КБ-2Э-16 отличаются повышенным сродством к ионам  $Mn^{2+}$ . Такой характер избирательности ионообменников согласуется с химической природой ионов. В соответствии со структурой валентного уровня ( $d^5$ ) ионы  $Mn^{2+}$  имеют симметричное распределение электронной плотности, поэтому они проявляют сродство к кислородсодержащим лигандам – карбоксильным группам, а не к сульфогруппам, как в Токем-140 [9]. Катионит Токем-140 предпочтительнее сорбирует ионы  $Fe^{3+}$  по сравнению с  $Mn^{2+}$ , что, вероятно, связано с их большим зарядом и устойчивостью полученного соединения.

Для объяснения различий в избирательности сорбции ионов были зарегистрированы электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) металлсодержащих образцов катионитов КБ-2Э-16, Токем-250 и Токем-140 (рис. 3).

В спектрах ЭСДО марганецсодержащих образцов катионитов Токем-140 и Токем-250 отмечается присутствие полос поглощения  $17900\text{ см}^{-1}$  и  $24200\text{ см}^{-1}$ , соответствующих  $d-d$ -переходам ионов  $Mn^{2+}$  в октаэдрической координации по кислороду. Для катионита КБ-2Э-16 такие полосы поглощения отсутствуют. Это может быть связано с большим количеством ассоциированных ионов  $Mn^{2+}$  в образцах катионитов. Координацию ионов позволяет определить присутствие широкой полосы поглощения в области  $37700\text{ см}^{-1}$ , которая относится к ППЗ лиганд-металл ионов  $Mn^{2+}$  в октаэдрической координации по кислороду.

В спектре ЭСДО катионита Токем-140, содержащем  $Fe^{3+}$ , присутствуют полосы поглощения  $18700\text{ см}^{-1}$  и  $21000\text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $d-d$ -переходам катионов в тетраэдрической координации по кислороду. Образование устойчивой тетраэдрической структуры  $Fe^{3+}$  в катионите Токем-140 объясняет большую избирательность поглощения ионов по сравнению с  $Mn^{2+}$ .

Выбор сорбента для создания тест-систем, таких как индикаторная трубка, основывается на избирательности сорбции ионов и способности катионита формировать четкие хроматографические зоны в динамических условиях. В этом случае возможно получение линейной зависимости между длиной окрашенного слоя сорбента и концентрацией поглощаемых ионов. Образование зон связано с формированием стационарного фронта сорбции, поэтому его установление явилось одной из задач динамических исследований.

Для установления высоты слоя катионитов Токем-140, Токем-250 и КБ-2Э-16, на которой формируется стационарный фронт, была построена серия выходных кривых ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . Ход кривых показан на примере катионитов Токем-140 и Токем-250 (рис. 4).

Из рисунка видно, что стационарный фронт сорбции формируется на небольшой высоте слоя катионитов –  $2,6\div 3,7\text{ см}$  и переносится параллельно. Это согласуется с избирательностью поглощения ионов [10]. Выходные кривые сорбции на карбоксильных катионитах: макропористом Токем-250 и макросетчатом КБ-2Э-16 отличаются от сульфокатионита Токем-140 гелевой структуры меньшим размытием участков в начальной области. Форма выходных кривых на кар-

боксильных катионитах позволяет предположить, согласно [11], что процесс сорбции лимитируется внутренней диффузией ионов, так как сорбционный фронт размыт в верхнем участке слоя (где концентрация поглощаемых ионов высока), образуя «хвост». В случае сульфокатионита Токем-140 процесс контролируется смешанной диффузией, поскольку размытие фронта имеет место на обоих участках работающего слоя. Выходная кривая близка к симметричной S-образной форме. Сравнение кривых  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  при сорбции на Токем-140 особых отличий не выявило. Вероятно, механизм кинетики сорбции на катионитах Токем-250, КБ-2Э-16 и Токем-140 связан в первую очередь, с избирательностью поглощения ионов, а не структурой сорбентов.

### Выводы

Установлено, что катиониты КБ-2Э-16, Токем-250, Токем-140 обладают широким рабочим диапазоном pH. Исследована избирательность сорбции ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  катионитами. Коэффициенты распределения, рассчитанные по изотермам сорбции ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из разбавленных растворов ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  моль/л), составляют  $\sim 10^2$ – $10^4$ . Карбоксильные катиониты КБ-2Э-16, Токем-250 проявляют высокую избирательность к ионам  $Mn^{2+}$ , а сульфокатионит Токем-140 – к  $Fe^{3+}$ . Среди карбоксильных катионитов наибольшая избирательность поглощения  $Mn^{2+}$  отмечается на макропорчатом сорбенте КБ-2Э-16. Различия в избирательности, согласно ЭСДО спектрам солевых форм катионитов, связаны со структурой формирующихся ионитных комплексов металлов.

По выходным кривым сорбции ионов  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  катионитами показано, что стационарный фронт сорбции формируется на небольшой высоте слоя  $\sim 3$ – $4$  см. Механизм сорбции ионов является смешаннодиффузионным с высоким вкладом внутренней диффузии. Роль внутридиффузионной ста-

дии выше в случае карбоксильного катионита КБ-2Э-16 макропорчатой структуры.

Высокая избирательность катионитов к ионам  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , формирование стационарного хроматографического фронта ионов позволяет рекомендовать катиониты Токем-140, Токем-250 и КБ-2Э-16 для разработки тест-индикаторных трубок для определения ионов и в качестве фильтров очистки воды.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00374-мол\_а).*

### Список литературы

1. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ, 2009. – 855 с.
2. Золотов Ю.А. Проблемы аналитической химии. Вне-лабораторный химический анализ / Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 2010. – 536 с.
3. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
4. Sorption of copper (II) from aqueous solutions on complexing ion exchangers and determination of copper by diffuse reflectance spectroscopy / O.N. Kononova [et al.] // Journal of Siberian Federal University. – 2009. – № 2. – P. 195–209.
5. Чугунов А.С. Сравнительное исследование некоторых промышленно выпускаемых катионитов / А.С. Чугунов, А.Ф. Нечаев // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. – Т. 54, № 28. – С. 20–24.
6. Zharkova V.V. Sorption of cobalt (II) and copper (II) ions by highly cross-linked carboxyl cation exchangers from natural waters with high salt background / V.V. Zharkova, L.A. Bobkova, C.A. Bektimirova and V.V. Kozik // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – P. 68–74.
7. Давыдова О.А. Инженерная защита окружающей среды: учеб. пособие / О.А. Давыдова, Е.С. Климов. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. – С. 5–6.
8. Жаркова В.В. Динамическое концентрирование ионов  $Mn$  (II),  $Co$  (II),  $Ni$  (II),  $Cu$  (II) на сильноштитых карбоксильных катионитах и создание тест-систем для анализа питьевых вод: дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2016. – С. 43–53.
9. Спицин В.И. Неорганическая химия / В.И. Спицин, Л.И. Мартыненко. Ч. II. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 624 с.
10. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во ин. лит, 1962. – 490 с.
11. Структура и свойства карбоксильного катионита КБ-2Э / Г.П. Вдовина [и др.] // Пласт. массы. – 1987. – № 8. – С. 24–26.