

Ионообменное концентрирование неорганических анионов из водных растворов

Лариса П. Бондарева	¹	larbon@mail.ru
Екатерина Н. Кунахова	¹	katrin881994@gmail.com
Алла В. Никулина	¹	nik_a_68@mail.ru

¹ кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т. Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Российская Федерация

Реферат. Мониторинг природных вод в настоящее время – трудоемкий процесс, на точность которого влияет множество факторов: состав воды, наличие примесей и «мешающих» компонентов – поэтому процесс пробоподготовки воды достаточно часто включает в себя стадию концентрирования и выделения определяемых ионов. Наиболее универсальным, эффективным и по-этому часто применяемым методом концентрирования неорганических анионов из водных растворов является ионообменное сорбционное концентрирование, которое при различном исходном составе природных вод приводит к требуемому для идентификации и количественного определения содержанию анионов в элюате. В работе сравнены сорбционные характеристики высокоосновных анионообменных смол АВ-17 и Purolite A430 по отношению к хлорид-, нитрат- и сульфат-ионам. Значения констант протолиза обоих ионообменников АВ 17 и Purolite A430 совпадают и равны $0,037 \pm 0,002$. Величина полной обменной емкости (ПОЕ) Purolite A430 составила 4,3 ммоль/г, АВ 17 – 3,4 ммоль/г. Изучаемые ионообменники имеют одинаковый тип ионогенных групп – четвертичные аммониевые, но их количество различается и выше в Purolite A430, соответственно количество поглощенных анионов для этого ионита выше. Значения динамической обменной емкости (ДОЕ) ионита Purolite A430 выше, чем у АВ-17 и равны $1,48 \pm 0,03$ ммоль/дм³ для хлорид-иона, $1,50 \pm 0,03$ ммоль/дм³ для нитрат-иона, $1,62 \pm 0,03$ ммоль/дм³ сульфат-иона. Полученные значения ПОЕ и ДОЕ анионообменных смол Purolite A430 и АВ-17 и характеристики индивидуальной сорбции хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов показали преимущество Purolite в концентрировании анионов. Установлено, что при сорбции анионов из тройных растворов на Purolite A430 времена сорбции существенно различаются, а на анионообменнике АВ-17 близки, что доказывает возможность количественного разделения и концентрирования рассмотренных анионов на смоле Purolite A430.

Ключевые слова: анионы, ионообменная смола, динамическая обменная емкость, полная обменная емкость, выходная кривая сорбции, концентрирование, количественное определение

Ion-exchange concentration of inorganic anions from aqueous solution

Larisa P. Bondareva	¹	larbon@mail.ru
Ekaterina N. Kunakhova	¹	katrin881994@gmail.com
Alla V. Nikulina	¹	nik_a_68@mail.ru

¹ physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. Monitoring of natural waters in the present time - consuming process, the accuracy of which is influenced by many factors: the composition of water, the presence of impurities and "interfering" components. The water sample preparation process includes the step of concentration and separation of ions determined. The most versatile, efficient, and frequently used method is the concentration of inorganic anions from aqueous solutions by ion exchanger, which can optimize the composition of water to the optimal for identification and quantitative determination of anions. The characteristics of sorption chloride, nitrate and sulfate ions of basic anion exchange resin AB-17 and Purolite A430 were compared in the article. The constants of protolysis of ion exchangers both AB 17 and Purolite A430 are the same and equal 0.037 ± 0.002 . The value of total capacity (POE) Purolite A430 was 4.3 mmol/g, AB 17 – 3.4 mmol/g. The studied ion exchangers have the same type of ionic groups – quaternary ammonium, but their number and denotes differ. The number of quaternary ammonium groups is higher in Purolite A430, respectively the number of absorbed anions of these ion exchanger is higher. The values of dynamic exchange capacity (DOE) of ion exchanger Purolite A430 is higher than these values of AB-17 and equal to 1.48 ± 0.03 mmol / dm³ for chloride ion, 1.50 ± 0.03 mmol / dm³ for nitrate ion, 1.62 ± 0.03 mmol / dm³ for sulfate ion. The values of the POE and DOE of anion-exchange resins Purolite A430 and AV-17 and the characteristics of the individual sorption of chloride, nitrate, sulfate ions showed an advantage of the Purolite for the concentration of anions. It is found that times of anions sorption from triple-anion solutions by Purolite A430 are significantly different for different anions, and these times are close for anion-exchanger AV-17. It proves the possibility of quantitative separation and concentration by anion-exchanger Purolite A430

Keywords: anions, ion exchange resin, the exchange capacity dynamic full exchange capacity, sorption output curve, concentrating, quantitation

Введение

Анализ природных вод – это одно из наиболее развивающихся направлений химического анализа, проводимого лабораториями. От качества природной воды зависит не только здоровье живых организмов, населяющих ее, но и людей, а также деятельность предприятий, которые используют природную воду в технологических процессах. Эффективный количественный химический анализ природных и сточных вод на сегодняшний день является актуальным

направлением аналитической химии, позволяет оперативно и достаточно точно проводить оценку не только качества природных и технологических вод, но и являться несомненно важным критерием при оценке состояния экосистемы данной местности в целом.

Мониторинг природных вод в настоящее время – трудоемкий процесс, на точность которого влияет множество факторов, в том числе и входящие в состав воды примеси – «мешающие» компоненты. Еще одной проблемой при проведении

Для цитирования

Бондарева Л. П., Кунахова Е. Н., Никулина А. В. Ионообменное концентрирование неорганических анионов // Вестник ВГУИТ. 2016. № 4. С. 222–227. doi:10.20914/2310-1202-2016-4-222-227

For citation

Bondareva L. P., Kunakhova K. N., Nikulina A. V. Balance and dynamic characteristics of sorption neorganic anions by highly basic ion exchangers. *Vestnik VSUET* [Proceedings of VSUET]. 2016. no. 4. pp. 222–227. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2016-4-222-227

анализа воды является малое содержание определяемых ионов при одновременном присутствии значительных количеств макропримесей. Поэтому процесс пробоподготовки воды достаточно часто включает в себя стадию концентрирования и выделения определяемых ионов. Наиболее универсальным, эффективным и поэтому часто применяемым методом концентрирования неорганических анионов из водных растворов является ионообменное сорбционное концентрирование, которое при различном исходном составе природных вод приводит к требуемому для идентификации и количественного определения содержанию анионов в элюате.

Таким образом, целью работы стало установление эффективных условий концентрирования и разделения анионов из водных растворов на анионообменных смолах.

Объекты и методы исследования

Концентрирование хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов из водных сред проводили на ионообменных смолах АВ-17 и Purolite A430. Анионит АВ-17 является монофункциональным высокоосновным сорбентом полимеризационного типа, обладает хорошей осмотической стабильностью, высокой химической стойкостью к воздействию щелочей, кислот, окислителей; нерастворим в воде и органических растворителях. Широко применяется для умягчения и обессоливания воды, а также очистки оборотных и сточных вод [1]. Анионит Purolite A430 – гелевый сорбент с полистирольной матрицей и функциональными группами четвертичного аммония [2] – является новым промышленным сорбентом, применяемым для снижения уровня желчных кислот и уменьшения содержания холестерина в крови.

Кондиционирование и перевод в рабочую форму анионообменников проводили последовательной обработкой раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,5 моль/дм³, затем дистиллированной водой, затем раствором соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³, и снова дистиллированной водой. Каждый реагент брался в двух-, трехкратном избытке по сравнению с содержанием обменных групп в обрабатываемом образце. Таким образом, получали анионообменники в рабочей ОН-форме.

Для определения констант кислотно-основного равновесия и полной обменной емкости (ПОЕ) анионообменников применяли титрование образцов ОН-формы методом отдельных навесок в статических условиях. В мерные колбы вводили возрастающие объемы 0,05 моль/дм³ раствора HCl и по 0,100 г. исследуемого сорбента

(в расчете на сухое вещество). Равновесие в растворе устанавливалось в течение 20 дней при условии неизменного pH внешнего раствора. При расчете обменной емкости положение скачка титрования устанавливали в дифференциальных координатных осях.

Для проведения сорбции в динамических условиях 10,00 г. ионообменника в рабочей форме помещали в колонку с внутренним диаметром 13 мм и высотой 30 см и оставляли на несколько часов для набухания. После этого через колонку пропускали раствор каждого из определяемых ионов с концентрацией 0,03 моль/дм³ со скоростью 0,033 см³/с или смесь анионов с суммарной концентрацией 0,1 моль/дм³ и получали выходные кривые ионного обмена. Для этого через определенные промежутки времени проводили отбор проб фильтрата на выходе из колонки и определяли в них концентрацию определяемых ионов.

Определение концентраций хлорид-ионов проводили методом аргентометрического титрования, нитрат-ионов – потенциометрического титрования с ион-селективным электродом. Концентрацию сульфат-ионов определяли осаждением слабо растворимого сульфата бария с последующим растворением осадка в растворе трилона Б в аммиачной среде и титровании избытка трилона Б раствором, содержащим ионы магния, с эриохромовым черным Т в качестве индикатора [3]. Фильтрацию раствора через сорбент прекращали, когда содержание насыщающего иона в фильтрате становилось равным его содержанию в исходном растворе.

Динамическую обменную емкость (ДОЕ) анионообменников по исследуемым ионам рассчитывали по формуле:

$$\text{ДОЕ} = \frac{\sum (C^0 - C) V}{m},$$

где C^0 – исходная концентрация хлорид-ионов, моль/дм³; C – концентрация хлорид-ионов в каждой пробе фильтрата, моль/дм³; V – объем раствора хлорида натрия, пропущенного через слой сорбента до «проскока» поглощаемого иона, дм³; m – масса анионообменника в слое, г.

Для исследования сорбции анионов из раствора, содержащего NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄ с концентрацией каждого компонента 0,033 моль/дм³, смесь пропускали через колонку со скоростью, равной 0,015 см³/с, отбирали пробы фильтрата и определяли в них концентрации анионов описанными выше методами.

Определение концентрации анионов в фильтрате и элюате многокомпонентного раствора проводили методом капиллярного электрофореза. Система капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ-104Т» управляется с лицевой панели с помощью встроенной клавиатуры и дисплея через систему меню, результат анализа выводится на внешний компьютер. Обработка результатов проводится с помощью программного обеспечения «МультиХром», которое, кроме управления прибором, позволяет собирать и обрабатывать электрофоретические данные.

Обсуждение результатов

1.1 Определение полной обменной емкости и констант кислотно-основного равновесия анионообменников

Анионообменник АВ-17 давно и широко применяется, поэтому его характеристики описаны в литературе. Purolite A430 только начинает выходить на рынок, поэтому в работе определены некоторые его характеристики экспериментально. Кривая кислотно-основного титрования, приведенная на рисунке 1, имеет типичный для сильнокислотного сорбента вид и позволяет рассчитать показатель константы кислотно-основного равновесия (pK_a) и параметр n , связанный с электростатическим взаимодействием функциональных групп. Для этого применяли уравнение Гендерсона-Хассельбаха [4]:

$$pK_a = pH + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

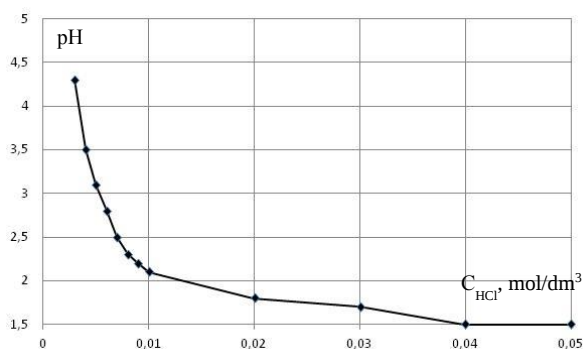


Рисунок 1. Кривая кислотно-основного титрования ионообменника Purolite A430 в ОН-форме

Figure 1. The curve of the acid-base titration, ion exchanger Purolite A430 in the form of OH

Значения констант протолиза обоих ионообменников АВ 17 и Purolite A430 совпадают и равны $0,037 \pm 0,002$. Величина ПОЕ Purolite A430 составила 4,3 ммоль/г, АВ 17 – 3,4 ммоль/г. Таким образом, изучаемые ионообменники имеют одинаковый тип ионогенных групп – четвертичные аммониевые, но их количество выше в Purolite A430.

1.2 Сорбция индивидуальных ионов

По результатам исследования сорбции индивидуальных анионов в динамических условиях построены выходные кривые, отражающие зависимость концентрации ионов в фильтрате от объема пропущенного очищаемого раствора, примеры которых показаны на рисунках 2 и 3.

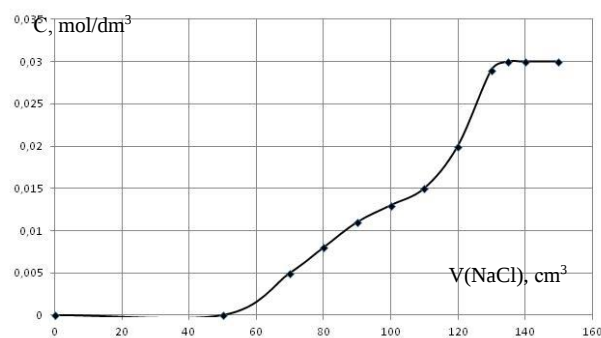


Рисунок 2. Выходная кривая сорбции хлорид-ионов на АВ-17

Figure 2. Output curve of sorption chloride ions on AB-17

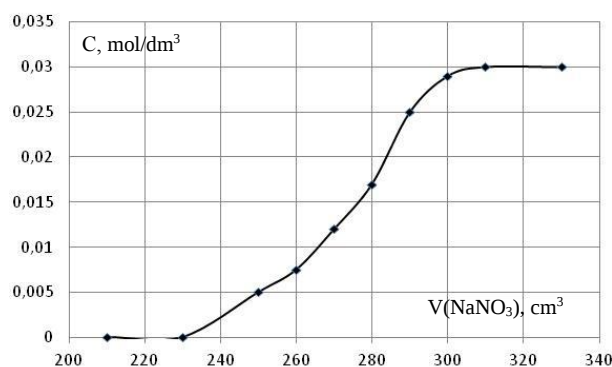


Рисунок 3. Выходная кривая сорбции нитрат-ионов на Purolite A 430

Figure 3. Output curve of sorption nitrate ions to Purolite A 430

Полученные в работе выходные кривые сорбции анионов на обоих ионообменниках имеют вид «полуовна». Начальный участок для нитрат- и хлорид-ионов размыт, а конечный заострен, что может свидетельствовать о преобладании внешнего диффузионного лимитирования в кинетике процесса, то есть реализации «пленочного механизма» [5,6]. При сорбции сульфат-ионов кривые имеют размытые начальный и конечный фронты, что характеризует смешанно-диффузионную кинетику, то есть обмен достаточно большого аниона контролируется внутренней и внешней диффузией.

Изучение сорбции индивидуальных анионов позволило установить и сравнить времена «проскока» и рассчитать динамические обменные емкости анионообменников по каждому определяемому иону.

Характеристики сорбции анионов в динамических условиях

Table 1.

Anions sorption characteristics under dynamic conditions

Характеристика / Characteristic	Аноны / Anions		
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
	AB-17 AV-17		
Динамическая обменная емкость, ммоль/дм ³ Dynamic exchange capacity, mmol/dm ³	1,06 ± 0,02	0,95 ± 0,01	1,42 ± 0,03
Время проскока (мин) при скорости пропускания 0,033 см ³ /с Breakthrough time (min) at a flow rate of 0.033 cm ³ /s	10	40	50
Максимальное время концентрирования, мин Maximum concentration, min	112	142	178
Purolite A430			
Динамическая обменная емкость, ммоль/дм ³ Dynamic exchange capacity, mmol/dm ³	1,48 ± 0,03	1,50 ± 0,03	1,62 ± 0,03
Время проскока (мин) при скорости пропускания 0,033 см ³ /с Breakthrough time (min) at a flow rate of 0.033 cm ³ /s		120	
Максимальное время концентрирования, мин Maximum concentration, min	178	222	355

Результаты изучения индивидуальной сорбции анионов показывают, что ионообменная смола Purolite A430 является более эффективным сорбентом, чем АВ-17, для концентрирования хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов из водных растворов за счет большей проницаемости и значения ДОЕ. Причины повышенной эффективности сорбции на Purolite A430 по сравнению с АВ-17 заключаются в более высокой полной обменной емкости и улучшенных гидродинамических характеристиках ионообменника.

1.3 Сорбция анионов из многокомпонентных растворов

Солевой состав природных вод определяется макрокомпонентами: катионами и анионами HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻. Остальные анионы присутствуют в значительно меньших количествах и называются микрокомпонентами; они не определяют химический тип воды, к ним относятся гидроксид-, нитрит-, нитрат-, силикат-, фосфат- и фторид-ионы. В работе была приготовлена смесь, состоящая из двух макрокомпонентов хлорид- и сульфат-ионов, а также одного микрокомпонента нитрат-ионов. В работе проведено концентрирование анионов из трехкомпонентных растворов высокоосновными анионообменниками в динамических условиях.

Поскольку при использованной скорости пропускания индивидуальных ионов обменная емкость реализуется не полностью, то при исследовании тройных систем скорость пропускания уменьшили в 2 раза, и она составила 0,015 см³/с.

Изучение тройных растворов вели по методике, описанной выше. По полученным результатам строили выходные кривые сорбции, представленные на рисунках 4 и 5.

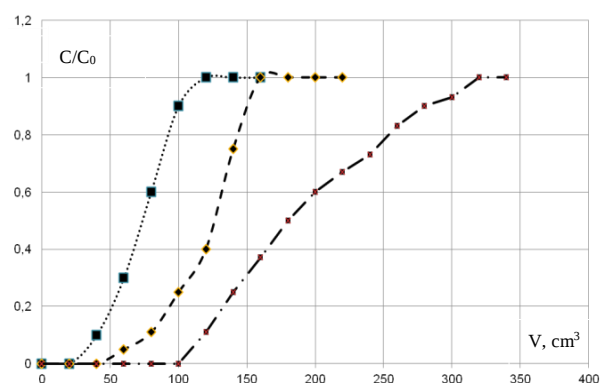


Рисунок 4. Выходные кривые сорбции: ... – хлорид-ионов, – нитрат-ионов, --- – сульфат-ионов на ионообменной смоле АВ-17 из многокомпонентных растворов

Figure 4. Sorption curves: ... – chloride ions, nitrate ions –, --- – sulfate ions on the ion exchange resin AB-17 of a multi-component solution

Насыщение сорбентов хлорид-, нитрат- и сульфат-ионами происходит при разных объемах очищаемых растворов. На ионообменной смоле АВ-17 хлорид- и нитрат-ионы выходят при близких объемах, последним в фильтрате появляется сульфат-ион. Из смолы Purolite A430 хлорид-ионы выходят первыми, вторыми – нитрат-ионы и третьими – сульфат-ионы. Насыщение сульфат-ионами протекает полнее, чем другими ионами. Подтверждением данного предположения являются максимальные времена сорбции для каждого иона на обоих ионообменниках, представленные в таблице 1.

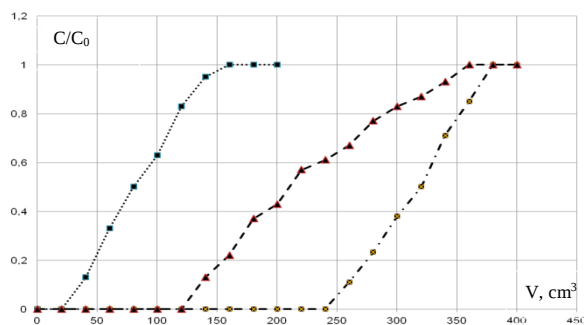


Рисунок 5. Выходные кривые сорбции: ... – хлорид-ионов, – нитрат-ионов, - - - – сульфат-ионов на ионообменной смоле Purolite A430 из многокомпонентных растворов
Figure 5. Sorption curves: ... – chloride ions, nitrate ions –, - - - – sulfate ions on the ion exchange resin is Purolite A430 from multicomponent solutions

Установлено, что при сорбции анионов из тройных растворов на анионообменнике Purolite A430 времена сорбции различаются, а на анионообменнике АВ-17 близки и отсутствуют приемлемые области и индивидуальной идентификации ионов, что доказывает возможность количественного разделения изученных анионов на смоле Purolite A430.

Для подтверждения полученных результатов проведено сравнение определяемых концентраций в модельных смесях, содержащих три вида анионов. В качестве метода сравнения выбран капиллярный электрофорез. Результаты концентрирования и определения представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристики концентрирования анионов на Purolite A430

Table 2.

Characteristics of the concentrating of anions on Purolite A430

Анион Anion	Концентрация в исходном растворе, мг/дм³ The concentration in the initial solution, mg/dm³	Концентрация в элюате, мг/дм³ The concentration in the eluate, mg/dm³	Коэффициент концентрирования The ratio of concentration	Степень извлечения, % Recovery rate, %
Cl⁻	81 ± 4	280 ± 20	3,5	94
NO₃⁻	28 ± 2	160 ± 10	5,8	96
SO₄²⁻	130 ± 10	1300 ± 100	10,2	91

Согласно данным рисунка 5 и таблицы 2 более эффективно использовать сильноосновный анионообменник Purolite A430 в ОН-форме для концентрирования анионов из водных растворов. Его применение на стадии подготовки пробы воды различного генезиса для анализа может решать одновременно как задачу концентрирования компонентов, так и их разделения.

Закключение

Полученные в работе значения полной обменной емкости и динамической обменной емкости анионообменных смол Purolite A430 и АВ-17 и характеристики индивидуальной сорбции

хлорид-, нитрат-, сульфат-ионов показали преимущество Purolite в концентрировании анионов. Причины повышенной эффективности сорбции на Purolite A430 по сравнению с АВ-17 заключаются в более высокой полной обменной емкости и улучшенных гидродинамических характеристиках ионообменника. Установлено, что при сорбции анионов из тройных растворов на анионообменнике Purolite A430 времена сорбции различаются, а на анионообменнике АВ-17 близки, что доказывает возможность количественного разделения и концентрирования рассмотренных анионов на смоле Purolite A430.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://smoly.ru/anionit-av-17-8-harakteristiki.html> Свободный. – Заглавие с экрана. – Яз.англ.
- 2 [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.purolite.com/index> Свободный. – Заглавие с экрана. – Яз.англ.
- 3 ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. Введен 01.01.2014. М.: Межгосударственный стандарт: ИПК изд-во стандартов, 2014. 16 с.
- 4 Математическая модель динамики сорбции в слое ионообменника / Т. С. Корниенко, Е. А. Загоруйко, Л. П. Бондарева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, вып. 6. С. 895-899.

5 Риман В., Уолтон Х.Ф. Ионный обмен в аналитической химии: Международная серия монографий в аналитической химии. - Elsevier, 2013.

6 Ганесан П., Камарадж Р., Васудеван С. Применение изотермы, кинетические и термодинамические модели для адсорбции ионов нитрата на графене из водного раствора // Журнал Тайваньского института инженеров-химиков. - 2013. - Т. 44. - №. 5. - С. 808-814.

REFERENCES

- 1 [Electronic resource]: Access mode: <http://smoly.ru/anionit-av-17-8-harakteristiki.html> Free. – Title screen. – English.

2 [Electronic resource]: Access mode: <http://www.purolite.com/index> Free. – Title screen. – English.

3 GOST 31940-2012. Drinking water. Methods for determination of sulphate. Introduced 01.01.2014. М.: Interstate standards: IEC publ standards, 2014. 16 p.

4 Mathematical model of the dynamics of sorption in a layer of ion-exchanger / T.S. Kornienko, E.A. Zagorulko, L.P. Bondareva [et al.] // Sorption and chromatographic processes. 2015. R. 15, №. 6. P. 895-899.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Лариса П. Бондарева к.х.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т, Революции, 19, г. Воронеж, 3940636, Россия, larbon@mail.ru

Екатерина Н. Кунахова студент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т, Революции, 19, г. Воронеж, 3940636, Россия, katrin881994@gmail.com

Алла В. Никулина к.х.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т, Революции, 19, г. Воронеж, 3940636, Россия, nik_a_68@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Лариса П. Бондарева предложила методику проведения эксперимента

Екатерина Н. Кунахова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Алла В. Никулина консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 25.10.2016

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 01.11.2016

5 Rieman W., Walton H. F. Ion Exchange in Analytical Chemistry: International Series of Monographs in Analytical Chemistry. – Elsevier, 2013.

6 Ganesan P., Kamaraj R., Vasudevan S. Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2013. – T. 44. – №. 5. – С. 808-814.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Larisa P. Bondareva candidate of chemical sciences, associated professor, physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, larbon@mail.ru

Ekaterina N. Kunakhova student, physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, katrin881994@gmail.com

Alla V. Nikylna candidate of chemical sciences, associated professor, physical and analytical chemistry department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, nik_a_68@mail.ru

CONTRIBUTION

Larisa P. Bondareva proposed a scheme of the experiment

Ekaterina N. Kunakhova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Alla V. Nikylna consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 10.25.2016

ACCEPTED 11.11.2016