

УДК 547.458.82:544.723

*Н. А. Багровская, А. В. Носков, О. В. Алексеева*

## **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

### **SOLVENT EFFECT ON SORPTION PARAMETERS OF CELLULOSE DERIVATIVES**

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН  
153045 Иваново, Россия, ул. Академическая, д. 1  
E-mail: ova@isc-ras.ru

*Изучено распределение ионов меди в гетерогенной системе диацетат целлюлозы – водно-органический раствор  $\text{CuSO}_4$ . Предложено корреляционное уравнение, описывающее влияние физико-химических свойств среды на коэффициент распределения ионов металла между сорбентом и раствором.*

*Copper ions distribution in heterogeneous system cellulose diacetate – water-organic solution of  $\text{CuSO}_4$  is studied. The correlation equation describing effect of physical and chemical medium properties on distribution factor of metal ions between a sorbent and a solution is offered.*

**Ключевые слова:** сорбция, диацетат целлюлозы, ионы меди, коэффициент распределения, органический растворитель, корреляционное уравнение.

**Keywords:** sorption, cellulose diacetate, copper ions, distribution factor, organic solvent, correlation equation.

Природа органического растворителя оказывает значительное влияние на равновесие процесса сорбции ионов металлов на целлюлозосодержащих сорбентах. Анализ литературы показал, что число работ, посвященных исследованию кинетики и термодинамики процессов сорбции ионов металлов из органических и водно-органических сред на целлюлозных полимерах ограничено [1 – 8]. Имеющиеся данные свидетельствуют как о снижении [1 – 3], так и об увеличении [4 – 8] сорбционной емкости ионитов по отношению к ионам металлов при добавлении органических жидкостей в водную фазу. При этом сведения об изменении кинетических характеристик сорбентов отсутствуют.

Для эффективного использования сорбентов на основе целлюлозы в промышленности и лабораторной практике необходимы систематические исследования сорбционных процессов в гетерогенной системе полимер–жидкость и установление количественной зависимости термодинамических параметров процесса от физико-химических свойств среды.

В настоящее время для количественного описания влияния физико-химических свойств органических растворителей на константы распределения веществ между дву-

~~~~~

мя жидкими фазами успешно применяют корреляционные уравнения, основанные на принципе линейности свободных энергий (ЛСЭ) [9, 10]. Одно из таких уравнений, предложенное Коппелем и Пальмом [11], отражает постулат аддитивности совместного влияния специфической и неспецифической сольватационной способности растворителя:

$$X = X_0 + yY + pP + eE + bB \quad (1)$$

где  $X$  – зависящая от растворителя физико-химическая характеристика;  $X_0$  – та же характеристика в газовой фазе или в инертном растворителе;  $Y$  – полярность растворителя, основанная на диэлектрической проницаемости, в форме функции Кирквуда:  $Y = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ ;  $P$  – параметр поляризуемости молекул растворителя в форме функции показателя преломления:  $P = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ ;  $E$  и  $B$  – эмпирические параметры электрофильности и нуклеофильности среды;  $y, p, e, b$  – константы чувствительности величины  $X$  к изменению соответственно полярности, поляризуемости, электрофильности и нуклеофильности среды.

Использование принципа ЛСЭ для описания термодинамики распределения ионов металлов между жидкой и твердой фазами позволит получить математическую связь между свойствами растворителей и эффективностью сорбции, что даст возможность регулировать условия извлечения веществ, а также может быть полезно для интерпретации химизма процесса.

Целью настоящей работы является исследование кинетики и равновесия процесса сорбции ионов металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водно-органических растворов и установление количественной зависимости параметра, характеризующего равновесие, от физико-химических свойств среды.

### Экспериментальная часть

В качестве сорбента был использован промышленный образец диацетата целлюлозы в виде гранул размером 0,3 – 11 мм. Бинарные водно-органические растворы готовили гравиметрически; содержание органического компонента составляло 0,14 м.д. Неводными компонентами были выбраны: протонные (этиловый, пропиловый и изопропиловый спирты, этиленгликоль, глицерин) и апротонные (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон, ацетонитрил) растворители, которые были очищены по известным методикам [12]. Соль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  была перекристаллизована из воды.

Кинетику сорбции ионов меди из водно-органических растворов  $\text{CuSO}_4$  исследовали методом ограниченного объема раствора в статических условиях при 293 К. Серия пробирок с одинаковыми навесками полимера  $m$  (0,05 г) и одинаковыми объемами  $V$  (0,005 л) водно-органического раствора сульфата меди помещали в термостат и выдерживали от 10 мин до 24 часов при перемешивании. Начальная концентрация ионов меди в растворе ( $C_0$ ) составляла  $1,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. После определенного времени выдержки  $\tau$  растворы отфильтровывали и в фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли остаточную концентрацию ионов меди ( $C_\tau$ ). Количество сорбированных ионов меди в фазе полимера ( $A_\tau$ ) рассчитывали по формуле (2):

$$A_\tau = \frac{C_0 - C_\tau}{m} V \quad (2)$$

Погрешность при определении величины  $A_\tau$  не превышала 7 %. Коэффициент распределения ( $K_d$ ) ионов металла между сорбентом и раствором рассчитывали как от-

ношение количества сорбированных ионов меди в фазе полимера ( $A_\tau$ ) к концентрации ионов меди в растворе ( $C_\tau$ )

$$K_d = \frac{A_\tau}{C_\tau}. \quad (3)$$

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили по программе мультилинейного регрессионного анализа, основанного на методе наименьших квадратов [13]. Степень связи между факторами и откликом характеризовали коэффициентом корреляции ( $r^2$ ). Оценка точности коэффициентов регрессии проводилась сравнением с квантилем распределения Стьюдента на уровне значимости 0,05. Значимость влияния отдельных факторов на отклик, в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [14], проверяли поочередным исключением параметров из уравнения регрессии и определением в каждом случае величины  $r^2$ .

### Обсуждение результатов

Время достижения сорбционного равновесия ( $\tau_{eq}$ ) в гетерогенной системе было установлено из кинетических опытов. Полученные результаты представлены в таблице. Как видно, при сорбции ионов Cu(II) из водного раствора CuSO<sub>4</sub> кажущееся равновесие устанавливается примерно за 60 минут. При переходе от водного к водно-органическим растворам сульфата меди время установления равновесия в гетерогенной системе сокращается при сорбции из водно-спиртовых растворов и увеличивается при добавках апротонных растворителей. Количество сорбированного металла в фазе полимера при сорбции ионов металла из водно-спиртовых растворов возрастает, а из растворов, содержащих апротонные растворители ДМСО и ДМФА, – резко сокращается по сравнению с аналогичным показателем для водного раствора. Наибольший рост величины  $K_d$  наблюдается при ведении в водную фазу двухатомного спирта – этиленгликоля.

Объяснение влияния растворителя на гетерогенное равновесие следует рассматривать с позиций представлений о механизме сорбции и данных о состоянии ионов металлов в водно-органических средах. Среди возможных механизмов связывания ионов металлов целлюлозосодержащими материалами помимо ионного обмена с участием карбоксильных групп (-COOH), отмечается комплексообразование групп -ОН и -СО- с гидратированными катионами [15]. Известно [16], что в зависимости от состава структура бинарной смеси вода-неэлектролит изменяется сложным образом, что приводит к изменению свойств этих растворов и, как следствие, к изменению характера сольватации ионов металлов. Очевидно, что все эти факторы будут влиять на сорбционное равновесие.

Предпринятые в ходе предварительных исследований попытки установления количественной связи коэффициентов распределения с какой-либо одной физико-химической характеристикой смешанного растворителя (полярность, диэлектрическая проницаемость, донорное число) следует признать неудачными. Поэтому для описания влияния водно-органического растворителя на коэффициент распределения ионов меди было использовано многопараметровое уравнение Коппеля-Пальма (1). В связи с отсутствием данных об электрофильности  $E$  и нуклеофильности  $B$  водно-органических растворителей было предложено вместо этих параметров использовать эмпирический параметр полярности Райхардта  $E_t^N$ , который отражает, помимо полярности и полярности, кислотность среды по Льюису [17]. Уравнение (1) преобразуется в (4):

$$X = X_0 + yY + pP + eE_t^N \quad (4)$$

В результате обработки по уравнению (4) экспериментальных данных, приведенных в таблице, были определены свободный член  $X_0$  и коэффициенты  $y$ ,  $p$ ,  $e$ , т. е. получена корреляционная зависимость коэффициента распределения ионов меди от физико-химических свойств водно-органических растворов. Однако при учете всех исследованных растворителей выявлена низкая степень корреляции  $\lg K_d$  со свойствами среды ( $r^2 = 0,770$ ). При исключении из расчета параметров растворов, содержащих этиленгликоль, ацетон и воду, коэффициент корреляции значительно повышается; при этом корреляционное уравнение имеет вид:

$$\lg K_d = (39,22 \pm 24,33) + (-16,82 \pm 9,72)P + (-114,62 \pm 49,19)Y + (19,70 \pm 4,29)E_t^N \quad (5)$$

$$r^2 = 0,944; n = 7.$$

#### Параметры процесса распределения ионов меди и физико-химические характеристики водно-органических растворов $\text{CuSO}_4$

| Неводный компонент   | $\tau_{eq}$ , мин | Характеристики растворов       |                                                |         | $K_d$ , л/г |
|----------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|---------|-------------|
|                      |                   | $P = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 2}$ | $Y = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$ | $E_t^N$ |             |
| Этанол               | 40                | 0,178                          | 0,488                                          | 0,972   | 0,390       |
| <i>n</i> -Пропанол   | 50                | 0,181                          | 0,488                                          | 0,967   | 0,200       |
| <i>изо</i> -Пропанол | 50                | 0,181                          | 0,486                                          | 0,955   | 0,230       |
| Этиленгликоль        | 40                | 0,187                          | 0,489                                          | 0,984   | 0,520       |
| Глицерин             | 40                | 0,192                          | 0,489                                          | 0,982   | 0,180       |
| ДМСО                 | 90                | 0,194                          | 0,490                                          | 0,947   | 0,037       |
| ДМФА                 | 60                | 0,188                          | 0,489                                          | 0,939   | 0,023       |
| Ацетонитрил          | 90                | 0,175                          | 0,489                                          | 0,963   | 0,150       |
| Ацетон               | 60                | 0,180                          | 0,487                                          | 0,937   | 0,140       |
| Вода                 | 60                | 0,171                          | 0,490                                          | 1       | 0,170       |

На основании величины коэффициента корреляции можно предположить, что уравнение (5) удовлетворительно описывает влияние природы жидкой фазы на распределение ионов меди в гетерогенной системе диацетат целлюлозы – водно-органический раствор. Это наглядно демонстрируется соотношением расчетных и экспериментальных значений коэффициента распределения (рис.). Как видно, для всех растворителей (за исключением удаленных из рассмотрения) точки, соответствующие полученным значениям  $\lg K_d$ , удовлетворительно укладываются вблизи биссектрисы координатного угла (прямая на рис.).

Однако анализ полученных значений критериев Стьюдента

$$t_P = -1,730; t_Y = -2,330; t_{E_t} = 4,590$$

свидетельствует о статистической ненадежности коэффициентов частных регрессий  $p$  и  $y$  ( $t_P, t_Y < t_{3;0.05} = 3,182$ ) [14]. В то же время при исключении из рассмотрения параметров поляризуемости ( $P$ ) и полярности ( $Y$ ) коэффициент корреляции существенно снижается

(до значений  $r^2 = 0,888$  и  $r^2 = 0,843$  соответственно). Поэтому эти факторы должны быть сохранены в уравнении.

Для сравнения степени влияния каждого из свойств растворителя на коэффициент распределения используемые переменные были нормализованы по методике [13] в соответствии с формулами:

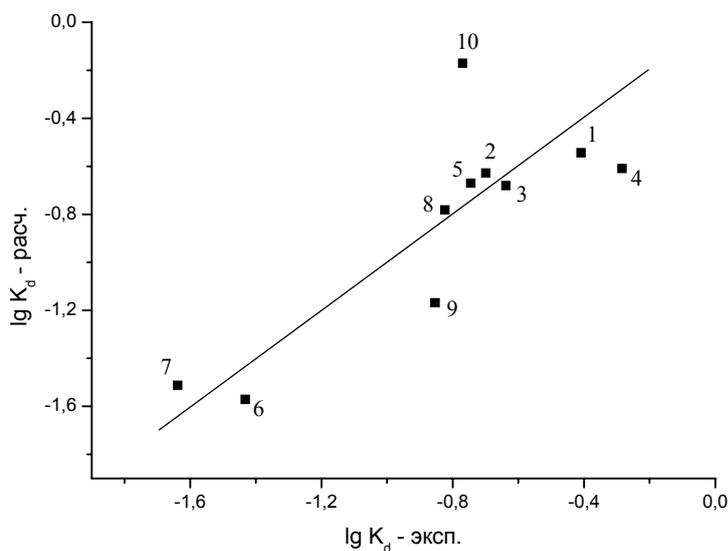
$$X' = \frac{X - \bar{X}}{S_X}; \quad x'_k = \frac{x_k - \bar{x}_k}{S_k}, \quad (6)$$

где  $\bar{X}$  и  $\bar{x}_k$  – средние значения переменных;  $S_A$  и  $S_k$  – их стандартные отклонения. В рассматриваемом случае  $X \equiv \lg K_d$ , а параметрами  $x_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) являются соответственно  $P$ ,  $Y$  и  $E_t^N$ . В результате этих преобразований корреляционное уравнение (5) преобразуется к виду:

$$(\lg K_d)' = (-0,27 \pm 0,16)P' + (-0,37 \pm 0,16)Y' + (0,65 \pm 0,14)(E_t^N)' \quad (7)$$

$$r^2 = 0,944; n = 7.$$

Как видно из (7), наибольшее влияние на величину  $\lg K_d$  оказывает параметр полярности Райхардта  $E_t^N$  (наибольший коэффициент при переменной). Поляризуемость  $P$  и полярность  $Y$  оказывают сопоставимое влияние на сорбционное равновесие. Анализ знаков при слагаемых в правой части уравнения (7) показывает, что при увеличении параметров  $P$  и  $Y$  коэффициент распределения понижается, а с ростом величины  $E_t^N$  – растет.



Соотношение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (5) значений  $\lg K_d$  процесса распределения ионов меди в гетерогенной системе диацетат целлюлозы – водно-органический раствор  $\text{CuSO}_4$ . Органическая добавка: 1 – этанол; 2 – *n*-пропанол; 3 – изо-пропанол; 4 – этиленгликоль; 5 – глицерин; 6 – диметилсульфоксид; 7 – диметилформамид; 8 – ацетонитрил; 9 – ацетон; 10 – вода

Результаты проведенного корреляционного анализа согласуются с представлениями о химизме процесса перехода ионов меди из водно-органического раствора в фазу полимера. С увеличением полярности ( $Y$ ) и поляризуемости ( $P$ ) бинарного раствора, содержащего ДМСО и ДМФА (0,14 м.д), наблюдается разрушение структуры воды, что способствует усилению неспецифической сольватации ионов меди растворителем и препятствует переходу  $\text{Cu(II)}$  в фазу сорбента (знак минус перед переменными). Напротив, в смешанных растворителях, содержащих одноатомные спирты, усиливается стабилизация структуры воды (снижение параметра  $P$ ), ослабляется ион-молекулярное взаимодействие иона металла с растворителем, что облегчает переход иона металла в фазу сорбента (рост  $\lg K_d$ ). Максимальное влияние на величину  $K_d$  оказывает параметр  $E_t^N$ , характеризующий электрофильную (специфическую) сольватацию растворителя. Увеличение  $K_d$  при сорбции  $\text{Cu(II)}$  из водных растворов этиленгликоля, вероятно, обусловлено образованием дополнительных связей второй окси-группы спирта с полимером.

### Выводы

1. Обнаружено, что природа органического растворителя оказывает влияние на кинетические и термодинамические параметры процесса сорбции ионов меди из водно-органических растворов.
2. Показано, что зависимость коэффициента распределения ионов  $\text{Cu(II)}$  от физико-химических характеристик среды (полярность, поляризуемость, параметр полярности Райхардта) хорошо описывается многопараметровым уравнением.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-96346 р-центр-а) и Минобрнауки РФ (проект РНП.2.2.1.1.7280).*

### Список литературы

1. *Burba P., Willmer P. G.* // *Talanta*. 1983. Vol. 30. № 5. P. 381 – 383.
2. *Schulec E., Remport-Horvath Zs., Lasztity A.* // *Talanta*. 1964. Vol. 11. № 6. P. 941 – 945.
3. *Зимина И. Ф., Капуцкий В. Е.* // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 1994. Т. 37. Вып. 10/12. С. 40 – 46.
4. *Remport-Horvath Zs., Ordogh M.* // *Magy kem folyoirat*. 1972. Vol. 78. № 8. P. 412 – 413.
5. *Kuroda Rokuro, Yoshikumi Nobitaka* // *Talanta*. 1971. Vol. 18. № 11. P. 1123 – 1127.
6. *Lasztity A., Nemeth M.* // *Acta chim. Acad. sci. hung.* 1978. Vol. 98. № 3. P. 285 – 291.
7. *Рожкова О. В., Багровская Н. А., Мясоедова В. В., Лилин. С. А.* // *Ж. прикл. хим.* 1992. Т. 65. Вып. 5. С. 982 – 986.
8. *Телегин Ф. Ю., Багровская Н. А., Шорманов А. В. и др.* // *ЖФХ*. 1994. Т. 68. Вып. 8. С. 1455 – 1458.
9. *Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Васютын Я. М.* // *ЖОХ*. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 722 – 727.
10. *Коренман Я. И., Тищенко Е. М.* // *Ж. прикл. хим.* 1980. Т. 53. Вып. 2. С. 445 – 448.
11. *Пальм В. А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.

- ~~~~~
12. *Вайсбергер А.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Мир, 1958. 518 с.
  13. *Ферстер Э., Ренц Б.* Методы корреляционного и регрессионного анализа. М.: Финансы и статистика, 1983. 302 с.
  14. *Макитра Р. Г.* // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58. Вып. 3. С. 260.
  15. *Багровская Н. А., Никифорова Т. Е., Козлов В. А.* // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 8. С. 1460 – 1464.
  16. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. С. 168 – 173.
  17. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

*Поступила в редакцию 10.10.2008 г.*