



UDK:661.183.12

Noila KUCHKAROVA,
Toshkent davlat texnika universiteti tayanch doktoranti
E-mail:kuchkarovanoila@gmail.ru
Sadritdin TURABDJANOV,
Toshkent davlat texnika universiteti
E-mail:tur_sad@mail.ru
Orif QODIROV,
O'zbekiston Milliy universiteti doktoranti

O'zbekiston Milliy universiteti professori, tex.f.d. S.E. Nurmonov taqrizi asosida

THE RESEARCH OF ACID-BASE AND SORPTION PROPERTIES OF MODIFIED KU-2-8 CATIONITE

Annotation

In this article, the presence of functional groups introduced into the standard KU-2-8 cation exchanger as a result of chemical modification is characterized by IR spectroscopy and potentiometric titration. When determining the acid-base properties of the cation exchanger, the pKa distribution indices of ionizable acid sites were calculated according to the Henderson-Hasselbach equation. The sorption properties of Cu(II) ions modified by the cation-exchange polymer KU-2-8-Ti(OH)₃ have been studied. It has been established that under dynamic conditions, 100 ml of the modified KU-2-8 cation exchanger completely sorbs 2480 ml of copper ions from a 0.1 N solution of copper sulfate.

Keywords: sorption, complexation, heavy metal ions, potentiometric titration

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНИТА КУ-2-8

Аннотация

В данной статье наличие функциональных групп, введенных в стандартный катионит КУ-2-8 в результате химической модификации, охарактеризовано методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. При определении кислотно-основных свойств катионита рассчитывались показатели распределения pKa ионизируемых кислотных центров по уравнению Гендерсона-Гессельбаха. Исследованы сорбционные свойства ионов Cu(II) модифицированным катионообменным полимером КУ-2-8-Ti(OH)₃. Установлено, что в динамических условиях 100 мл модифицированного катионита КУ-2-8 полностью сорбирует 2480 мл ионов меди из 0,1 н раствора сульфата меди.

Ключевые слова: сорбция, комплексообразование, ионов тяжелых металлов, потенциометрическое титрование

MODIFIKATSIYALANGAN KU-2-8 KATIONITINING KISLOTA-ASOS VA SORBSION XOSSALARINI TADQIQ ETISH

Annotatsiya

Ushbu maqolada kimyoviy modifikatsiyalash natijasida standart KU-2-8 kationitga kiritilgan funksional guruhlarining mavjudligi IQ-spektroskopiya va potensiometrlik titrlash orqali tavsiflandi. Kation almashinuvchining kislota-asos xossalari aniqlashda ionlanuvchi kislotali markazlarning taqsimlanish pKa ko'rsatkichlari Genderson-Gesselbax tenlamasi orqali hisoblab topildi. Modifikatsiyalangan KU-2-8-Ti(OH)₃ kation almashinuvchi polimeri bilan Cu(II) ionlarini sorbsiyalanish xossalari tadqiq etildi. Dinamik sharoitda 100 ml modifikatsiyalangan KU-2-8 0,1 n mis sulfat eritmasini tarkibidan 2480 ml mis ionlarini tulik sorbsiyalashi aniqlandi.

Kalit so'zlar: sorbsiya, kompleks hosil qilish, og'ir metal ionlari, potensiometrlik titrlash

Kirish. Mis ionlari suv xavzalariga gidrometallurgiya, farmatsevtika, oziq-ovqat va boshqa qator sanoat korxonalari oqovalari tufayli tushadi. Natijada suv muhitida yashaydigan tirik organizmlarga, aholiga va o'simliklarga o'z ta'sirini o'tkazishi mumkin. Belgilangan meyordan 0,1 mg/dm³ dan ortiq miqdorda gidrosferada bo'lishi insoniyat uchun falokatli hisoblanadi. Ushbu tadqiqot ishining maqsadi Cu(II) ionlarini modifikatsiyalangan KU-2-8-Ti(OH)₃ kation almashinuvchi bilan sorbsiyalanish xossalari oshirish va atrof-muhit obyektlariga ta'sirini kamaytirishdan hamda potensiometrlik titrlash egri chiziqlari orqali funksional guruxlarning rN muhitiga bog'liq holdagi ishchi intervalini aniqlashdan iborat bo'ldi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Turli xil obyektlardagi xlorid-, yodid-, bromid-, rodanid-, arsenat-, sianid-, ferrotsianid-, oksalat-, nitrit-, arsenit-, yodat-, xlorid-ionlarini shuningdek, ko'pgina metallarning kationlari (mis, kadmiy, simob, rux, vismut, qo'rg'oshin, temir va boshqalar) ni aniqlashda potensiometrlik tahlildan keng foydalaniladi. Biroq so'nggi yillarda bunday aniqlashlar ko'proq ion xromatografiyasi orqali amalga oshirilmoqda [1]. Ammo potensiometrlik tahlil ekologik obyektlar uchun va shuningdek ion almashinuvchi polimerlardagi funksional guruhlarini tavsiflashda o'zining amaliy ahamiyatini yo'qotgani yo'q [2-3]. Bundan tashqari potensiometrlik tahlil arzon, sodda va ishonchlidir [4]. Potensiometrlik tahlilni ikki usulda - to'g'ridan-to'g'ri potensiometriya va potensiometrlik titrlash sifatida amalga oshirish mumkin [5-6]. Ion almashinuvchi polimerlarning funksional guruxlarini asoslar yoki kislotalar bilan titrlash natijasida eritmaning neytrallanishini kuzatish mumkin. Ushbu jarayondagi eritmaga ajralib chiqqan proton yoki anionning dissotsiyalanish konstantalarini titrlash egri chizig'idan foydalanib hisoblash mumkin [7]. Shuning uchun potensiometrlik titrlash metall ionining mavjudligini yoki dissotsiyalanish konstantasini ko'rsatib beruvchi omil bo'lib xizmat qiladi. Dissotsiyalanish konstantasi ko'rsatkichi eritmaning pH muhitiga,

neytrallanish darajasiga va elektrolit konsentratsiyasiga bog'liqdir [8]. Shuni alohida qayd etib o'tish kerakki, funksional guruhlarining kislotali va elektrodonorlik xususiyatlari hamda metal ionlari bilan kordinatsion bog' hosil qilib bog'lanishi ionalmashinuvchi polimer karkasi strukturasi, tikilish darajasiga (standart KU-2-8 kationitida 8% divinilbenzol bilan tikilish darajasiga ega) bog'liq ekanligi adabiyotlardan ma'lum [9]. Kimyoviy modifikatsiyalash yo'li bilan standart KU-2-8 kationitiga kiritilgan funksional $-\text{SO}_3-\text{Ti}(\text{OH})_3$ guruhlarining mis ionlariga nisbatan selektivlik, tanlab ta'sir qilish xususiyatini oshirishda yordam beradi [10].

Tadqiqot metodologiyasi. Kimyoviy yo'l bilan modifikatsiyalangan kationalmashinuvchi polimerning strukturasi $-\text{Ti}(\text{OH})_3$ funksional guruhlar mavjud bo'lib, ularning ionitda ionlashish qobiliyati noma'lum. Kationitning ionlanish konstantalarini aniqlashda potensiomertik titrlash usulidan foydalanildi. Potensiomertik titrlash usuli bilan ionitlarni kislotasi-asosli xususiyatlarini o'rganish [11] adabiyotida berilgan. Bunda 0,1 n NaCl eritmadan foydalanilgan. 50 ml xajmli stakanga suvda bo'lgan modifikatsiyalashdan oldingi va keyingi ionitlardan 2 gramm miqdorda joylashtirildi. 0,1 n li NaCl eritmasidan soldik va aniq xajmda 0,1n NaOH li titratidan qo'shdik. Stakanlarning og'zini yaxshilab berkitdik (xavodagi SO_2 gazi kirmasligi uchun). 7 sutka davomida chayqatib turildi, so'ngra ionitlarni eritmadan filtrlab ajratdik. pH - 150 MI markali, xatoligi $\pm 0,01$ pH gacha aniqlikda bo'lgan pH -metr yordamida shisha elektrod ishtirokida o'lchab bordik. Kationitlarning kislotasi-asosli va sorbsiya xususiyatlarining o'rganish [12] ish bo'yicha olib borildi.

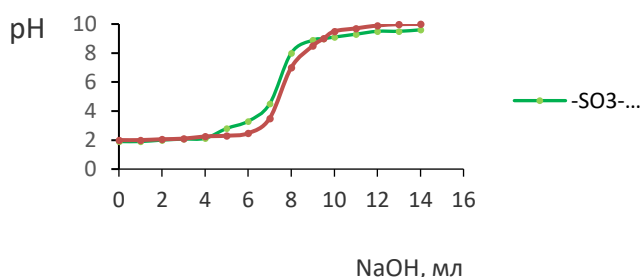
$$\text{pH} = \text{pK}_a - n \cdot \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Bu yerda - pK_a - taxminiy dissotsiatsiya konstantasi a- ionogen guruhlarining dissotsiatsiya darajasi; n- polimer tikilishning karakterlovchi o'zgarish son

$$n_1 = \text{tg} \beta = -0,36 \text{ va } n_2 = \text{tg} \gamma = -1,02.$$

Modifikatsiyalashdan oldingi va keyingi kationitlarning 0,1n CuSO_4 eritmasi bilan dinamik sharoitdagi mis ionlarini sorbsiyalash xususiyati o'rganildi. Modifikatsiyalangan quruq KU-2-8 ionitidan 100 gram o'lchab, diametri 25 mm o'lchamli shisha kolonnaga joylashtirildi. So'ngra 5%li HCl kislotasi eritmasi quyilib, 24 soatga qoldirildi. Belgilangan vaqt o'tkandan so'ng, distillangan suv bilan neytral xolga kelguncha yuvildi. Universal lakmus indikator qog'ozi bilan doimiy tekshirib borildi. Neytral xolga kelgan ionitning sorbsion xususiyatlarini dinamik sharoitda o'rganish uchun CuSO_4 tuzining 0,1n eritmasini kolonnaning pastki qismidan yuqoriga qarab, 8,3sm³/min tezlikda yo'naltirildi. Elyuat xajmi 250 sm³ bo'lgan kolbalarga yig'ib borildi va doimiy elyuatga o'tgan kalsiy miqdori titrlash orqali tahlil qilib borildi. Funksional guruhlar bilan bog'langan mis ionlari IQ-spektroskopiya usulida tahlil qilindi.

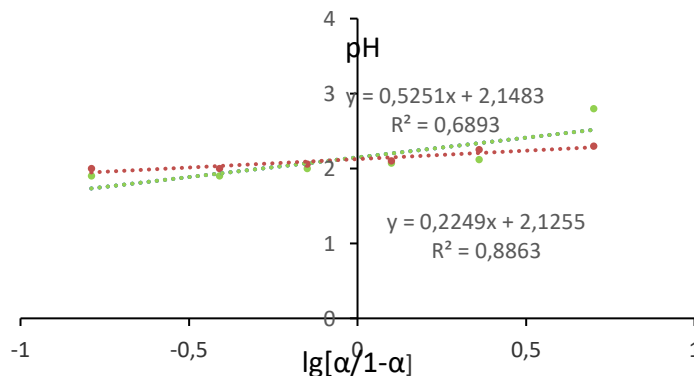
Tahlil va natijalar. Funksional guruhli ionitlarning dissotsiatsiya konstantasini bilish ma'lum rN oralig'ida sorbentlarning natriy, kalsiy, magniy, mis va boshqa kationlar bilan ionalmashish imkonini beradi. Shuningdek, izlanishlar natijasi ionitdagi ionogen guruhlar miqdorini aniqlash imkonini beradi. 1-rasmda KU-2-8 standart kationiti (1) va modifikatsiyalangan (2) kationitining potensiomertik titrlash egriqlari tahlil qilindi.



1-rasm. Namunali qator usuli bo'yicha ion almashinuvchi polimerlarning potensiomertik titrlash egri chiziqlari: modifikatsiyalangan (yashil) va standart KU-2-8 kationit (qizil)

Potensiomertik titrlash natijalarida koordinatalar sohaslarida olingan egri chiziqlar modifikatsiyalangan kationit bilan standart kationit funksional guruhlarida o'zgarishlar bo'lmaganini hamda kuchli kislotali sulfo $-\text{SO}_3\text{H}$ guruhlariga ega ekanligini ko'rish mumkin. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki, kimyoviy modifikatsiyalash natijasida kiritilgan $-\text{Ti}(\text{OH})_3$ funksional guruhlar sulfo guruhlariga xalaqit etmayapti va neytral reaksiya muhitini saqlayapti. Bu adabiyotlardan [13] kiritilgan $-\text{Ti}(\text{OH})_3$ guruhlarini kationit bo'ylab bir hilda taqsimlanmaganligi hamda ishqoriy va kislotali muhitlarga chidamliligidan dalolat beradi.

Kationitlarning protonli formalarini sorbsion qobiliyati ionogen guruhlarining dissotsiatsiya konstantasi qiymatlari (rK), orqali tavsiflash qabul qilingan bo'lib, tajriba natijalarini xisoblashdagi Genderson- Gesselbaxning modifikatsiyalangan tenglamasidan foydalanilgan [14]:



2- rasm. Modifikatsiyalangan (yashil) va standart KU-2-8 kationalmashinuvchilarning grafik usul bo'yicha taxminiy dissotsiatsiya konstantasini aniqlash

Olingan natijalar asosida KU-2-8 va ionalmashinuvchi polimerning xar xil rN qiymatlarda ionlanish konstanta kattaliklari, ya'ni ionogen guruhlarining xar xil neytralizatsiya darajalari topilgan.

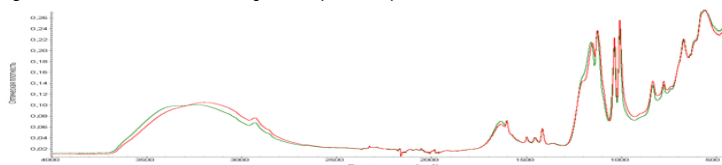
1- Jadval

Standart KU-2-8 kationitniy potentsiometrik titrlash natijalari

V(NaOH), ml	α	$1-\alpha$	$(1-\alpha)/\alpha$	$\lg \alpha/(1-\alpha)$	pH
1,0	0,14	0,86	0,16	-0,79	2,00
2,0	0,28	0,72	0,38	-0,41	2,06
3,0	0,42	0,58	0,71	-0,15	2,10
4,0	0,56	0,44	1,25	0,10	2,25
5,0	0,69	0,31	2,27	0,36	2,30
6,0	0,83	0,17	5,00	0,70	2,47

Xisoblashlar shuni ko'rsatadiki, Gendersona-Gesselbax tenglamaning koordinatalaridagi egri chiziqlar korelyatsiyaning yuqori koeffitsiyentiga ega ekanligini va shuning asosida pK_a qiymatni hisoblanganligini ko'rsatadi. Grafik usuli bilan quyidagi ionitlarning pK_a qiymatlari topilgan, KU-2-8 uchun 2,21, modifikatsiyalangan ionit uchun 2,27 (pK_I), sulfoguruh ($-SO_3H$) ga teng bo'lgan. 0,1 n li NaCl eritmada olingan (rK_a) qiymatlar kuchli kislotali ionitlar (sulfo) uchun xarakterlidir [15].

KU-2-8 funksional guruhlarga maqsadli kiritilgan $-Ti(OH)_3$ guruhlari adabiyotlardan [16] og'ir va rangli metal ionlari bilan kompleks hosil qilib sorbsiyalanishi ma'lum. Mis ionlarini sorbsiyalagan kationitning modifikatsiyalanmagan va modifikatsiyalangan IQ-spektrlari olindi va tahlil qilindi (3-rasm).



3-rasm. Modifikatsiyalangan kationit (qizil chiziqlarda) va mis ionlarini sorbsiyalashdan keyingi (yashil chiziqlar) IQ-spektrlari tahlili

Mis ionlarini modifikatsiyalangan kationitning funksional guruxlaridagi kislorod bilan bog'lanishi hisobiga chastotalarni to'liq uzunligi o'zgartirishini ko'rish mumkin [17]. Spektrning 3300-2900 cm^{-1} sohalardagi chastotalarni $\nu=135$ cm^{-1} ga siljishi modifikatsiyalangan ionitda ON^- guruhlari va N_2O molekulari mavjudligi vodorod bog'larini suv molekulari bilan assotsiatsiyasi shuningdek, mis ionlarini modifikatsiyalangan ionitga standart KU-2-8 kationitga nisbatan ko'proq sorbsiyalanganini, natijada H_2O molekularini Cu^{2+} ionlari bilan oktoedrik konfiguratsiya – $Cu(H_2O)_2+6$ hosil qilib bog'lanishi bilan tushuntiriladi [18]. Har ikki kationit suratlarida intensiv chiziqlarni 1200-1000 cm^{-1} sohalarda uchrashi – SO_3H guruhlari saqlanib qolganligini bildiradi. Bu o'rganilayotgan mis metalni kompleks hosil qilish orqali koordinatsion kimyoviy bog'lar hisobiga sorbsiyalanganini ko'rsatadi.

Xulosa va takliflar. Potensiometrik titrlash egrilari modifikatsiyalangan va standart KU-2-8 kationitlarida bir turdagi funksional $-SO_3H^+$ guruhlarning mavjud bo'lish imkoniyatini ko'rsatdi. Dinamik sharoitda 100 ml standart KU-2-8 kationiti 0,1 n mis sulfat eritmasini tarkibidan 2356 ml mis ionlarini to'liq sorbsiya kildi. Aynan shu sharoitda 100 ml modifikatsiyalangan KU-2-8 0,1 n mis sulfat eritmasini tarkibidan 2480 ml mis ionlarini to'liq sorbsiya qilganini ko'rish mumkin. Eksperimental tadqiqot natijalarini IQ-spektrlari tebranishlari bilan taqqoslanganda ham Cu^{2+} ionlari suv molekulari bilan koordinatsion bog' hosil qilib bog'langanini isbotladi.

ADABIYOTLAR

- Shataeva, L.K., Chernova, I.A., Vatsik, I. et al. An electrochemical description of the potentiometric titration of carboxylic cation exchangers. Russ Chem Bull 26, 315–320 (1977). <https://doi.org/10.1007/BF00921840>
- Kholodova Iu.D., Bondar' O.P. Potentsiometricheskoe titrovaniye v biologicheskikh issledovaniyakh [Potentiometric titration in biological studies]. Tsitologiya. 1980 May;22(5):499-513. Russian. PMID: 7001709.
- Frederick F. Cantwell and Donald J. Pietrzyk. Potentiometric titration of monofunctional bases in ion exchanger-aqueous solution medium. Multiple equilibria. Analytical Chemistry 1974 46 (3), 344-350. DOI: 10.1021/ac60339a036
- Son, W.-K., Kim, S. H., & Kim, T. I. (2000). Calculation on ion exchange capacity for an ion exchanger using the potentiometric titration. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 38(23), 3181–3188. doi:10.1002/1099-0488(20001201)38:23<3181::aid-polb180>3.0.co;2-e
- Потенциометрическое титрование. Методические указания к лабораторным работам «Определение pH и щелочности природной воды методом потенциометрического титрования», «Определение фосфатов методом потенциометрического титрования» / М-во образования и науки Рос. Федерации, Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т; сост. О. А. Кузнециков. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2015. — 24с.
- Комиссаренков А.А., Пруглю Г.Ф., Фёдоров В.А. Потенциометрия: учебно-методическое пособие/ СПб ГТУРП. - СПб., 2013. - 64 с.
- Zuyi, T., Jinzhou, D., & Taiwei, C. (1996). Potentiometric titration in studies of ion exchangers. Reactive and Functional Polymers, 31(1), 17–24. doi:10.1016/1381-5148(96)00036-3
- Vladimir S. Soldatov. Quantitative Presentation of Potentiometric Titration Curves of Ion Exchangers Industrial & Engineering Chemistry Research 1995 34 (8), 2605-2611. DOI: 10.1021/ie00047a008
- Бобкова Л. А., Козик В. В., Петрова В. В., Односторонцева Т. В. // ЖПХ. – 2012. – № 7. – С. 1084–1085
- Н. Кучкарова, С. Турабджанов. Титан(IV) оксиди билан модификацияланган КУ-2-8 катионитининг сорбцион хоссаларини тадқиқ қилиш. Kompozitsion materiallar. Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. Toshkent., 2022. №3., Б.232-235.
- Полянский Н.Г., Горбунок Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с
- Кучкарова Н и др. Модификация катионита КУ-2-8 растворами Титана (IV). Журнал Химия и химическая технология. Ташкент., 2022. №3., С.32-37. DOI: 10.34920/cce202235

13. Маторина Н.Н., Шепетюк Л.В., Карлина Л.В. и др. Кислотно – основные свойства иминодиацетатных амфотерных ионитов // Сорбция и хроматография. Сборник статей. М.: Наука, 1979. С. 122-125.
14. Аронбаев, С. Д., Насимов, А. М., & Аронбаев, Д. М. (2014). Потенциометрическое определение констант ионизации функциональных активных групп биополимеров клеточных стенок пивоваренных дрожжей. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (9-10), 174-177.
15. Нестеров Ю.В. Иониты и ионнообмен. Сорбционная технология при добыче урана и других металлов методом подземного выщелачивания. – Москва, 2007. 480с.
16. Пимнева, Л. А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 / Л. А. Пимнева, Е. Л. Нестерова //Современные наукоемкие технологии. Химические науки. -2008. -№4. -С. 15-19.
17. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с
18. Кравчук Л. С., Лысенко Г. Н., Богушевич С. Е., & Шункевич А. А. (2000). Исследование термодеструкции медьсодержащего катионита Фибан к-1 на воздухе. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 42 (11), 1918-1925.