

УДК 541(64 + 49):546.65

## ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ВИНИЛАЦЕТАТА С ИОНАМИ ЕВРОПИЯ, САМАРИЯ, ЛАНТАНА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

© 1994 г. Т. Г. Ханларов, Дж. Ю. Хамдо, Д. Г. Гамбаров

Бакинский государственный университет им. М.Э. Расулзаде  
370145 Баку, ул. Жахыда Халимова, 23

Поступила в редакцию 28.09.93 г.

Изучено комплексообразование ионов редкоземельных элементов, никеля и кобальта с сополимером малеиновой кислоты и винилацетата в водных растворах различной кислотности. Методом равновесного диализа определена сорбционная емкость сополимера в статических условиях в зависимости от pH и концентрации ионов европия, самария, лантана, никеля и кобальта при постоянной ионной силе  $\mu = 0.1$ . На основании данных равновесного диализа рассчитана константа устойчивости исследуемого сополимера с указанными металлами. Предложено использовать этот сополимер в качестве маскирующего вещества для ионов редкоземельных элементов при определении никеля и кобальта.

Взаимодействие полимеров с ионами металлов составляет основу процессов концентрирования, разделения, выделения металлов из различных природных и промышленных образцов, сточных вод [1]. Предварительное выделение и концентрирование мешающих ионов, как правило, улучшает метрологические характеристики аналитических методик определения микроколичеств элементов. Простота, селективность и эффективность выделения ионов за счет комплексообразования с полимерными лигандами привели к широкому распространению этого метода в аналитической химии. В настоящей работе изучено взаимодействие ионов европия(III), самария(III), лантана(III), никеля(II) и кобальта(II) с сополимером малеиновой кислоты и винилацетатом с целью применения этого сополимера в качестве полимерного маскирующего вещества.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер малеинового ангидрида с винилацетатом получали гетерогенной сополимеризацией мономеров в бензоле при 353 К в течение 2 ч в присутствии ДАК. Последний дважды перекристаллизовывали из этанола, мономеры очищали перегонкой. Полученный сополимер промывали эфиром и высушивали при 323 К в вакууме до постоянной массы; выход сополимера 95%. Состав сополимера определяли методом потенциометрического титрования и элементным анализом. Кислотное число сополимера равно 619 мг KOH/g (вычислено 609). Соотношение мономеров в сополимере соответствует молярному составу 1 : 1.

В ИК-спектре (спектрофотометр UR-20, таблетки сополимера с KBr) в области 4000 - 400 см<sup>-1</sup> наблюдаются характерные полосы поглощения

1850, 1790, 1740 см<sup>-1</sup> – валентные колебания группы C=O в ангидридах с пятичленными циклами; 1310 и 1230 см<sup>-1</sup> – валентные колебания связи C–O в циклических ангидридах; 3300 - 2700 см<sup>-1</sup> – широкая полоса валентных колебаний группы O-H для групп COOH с H-связью; 1720 и 1650 см<sup>-1</sup> – валентные колебания группы C=O в предельных алифатических кислотах с внутримолекулярной H-связью [2, 3].

ММ сополимера определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы "Уотерс" (рефрактометрический детектор) с использованием стирогелевых колонок с пористостью 200, 500, 1000 Å. Элюентом служил ТГФ, скорость подачи которого составляла 1.0 - 1.1 мл/мин. Навески образцов вводили в колонку в виде 0.1 - 0.2%-ного раствора в течение 1 мин, температура опытов 297.2 К. В работе использовали фракции сополимера с близкой средневесовой ММ, равной  $6.0 \times 10^4$ . Для получения узких фракций сополимер фракционировали методом дробного осаждения в системе диоксан–бензол.

Для опытов брали 0.1 М раствор сополимера; растворы солей металлов готовили, используя реактивы квалификации ч.д.а. Для поддержания постоянной ионной силы раствора ( $\mu = 0.1$ ) использовали раствор NaCl, необходимую кислотность раствора создавали с помощью ацетатно-аммиачных буферов. pH растворов контролировали с помощью прибора ЭВ-74 со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2. Для определения редкоземельных элементов в растворе использовали фотометрический реагент арсеназо(III); кобальт и никель определяли 4-(2-пиридил-азо)резорцином [4]. Концен-

трацию элементов рассчитывали с использованием градуировок, результаты обрабатывали статистически [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количественной характеристикой процесса комплексообразования полимерных лигандов с ионами металлов является константа устойчивости комплексов. Процессы комплексообразования полимеров с металлами отличаются от аналогич-

ных процессов с участием низкомолекулярных лигандов тем, что микроокружение соответствующих функциональных групп полимерного лиганда изменяется по мере протекания реакции. Поэтому константа устойчивости является функцией степени заполнения полимера ионами металлов. Наличие такой зависимости исключает возможность применения стандартных методов расчета констант устойчивости. В данной работе для определения констант устойчивости был использован модифицированный метод Гре-гора [6, 7].

Как известно, полимеры из-за большого размера макромолекул не проходят через полупроницаемые мембранны. Это позволяет использовать метод равновесного диализа для определения количества свободного и связанного с полимерным комплексообразователем металла.

На рис. 1 в качестве примера представлены кривые потенциометрического титрования сополимера в отсутствие и в присутствии ионов никеля. Видно, что кривые титрования сополимера в присутствии ионов металлов располагаются ниже кривой титрования самого сополимера. Это свидетельствует о наличии комплексообразования в растворе (при комплексообразовании металлов с карбоксильными группами выделяются ионы водорода, в результате чего кислотность среды возрастает).

Для прогнозирования применимости полимера в той или иной области pH необходимо знать его кислотно-основные свойства, сорбционную емкость при взаимодействии с ионами металлов и константы устойчивости образующихся комплексов с его участием.

Константы кислотной диссоциации функциональных групп сополимера определяли из данных потенциометрического титрования. По найденным значениям степени ионизации  $\alpha$  и соответствующим им pH строили зависимости  $pH - f(\lg \alpha / (1 - \alpha))$  и по тангенсу угла наклона полученной прямой вычисляли значения параметра в уравнении Гендерсона-Гасельбаха [1, 8, 9]

$$pK = pH - m \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \text{ или } pK = pH - m \lg \frac{[L^-]}{[LH]}$$

$$pK_{0.5} = 4.90 \pm 0.02; \quad m = 3.35 \quad (n = 5; \quad p = 0.95).$$

Одной из важнейших аналитических характеристик сополимера является его сорбционная емкость, которую определяли в статических условиях в зависимости от pH и концентрации металлов методом равновесного диализа.

На рис. 2 в качестве примера приведены изотермы сорбции ионов самария. Видно, что сорбционная емкость самария с увеличением pH возрастает и достигает максимального значения при pH 8. Это обусловлено наличием в составе сополимера слабокислотной группы COOH, диссоциация которой увеличивается при повышении pH.

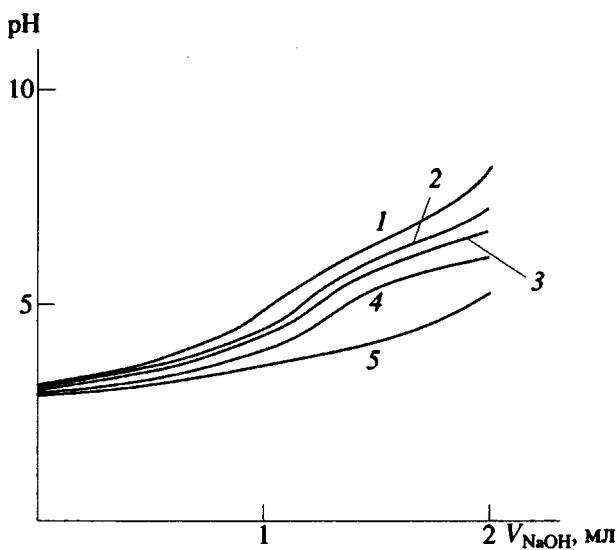


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования сополимера малеиновой кислоты и винил-акцетата при концентрации ионов никеля 0 (1);  $1 \times 10^{-4}$  (2);  $2.5 \times 10^{-4}$  (3);  $5 \times 10^{-4}$  (4) и  $1 \times 10^{-3}$  моль/л (5).  $[NaOH] = 1 \times 10^{-2}$  моль/л.

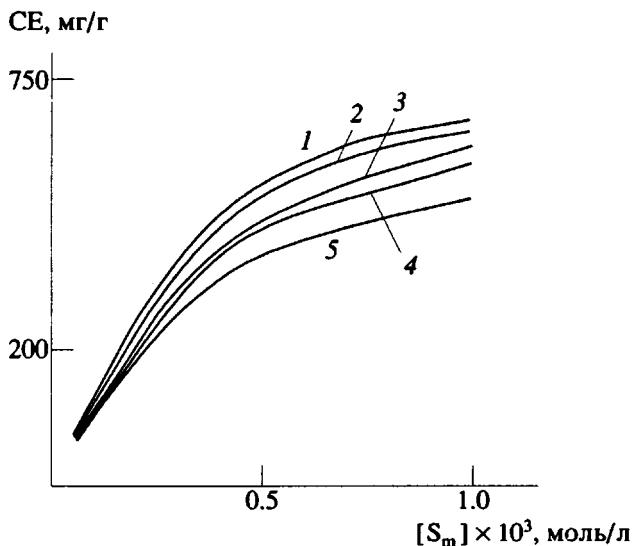
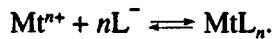


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов самария при pH 8 (1), 7 (2), 6 (3), 5 (4) и 4 (5). СЕ – сорбционная емкость.

Константы устойчивости комплексов сополимера малеиновой кислоты и винилацетата с ионами металлов

рН	Значения $\lg\beta$				
	Eu	Sm	La	Ni	Co
8	11.60	11.20	11.01	6.74	6.55
7	11.26	10.82	10.65	6.40	6.41
6	10.74	10.39	10.28	6.25	6.00
5	10.43	10.12	10.00	6.10	5.40
4	10.18	9.96	9.805	5.78	5.12

Из рисунка следует, что сорбционная емкость сополимера увеличивается с повышением концентрации ионов самария и почти достигает максимального значения при молярном соотношении металла : сополимер, равном 1 : 1. Образование комплекса иона металла  $Mt^+$  с функциональным звеном сополимера  $L^-$  можно представить следующим уравнением [1, 6, 7]:



Выражение для константы устойчивости комплекса имеет вид

$$\beta = \frac{[MtL_n]}{[Mt^{n+}] [L^-]^n}.$$

Концентрацию диссоциированных групп  $COO^- (L^-)$  определяли по уравнению

$$\lg [L^-] = \lg [LH] + \frac{pH - pK}{m},$$

где  $[LH] = [L]_{общ} - [NaOH] - [H^+]$ ,  $m$  – тангенс угла наклона прямой зависимости,  $[NaOH]$  – концентрация введенного раствора щелочи,  $[Mt^{n+}]$  – равновесная концентрация незакомплексованных ионов металла,  $[MtL_n]$  – равновесная концентрация комплекса:  $[MtL_n] = C_Mt - [Mt^{n+}]$ , т.е. разность между общей концентрацией ионов металла и равновесной концентрацией незакомплексованных ионов.

В таблице представлены результаты расчетов логарифма констант устойчивости комплексов сополимера малеиновой кислоты и винилацетата с ионами Eu(III), Sm(III), La(III), Ni(II) и Co(II). Значения  $\lg\beta$  комплексов увеличиваются с повышением pH, что объясняется увеличением  $[L^-]$  в растворе. Константы устойчивости комплексов редкоземельных элементов на 4 - 5 порядков больше констант устойчивости полимерных комплексов никеля и кобальта. По степени связанности в комплекс исследуемые металлы можно расположить в ряд

$$Eu \approx Sm \approx La \gg Ni > Co.$$

Полученные данные свидетельствуют о возможности использования сополимера малеиновой кислоты и винилацетата в качестве маскирующего вещества для ионов редкоземельных элементов при определении ионов кобальта(II) и никеля(II).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Салладзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. С. 336.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 289.
- Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 110.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 447.
- Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 432.
- Gregor H.P., Luttinger L.B., Loeb E.M. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 1. P. 34.
- Loeb E.M., Luttinger L.B., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 4. P. 366.
- Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 490.
- Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.

# Polymermetallic Complexes of the Maleic Acid–Vinyl Acetate Copolymer with the Ions of Europium, Samarium, Lanthanum, Nickel, and Cobalt

T. G. Khanlarov, Dzh. Yu. Khambo, and D. G. Gambarov

*Razul-zade State University, ul. Zhakhyda Khalimova 23, Baku, 370145 Azerbaijan*

**Abstract** – Complex formation of ions of rare-earth elements (nickel and cobalt) with the maleic acid–vinyl acetate copolymer was studied in aqueous solutions of different acidity. The sorption capacity of the copolymer was determined as a function of the pH of the solution and the concentration of the europium, samarium, lanthanum, nickel, and cobalt ions at constant ionic strength  $\mu = 0.1$  under static conditions using equilibrium dialysis. The stability constants for the complexes of this copolymer with these metals were calculated on the basis of the data of equilibrium dialysis. It is suggested to use this copolymer as a masking agent for the ions of rare-earth elements when determining nickel and cobalt.