

УДК 621

АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОВ АНИОНИТА АМ-26, НАСЫЩЕННОГО ИОНАМИ ХРОМА В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Асс. *Гетоева Е. Ю.*

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет),
г. Владикавказ, РСО-Алания, Россия

Дан анализ ИК-спектров анионита АМ-26 с различной предварительной обработкой, насыщенного ионами хрома из водных растворов.

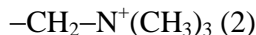
В качестве сорбента использовали анионит марки АМ-26.

Пористый анионит АМ-26 [1] смешанной основности со сферическими гранулами получен аминированием ХМС стирола и ДВБ смесью диметил- и триметиламинов. Со стиролдивенилбензольной полимерной матрицей, содержащей бензилдиметил-аминные и дибензилдиметиламмониевые функциональные группы.

Обменные группы:



Низкоосновная группа



Высокоосновная группа

Сорбент подвергали предварительной обработке в течение суток в 0,1 н растворах H_2SO_4 (кислая обработка), либо NaOH (щелочная обработка), или в дистиллированной воде.

Сорбцию осуществляли при различных значениях рН растворов. В исходном растворе устанавливали заданные значения рН, затем в раствор вводили сорбент. В процессе извлечения хрома величина рН растворов менялась, поэтому регулировали рН до заданного исходного значения [2, 3].

В ИК-спектрах анионита АМ-26 после сорбции из растворов с различной исходной концентрацией MeO_3 и разными значениями величины рН сорбции характерные полосы колебаний расположены в области $400\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$. В области колебаний $1300\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$

ИК-спектры остаются без существенных изменений. Возникновение связи «функциональная группа – противоион» практически не вызывает смещения полос поглощения противоионов по сравнению с простыми веществами [4].

В ИК-спектрах ионитов в сульфатной форме присутствует интенсивная полоса при 1110 см^{-1} , вызванная валентными колебаниями связей S=O в ионах SO_4^{2-} , сорбированных на активной группе.

Полнота насыщения анионита противоионом зависит от состояния последнего в равновесном растворе. При обработке хлорной формы анионитов растворами серной кислоты происходит сорбция сульфат- и бисульфат ионов и в ИКС наблюдается появление двух максимумов при 1180 и 1110 см^{-1} , интенсивность поглощения которых меняется при изменении концентрации раствора. Получить сульфатную форму высокоосновных анионитов можно при обработке их растворами солей серной кислоты.

В данной работе приводятся результаты исследования ИК-спектров сорбированных ионов хрома (VI) из водных растворов с различными кислотно-основными характеристиками и разными исходными концентрациями ионов хрома (VI). Характерные полосы колебаний расположены в области $400\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 показаны ИК-спектры анионита АМ-2б кислой обработки после сорбции Cr (VI) из водного раствора с исходной концентрацией $C_0 = 0,1 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$ в интервале величины рН = 0–11.

В спектре 2 анионита, насыщенного хромом, при рН раствора, равной 0, возникает сильная полоса поглощения 570 см^{-1} , 850 см^{-1} . Видоизменяется широкая полоса $1000\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ с тремя пиками 1050 , 1100 и 1150 см^{-1} , соответствующих ионообменной группе SO_4^{2-} , вместо неё возникают две широкие полосы поглощения с пиками 1040 и 1170 см^{-1} . Уменьшается по интенсивности полоса поглощения 960 см^{-1} , также соответствующая ионообменной группе SO_4^{2-} . Сравнивая ИК-спектры не насыщенного хромом ионита и сорбировавшего хром из сильноокислого раствора с рН=0, можно заключить, что вновь возникшие полосы поглощения связаны с сорбированными полимером хромат-ионами. Это полосы поглощения 560 , 850 , 1040 и 1170 см^{-1} . Известно [5], что

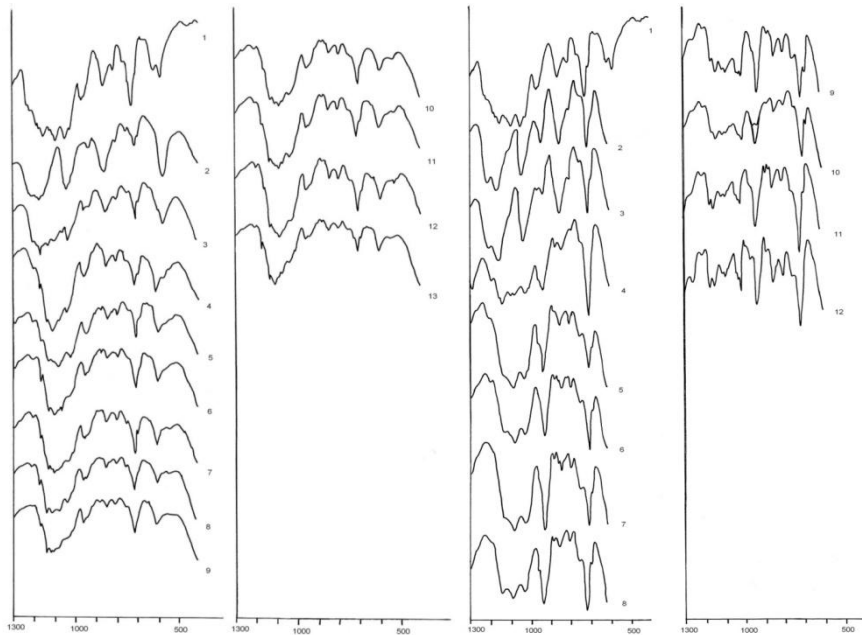
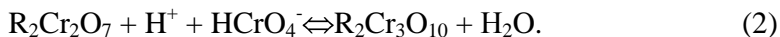
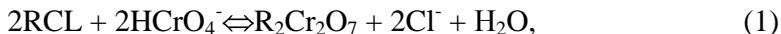


Рис. 1. ИК-спектры АМ-26 при его кислой обработке после сорбции из раствора хрома, $C_0 = 0,1 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$; 1 – АМ-26 при его кислой обработке до контакта с раствором хрома. Спектры после сорбции хрома из раствора с величиной рН: 2 – 0; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 3; 6 – 4; 7 – 5; 8 – 6; 9 – 7; 10 – 8; 11 – 9; 12 – 10 и 13 – рН 11.

Рис. 2. ИК-спектры АМ-26 при его кислой обработке после сорбции из раствора хрома, $C_0 = 0,9 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$; 1 – АМ-26 при его кислой обработке до контакта с раствором хрома. Спектры после сорбции хрома из раствора с величиной рН: 2 – 1; 3 – 0; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 4; 8 – 5; 9 – 6; 10 – 7; 11 – 8; 12 – 9.

в 0,002–0,005 М растворах хроматов при рН < 4 концентрация ионов HCrO_4^- больше, чем концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; в 0,02–0,05 М растворах наоборот, концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превышает концентрацию HCrO_4^- и в 0,5 м растворах концентрация иона HCrO_4^- становится меньше 10 %.

Однако установлено, что на анионите имеют место реакции:



Анион уже в разбавленных кислых растворах находится в форме бихромата. Соответственно можно говорить о том, что при $\text{pH} = 0$ сорбируются ионы хрома $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, причем они замещают ионообменные группы SO_4^{2-} .

Спектры 3 ($\text{pH} 1$) и 4 ($\text{pH} 2$) также существенно отличаются друг от друга. Возникает широкая полоса поглощения от 970 до 1250 см^{-1} с несколькими пиками – 1040, 1100, 1170 см^{-1} . Интенсивность этой полосы поглощения с ростом pH возрастает. В спектре 4 ($\text{pH} 2$) её максимальная интенсивность соответствует 1100 см^{-1} . Увеличивается интенсивность пика с частотой 950 см^{-1} . В спектре 5 ($\text{pH} 3$) новых полос поглощения нет, но меняются интенсивности полос с частотами 1020, 1080 и 1130 см^{-1} . В спектре 6 ($\text{pH} 4$) происходит небольшое смещение максимума в полосе поглощения 850 и 1100 см^{-1} по сравнению со спектром 5. Некоторые различия в этих спектрах объясняются, скорее всего, неоднородностью состава сорбируемых ионных форм хрома. ИК-спектры 6, 7, 8 ($\text{pH} 4,5$ и 6) практически не отличаются друг от друга. Лишь немного увеличилась интенсивность пика 1020 см^{-1} в спектре 7 ($\text{pH} 5$). В спектре 9 ($\text{pH} 7$) уменьшается интенсивность полосы поглощения 1040 см^{-1} . Следовательно, в области $\text{pH} = 4-7$ сорбируется одна и та же ионная форма хрома. В этой области pH хром присутствует в виде CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и HCrO_4 . Уменьшение интенсивности полосы поглощения 1040 см^{-1} связано с уменьшением в растворе доли ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В спектре 10 ($\text{pH} 8$) возникает полоса поглощения 540 см^{-1} и дальше в спектрах 11, 12, 13 она также присутствует. Кроме того, в этих спектрах несколько смещаются максимумы в широкой полосе $980-1200 \text{ см}^{-1}$. В спектре 13 ($\text{pH} 11$) интенсивность пика 1040 см^{-1} уменьшилась. Это связано с наличием в растворе только ионов HCrO_4^- и CrO_4^{2-} для Cr и бихромата, сорбированных на ионообменнике, характерен ряд полос: Cr – 884 и 830 см^{-1} , бихромат – 936, 879, 824 и 768 см^{-1} .

Анализ приведенных ИК-спектров позволяет говорить о том, что качественно отличаются между собой спектры, полученные на АМ-26 при сорбции из растворов с $\text{pH} 0$, $\text{pH} 1$, pH от 2 до 6 и интервале $\text{pH} = 7-11$.

По характеру изменений представленных ИК-спектров можно заключить, что состав сорбированных анионитом АМ-26

ионов хрома претерпевает изменения в зависимости от pH раствора. Из сильноокислых водных растворов хрома (pH 0) сорбируются полимерные соединения. В кислых растворах (pH 1) полимеры менее сложной структуры. И далее, при понижении кислотности (pH от 2 до pH 7) происходит как уменьшение доли хрома находящегося в полимерной форме, так и степени его полимеризации. В щелочной области сорбируется мономер.

На рис. 2 представлены спектры ионита АМ-2б при его кислотной обработке сорбента, насыщенного ионами хрома из водных растворов с $C_0 = 0,9 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$ в интервале величины pH = 1–9.

В спектрах 2 (pH-1) и 3 (pH 0) появляются новые полосы поглощения 850, 940, 1040 и 1150 см^{-1} . Интенсивность полосы 940 см^{-1} в спектре 3 уменьшается, что свидетельствует об уменьшении в фазе смолы содержания бихромата. В остальном спектры совпадают, а значит, из растворов сорбируются одни и те же формы ионов хрома. В спектре 4 (pH 1) широкая полоса 840 см^{-1} резко падает по интенсивности. Полоса поглощения 940 см^{-1} увеличивает интенсивность. Полосы 1040 и 1150 см^{-1} также теряют интенсивность и между ними, накладываясь, возникает новая полоса поглощения 1080 см^{-1} .

С уменьшением кислотности раствора спектры 5 (pH 2), 6 (pH 3) и 7 (pH 4), полосы поглощения 1080 см^{-1} и 940 см^{-1} увеличиваются по интенсивности, а также возникают новые небольшие полосы поглощения 800 и 840 см^{-1} . В спектре 8 (pH 5) эти полосы сохраняются. Спектр 8, по сравнению с предыдущими, видоизменяется в области 980–1200 см^{-1} – уменьшается интенсивность этой широкой полосы и четко выделяются три максимума 1040, 1080 и 1140 см^{-1} . В спектре 9 (pH 6) эта область еще больше видоизменяется: широкая полоса поглощения 980–1200 см^{-1} расщепляется на три сложного вида полосы 1000, 1080 и 1140 см^{-1} . В спектрах 10 (pH 7), 11 (pH 8) и 12 (pH 9) эта область соответствует спектру, полученному на АМ-2б без какой-либо обработки и с водной и щелочной обработкой. Область 980–1200 см^{-1} соответствует колебаниям ионообменных групп в SO_4^{2-} . При щелочной активации сорбента эта ионообменная группа отсутствует.

Спектры на рис. 2 можно разделить на группы, полосы поглощения которых отличаются только интенсивностью:

- спектры, полученные после сорбции из растворов при pH 0 и 1.
- спектры, полученные из растворов при pH = 2–5,
- спектры, полученные из растворов при pH = 6–9.

Различие спектров этих групп можно связать с сорбцией разных ионных форм хрома в приведенных областях pH.

На рис. 3 представлены ИК-спектры анионита АМ-2б при его щелочной обработке, насыщенного ионами хрома из раствора с $C_0 = 0,9 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3$ и в интервале величины pH = 1–7.

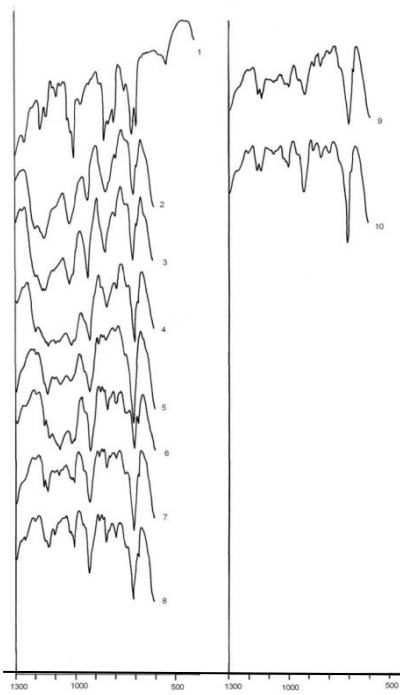


Рис. 3. ИК-спектры АМ-2б при его щелочной обработке после сорбции из раствора хрома,

$$C_0 = 0,9 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3.$$

1 – АМ-2б при его щелочной обработке до контакта с раствором хрома.

Спектры после сорбции хрома из раствора с величиной pH:

2 – 1; 3 – 0; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 4; 8 – 5; 9 – 6; 10 – 7.

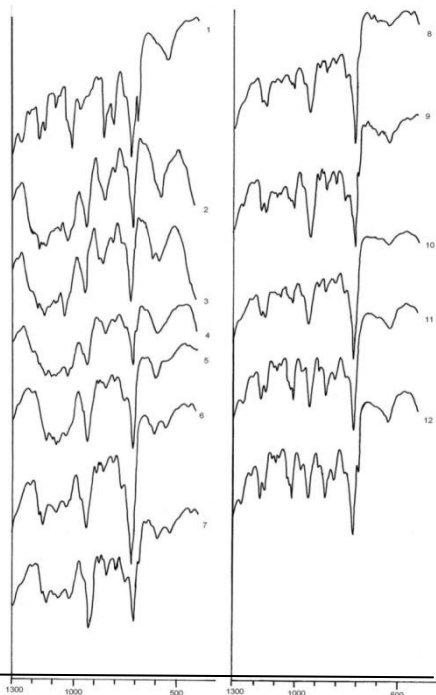


Рис. 4. ИК-спектры АМ-2б при его водной обработке после сорбции из раствора хрома,

$$C_0 = 0,9 \text{ г/дм}^3 \text{ CrO}_3.$$

1 – АМ-2б при его водной обработке до контакта с раствором хрома. Спектры после сорбции хрома из раствора с величиной pH:

2 – 1; 3 – 0; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 4; 8 – 5; 9 – 6; 10 – 7; 11 – 8; 12 – 9.

На спектре 2 (рН = -1) видоизменяется пик 700 см^{-1} , расширяется сложная полоса в области $780\text{--}900$ с пиками 800 и 840 см^{-1} , появляются новые интенсивные полосы 940 , 1040 и широкая двойная полоса поглощения в области $1060\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ с плечом 1100 и пиками 1050 и 1200 см^{-1} .

В спектре 3 (рН = 0) увеличивается интенсивность полос 800 и 940 см^{-1} . Видоизменяется широкая двойная полоса поглощения в области $1060\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ – увеличивается ее интенсивность и меняется контур плеча 1100 см^{-1} . В спектре 4 (рН 1) появляется небольшой пик 860 см^{-1} , область 880 до 1240 см^{-1} сливается в сложную сплошную полосу с несколькими максимумами – 940 , 1000 , 1040 , 1080 , 1140 и 1200 см^{-1} . В спектре 5 (рН 2) в интервале частот $780\text{--}900\text{ см}^{-1}$ вместо широкой полосы с тремя пиками и большой интенсивностью образуются три маленьких отдельных пика 790 , 850 и 880 см^{-1} . В области $980\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ – тройной пик 1040 , 1080 и 1140 см^{-1} . В спектре 6 (рН 3) интенсивность полос поглощения 790 и 850 см^{-1} увеличивается по сравнению с предыдущим спектром 5, и широкая сложная полоса поглощения в котором сильно увеличилась – интенсивность полосы поглощения 1080 см^{-1} в области $980\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. В спектре 7 (рН 4) в интервале $900\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ присутствуют две двойные полосы с пиками $1000\text{--}1020$ и $1140\text{--}1160\text{ см}^{-1}$ вместо широкой сложной полосы в этой области частот в предыдущем спектре 6. Спектр 8 (рН 5) – немного возрастает по интенсивности полоса поглощения 790 см^{-1} по сравнению с предыдущим спектром 7. Видоизменяется область $980\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ – нет полосы поглощения с частотой 1080 см^{-1} и появляется небольшой по интенсивности пик 1100 см^{-1} . На частоте 1160 см^{-1} небольшой пик в двойной полосе спектра 7 присутствует в спектре 8 в виде плеча пика 1140 см^{-1} . Спектры 9 (рН 6) и 10 (рН 7) отличаются лишь интенсивностями полос.

Спектры 2 и 3 (рН-1 и 0) идентичны, что свидетельствует о сорбции в этих условиях кислотности одних форм хрома. Спектр 4 не совпадает со спектрами 3 и 5, отражая некий переходный вариант. Вероятнее всего, это смесь нескольких полимерных форм ионов хрома. Спектры 5 и 6 (рН 2 и 3) практически не отличаются друг от друга – сорбирован ион хрома одной и той же формы. Спектры 7, 8, 9, 10 (рН = 4–7) также идентичны между собой.

Спектры на рис. 3 можно разделить на группы, полосы поглощения которых отличаются только интенсивностью:

– спектры, полученные после сорбции из растворов при $\text{pH}=1$ и $\text{pH}=0$,

– спектры, полученные из растворов при $\text{pH} = 1$,

– спектры, полученные из растворов при $\text{pH} = 2, 3$,

– спектры, полученные из растворов при $\text{pH} = 4-7$.

На рис. 4 представлены спектры анионита АМ-2б с водной обработкой насыщенного из водных растворов хрома с $C_0 = 0,9 \text{ г/дм}^3$ CrO_3 в интервале величины $\text{pH} = -1-9$.

В спектре 2 ($\text{pH} = -1$) по сравнению со спектром АМ-2б водной обработки без насыщения хромом (спектр 1) появляется полоса поглощения 575 см^{-1} . Присутствуют полосы поглощения $800, 845, 940, 1030 \text{ см}^{-1}$ и сложная полоса с пиками 1130 и 1160 см^{-1} . В спектре 3 ($\text{pH} 0$) появляется двойная полоса поглощения $580 - 620 \text{ см}^{-1}$. Максимум следующего пика смещается на 810 см^{-1} . У полосы поглощения 850 возникает плечо 870 см^{-1} . Присутствует полоса 950 см^{-1} , соответствующая ионообменной группе SO_4^{2-} . Широкая полоса поглощения с максимумами $1140-1170 \text{ см}^{-1}$. В спектре 4 ($\text{pH} 1$) – в области частот $500-680 \text{ см}^{-1}$ вместо двух пиков в спектре 3 находится один широкий пик с максимумом 600 см^{-1} . Уменьшается интенсивность полосы поглощения 840 см^{-1} . В тройном пике увеличилась интенсивность полосы поглощения 1080 см^{-1} . В спектре 5 ($\text{pH} 2$) уменьшается интенсивность полосы поглощения 950 см^{-1} и увеличивается у полос 800 и 880 см^{-1} . В интервале частот $980-1200 \text{ см}^{-1}$ широкая полоса с тремя максимумами $1040, 1080$ и 1140 см^{-1} , из которых большей интенсивностью обладает центральный пик 1080 см^{-1} . В спектре 6 ($\text{pH} 3$) появляется полоса поглощения 550 см^{-1} . Увеличивается интенсивность маленькой полосы поглощения 880 см^{-1} . Уменьшается интенсивность широкой полосы $980-1200 \text{ см}^{-1}$, особенно ее максимумов 1040 и 1080 см^{-1} . В спектре 7 ($\text{pH} 4$) изменения лишь количественные – по сравнению со спектром 6 еще больше интенсивность пиков 800 и 880 см^{-1} и уменьшилась интенсивность полосы поглощения 1040 см^{-1} . Спектры 8, 9 и 10 очень схожи между собой и отличны от предыдущих – в области частот $980-1200$ присутствуют маленькие полосы поглощения 1010 см^{-1} , практически ушла полоса поглощения 1080 и есть средняя полоса по-

глощения на 1140 см^{-1} . В спектрах 11 и 12 (рН 8 и 9) в области от 780 см^{-1} до 900 см^{-1} широкая полоса поглощения с тремя максимумами 800 , 850 и 880 см^{-1} . Появляется маленький пик 980 см^{-1} соответствующий иону CrO_3 .

Можно говорить о том, что в сильноокислой области рН-1 и рН 0 сорбированы ионитом АМ-2б разные полианионные формы хрома.

Спектры, соответствующие сорбции при рН 1, 2, 3, 4, также имеют существенные различия, что может объясняться наличием в растворе при этих рН смеси различных полианионных форм одновременно, относительное содержание которых меняется в зависимости от конкретного рН. Поддержание рН постоянным приводит к сохранению определённого баланса различных полианионных форм хрома и созданию условий для преимущественной сорбции одной из присутствующих в растворе форм.

В слабоокислой области спектры поглощения схожи – это рН 5 и рН 6 – сорбированна одна и та же форма аниона хрома. В этой области кислотности хром присутствует в форме HCrO_4^- и CrO_4^{2-} . С уменьшением кислотности относительное содержание HCrO_4^- падает и в щелочной среде присутствует, а соответственно сорбируется анион CrO_4^{2-} . Спектры, полученные на АМ-2б после насыщения хромом из растворов с рН 7, 8, 9, одинаковы по набору полос поглощения и отличаются только их интенсивностями, что соответствует разной степени насыщения анионами хрома из растворов.

Спектры на рис. 4 можно разделить на группы, соответствующие разным формам поглощенного анионитом АМ-2б хрома:

- спектр, полученный после сорбции из растворов при рН -1,
- спектр, полученный из раствора при рН = 0,
- спектр, полученный из раствора при рН = 1,
- спектр, полученный из раствора при рН = 2,
- спектр, полученный из раствора при рН = 3,
- спектр, полученные из раствора при рН = 4,
- спектры, полученные из растворов при рН = 5–6,
- спектры, полученные из растворов при рН = 7–9.

Таким образом, предварительная обработка существенно влияет на разнообразие анионных форм хрома, сорбированного АМ-2б.

На рис. 5 представлены спектры анионита АМ-2б при его водной обработке после сорбции из хромсодержащих растворов с разной начальной концентрацией по CrO_3 и значением величины $\text{pH} = 4$. Спектры расположены в порядке возрастания концентрации исходного раствора.

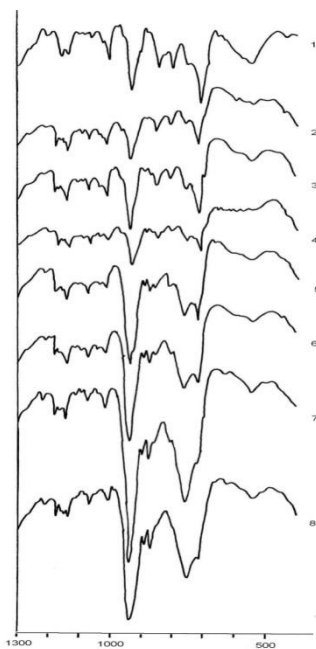


Рис. 5. ИК-спектры АМ-2б при его водной обработке после сорбции из раствора хрома с исходной концентрацией $C_0 \text{CrO}_3$:
 1–0,4 г/дм³, 2–0,6 г/дм³, 3–0,8 г/дм³,
 4–1 г/дм³, 5–1,5 г/дм³, 6–2 г/дм³,
 7–3 г/дм³, 8–4 г/дм³
 при величине $\text{pH}=4$.

По мере роста концентрации хрома в исходном растворе в спектрах поглощения насыщенного хромом сорбента происходит увеличение интенсивности и ширины полосы поглощения с частотой 860 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы поглощения 940 см^{-1} . При этом в спектрах, соответствующих концентрациям 1–0,4 г/дм³, 2–0,6 г/дм³ и 3–0,8 г/дм³, изменений практически нет. В спектре 4–1 г/дм³ нет полосы поглощения 540 см^{-1} . В спектрах 5–1,5 г/дм³, 6–2 г/дм³, 7–3 г/дм³, 8–4 г/дм³ расширяется и увеличивается по интенсивности полоса поглощения 860 см^{-1} , почти перекрывая в 7 и 8 полосу 810 см^{-1} . Меняется только интенсивность полос поглощения, а набор полос поглощения остается одинаковым.

Характер изменения ИК-спектров в зависимости от начальной концентрации хрома в растворе говорит о том, что с

увеличением концентрации степень полимеризации хрома растет.

Анализ ИК-спектров рис. 1 – 5 позволяет сделать следующие выводы. Состав сорбированных анионитом АМ-2б ионов хрома претерпевает существенные изменения в зависимости от pH раствора и способа предварительной обработки сорбента. Из

сильнокислых водных растворов хрома (рН 0) сорбируются полимерные соединения. В кислых растворах (рН 1) полимеры менее сложной структуры. И далее, при понижении кислотности (рН от 2 до рН 7) происходит как уменьшение доли хрома находящегося в полимерной форме, так и степени его полимеризации. В щелочной области сорбируется мономер. Водная обработка сорбента приводит к большему разнообразию анионных форм хрома, сорбированных на АМ-2б. Поддержание рН постоянным приводит к сохранению определённого баланса различных полианионных форм хрома и созданию условий для преимущественной сорбции одной из присутствующих в растворе форм.

С учётом литературных данных можно предположить, что в выбранных условиях эксперимента не происходит сорбции хрома как бихроматного аниона. Полученные результаты позволяют утверждать, что две аминогруппы полимера сольватируют один анион хрома, причем в фазе всех исследуемых анионитов вне зависимости от структуры функциональных групп, сначала образуется монохромат-анион, а затем происходит полимеризация хрома в фазе сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Каталог. М., 1980. С. 11.
2. *Воропанова Л. А., Гетоева Е. Ю.* Патент 2091317 РФ. 1997. С 02 F 1/28. БИ № 27. Способ адсорбции ионов из водных растворов.
3. *Воропанова Л. А., Гетоева Е. Ю.* Способ адсорбции ионов из водных растворов // Труды СКГТУ. 1998. Вып. 4. С. 127–133.
4. *Мелешко В. П., Углянская В. А., Завьялова Т. А.* ИКС поглощения ионитов. Воронеж. 1972. 80 с.
5. *Мелешко В. П., Евсикова Л. П., Куролап И. С., Новиков Н. П.* / Сб.: Теория и практика сорбционных процессов. 1975. Вып. 10. Воронеж. С. 64–68.

