

УДК 543.544: 546.837: 54. 412.2 : 541. 49

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОРБЦИИ ВАНАДИЯ(IV, V) КРЕМНЕЗЕМОМ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ГРУППАМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В.И.Фадеева, Т.И.Тихомирова, О.Я. Борбулевич, Ю.А. Кирьянов,
В.М.Иванов

(кафедра аналитической химии)

Проведено математическое моделирование равновесной многокомпонентной физико-химической системы сорбции ванадия(IV, V) кремнеземом, химически модифицированным группами иминодиуксусной кислоты (L). Получены адекватные математические модели, включающие для ванадия (IV) комплексы $VO(L)$, $VO(OH)L^+$, $VO(OH)_2L_2^-$ и для ванадия (V) VO_2L^{-2} , образующиеся на поверхности сорбента с группами L. Рассчитаны константы устойчивости ($\lg \beta$) $10,66 \pm 0,05$ [$VO(L)$], $5,51 \pm 0,14$ [$VO(OH)L^+$], $-(2,8 \pm 0,5)$ [$VO(OH)_2L_2^-$], $12,24 \pm 0,06$ [VO_2L^-].

Выявление закономерностей комплексообразования ионов металлов с привитыми на поверхности сорбента лигандами, необходимое для решения практических задач, например оптимизации сорбционного концентрирования и разделения, невозможно без знания состава образующихся комплексов и их количественных характеристик. Комплексообразование при сорбции ионов металлов сорбентами обычно рассматривают с позиций координационной химии низкомолекулярных соединений. Но такой подход не учитывает принципиального различия между реакциями иона металла в гомогенной среде и в фазе сорбента. В литературе существует относительно мало работ, посвященных определению констант устойчивости комплексов на поверхности хелатообразующих сорбентов. В случае органополимерных сорбентов расчет количественных характеристик комплексообразования на поверхности обусловлен рядом сложностей [1]. Первая из них заключается в необходимости учета подвижности полимерных цепей. В случае несшитого линейного полимера при сорбции изменяются формы молекулы вследствие перехода от глобулярной к линейной конформации; для сшитого полимера наблюдается изменение емкости сорбента. При комплексообразовании

ионов металла с несколькими лигандами происходит деформация полимерной цепи, что уменьшает устойчивость комплекса, и более того, так как энергия деформации цепи различна, образуются комплексы с различными константами устойчивости. Другая сложность заключается в том, что концентрация ионов в фазе сорбента и в растворе не совпадает вследствие доннановского исключения ионов.

Расчет в случае химически модифицированных кремнеземов (ХМК) гораздо проще. Во-первых, так как кремнезем обладает жестким каркасом, то сорбенты на его основе не набухают, не меняют объема и не деформируются при сорбции, что позволяет пренебречь изменением конфигурационной энтропии матрицы. Во-вторых, ХМК получают на основе широкопористых или непористых образцов, поэтому вклад доннановского исключения ионов в первом случае невелик, а во втором отсутствует. Это обстоятельство позволяет надеяться на получение адекватного описания сорбции на ХМК выбором соответствующей модели комплексообразования.

В ранних работах сорбционные системы описывали как гомогенные, относя концентрацию закрепленных частиц к объему жидкой фазы. Условность такого допущения

очевидна. Предложение рассматривать систему как гетерогенную также не решает проблему определения концентраций. Гетерогенное описание системы сорбент - раствор основывается на модели "слоя конечной толщины" [2]. Как правило, описывая сорбцию на поверхности ХМК, прибегают к неизбежному, но не всегда правомерному приближению, что реальный адсорбционный слой сжимается до монослоя, образованного функциональными группами привитого реагента и образующимися комплексами.

Неопределенность при измерении концентраций привитого лиганда и образующихся на поверхности сорбента комплексов отсутствует при использовании модели "полидентатного связывания" [3, 4]. В ее основе лежит следующее положение: реакция ионов металла с несколькими *n*-привитыми лигандами рассматривается как реакция с одним *n*-дентатным лигандом. Равновесные концентрации закрепленных на поверхности частиц относят к массе сорбента, а частиц в растворе – к объему раствора. Уравнения, характеризующие модель полидентатного связывания, справедливы в условиях постоянства констант протонирования закрепленных лигандов, что реализуется при высоких ионных силах раствора, образовании только одного комплекса и малых степенях заполнения поверхности ХМК.

Метод математического моделирования, основанный на статистическом принципе максимального правдоподобия, позволяет рассчитывать ступенчатые константы устойчивости, не вводя какие-либо ограничения [5].

Учитывая преимущества метода математического моделирования, мы решили использовать этот метод для изучения комплексообразования ванадия (IV, V) с привитыми группами иминодиуксусной кислоты на поверхности кремнезема.

Экспериментальная часть

Исходные растворы ванадия (IV, V) готовили растворением VOSO_4 в 0,01 М HCl и NH_4VO_3 в воде; концентрацию устанавливали титриметрически. Для создания ионной силы использовали раствор NaCl . Концентрацию ионов водорода контролировали на приборе "рН-121". Распределение ванадия контролировали в водной фазе спектрофотометрически по реакции с ксиленоловым оранжевым. Спектр ЭПР образцов записывали на приборе "ЭПР-В". Математическое моделирование осуществляли на компьютере "IBM-PC-AT-386" по программе AUTOEQIL, описанной в работе [6]. В качестве сорбента (ИДА-сорбент) использовали кремнезем, химически модифицированный группами иминодиуксусной кислоты с концентрацией функциональных групп 0,2 ммоль/г, зернением 100 – 200 мкм.

Результаты и их обсуждение

Комплексообразование ванадия (IV) с ИДА-сорбентом. Задачей математического моделирования является прежде всего построение математической модели, адекватно отра-

жающей результаты эксперимента, и определение оценок параметров модели (констант устойчивости комплексов β). Если измеряемое свойство химической системы y (в данной системе рН) представляет собой известную функцию от значений вектора контролируемых переменных x и вектора неизвестных параметров

$$E(y/x) = f(x, \beta),$$

то решением обратной задачи будет получение наилучших оценок параметров β_i . Оно достигается минимизацией в пространстве искомым параметров меры отклонения экспериментальных данных от расчетных.

Следовательно, основным статистическим критерием значимых химических превращений служит функция минимальных значений суммы взвешенных квадратичных отклонений величины отклика рН. Соответственно решение вопроса о включении в модель того или иного комплекса, расчет констант устойчивости варьированием этих величин определялись требованием минимизации функционала вида

$$F = S(\beta) = \sum [pH_{i, \text{расч}} - pH_{i, \text{экс}}(\beta)]^2.$$

Исходя из соображений последовательного усложнения модели системы, представлялось целесообразным определить константы протонирования привитой группы иминодиуксусной кислоты (в дальнейшем H_2L) из данных независимого эксперимента. Согласно работам [1, 3], эти константы при достаточно большой и постоянной ионной силе раствора не зависят от степени оттитрованности сорбента. Следовательно, найденные константы протонирования не будут варьироваться при моделировании комплексообразования, что приведет к упрощению расчетов. Константы рассчитывали по данным потенциометрического титрования (рис. 1). Стехиометрическая матрица была составлена в базисе: H^+ , L^{2-} . В модель были включены следующие ионные и молекулярные формы: H^+ , OH^- , L^{2-} , HL^- , H_2L . Количество вещества в водной фазе относили к объему, а на сорбенте – к его массе, в расчет включены значения рН для 24 точек.

В качестве начального приближения констант использовали литературные значения протонирования *N*-метилимидиуксусной кислоты:

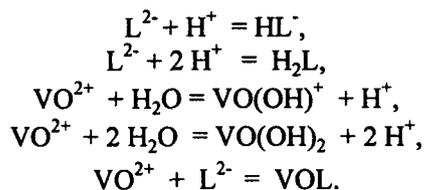
$$\lg \beta = 9,56, \lg \beta = 11,86 [7], \text{ и было получено } F = 3,0086.$$



При варьировании этих констант функционал уменьшился и составил $F = 0,24804$. Практически расхождение между вычисленными и измеренными значениями рН составляло 0,06 – 0,08 и было случайным. В результате получили следующие константы протонирования:

$$\lg \beta_1 = 8,61 + 0,08; \quad \lg \beta_2 = 11,98 + 0,13.$$

Математическое моделирование комплексообразования ванадия (IV) с ИДА-сорбентом проводили по данным двух независимых экспериментов: изучению распределения металла между водной фазой и фазой сорбента в зависимости от pH водной фазы и по данным потенциометрического титрования сорбента в присутствии ванадия (IV). В первом случае моделирование проводили в режиме двух откликов, т.е. минимизацию осуществляли по pH и процентному содержанию металла в водной фазе (рис.2,а). Стехиометрическая матрица была составлена в базисе: H^+ , L^{2-} , VO^{2+} . В стартовую модель входили следующие ионные и молекулярные формы: H^+ , OH^- , VO^{2+} , HL^- , L^{2-} , H_2L , $VO(OH)^+$, $VO(OH)_2$. Константы устойчивости форм $VO(OH)^+$ и $VO(OH)_2$ взяты из литературы [8], равны соответственно $\beta_1 = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$ и $\beta_2 = (1,8 \pm 0,7) \cdot 10^{22}$ (при моделировании не варьировались). В ходе программы в модель был включен комплекс VOL, который улучшил аппроксимацию эксперимента. Проверены также комплексы $(VOHL)^+$, $[VO(OH)L]$, VO_2L^{2-} , $VO(OH)_2L^{2-}$, VOH_2L . Однако ни один из них не уменьшил значение F . Отклонение расчетного значения от экспериментального было в пределах $+0,09$ и $F = 0,10957$. Итак, адекватное описание эксперимента по изучению сорбции наблюдалось при включении в модель следующих равновесий:



Рассчитана константа устойчивости комплекса VOL, равная $\lg \beta = 10,66 \pm 0,05$.

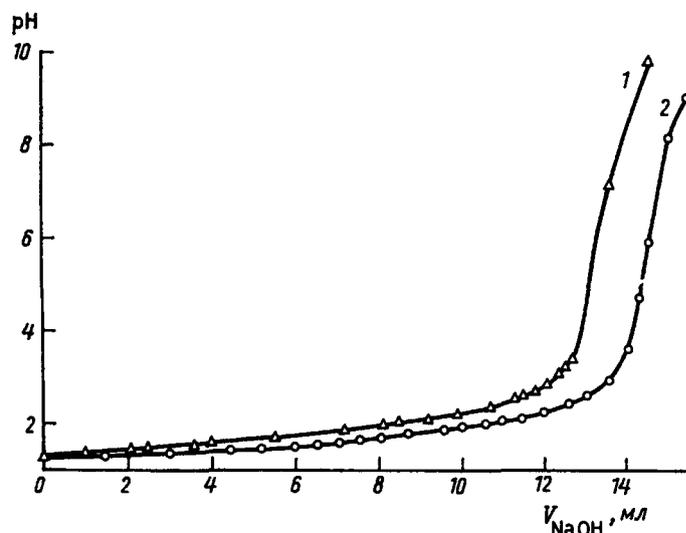


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ИДА-сорбента: 1 – в отсутствие; 2 – в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ М ванадия(IV) ($m_{\text{сорб}} = 0,5\text{г}$; $0,0821$ М NaOH; $V_B = 21$ мл, $I(\text{NaCl}) = 0,18$)

При обработке данных потенциометрического титрования, руководствуясь соображениями последовательного усложнения модели, было решено найденную ранее константу устойчивости комплекса VOL не варьировать в данных расчетах. Расчет проводили по результатам потенциометрических титрований при концентрации ванадия $2,10^{-3}$ М (рис. 1) и $4 \cdot 10^{-3}$ М, общее число точек 51. В стартовую модель были включены следующие ионные и молекулярные формы: H^+ , OH^- , VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO(OH)_2$, HL^- , L^{2-} , VOL. По результатам математического моделирования в модель были включены также следующие равновесия:

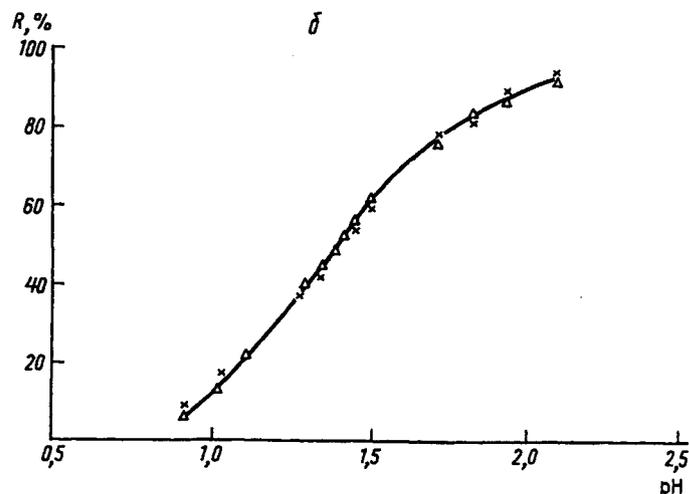
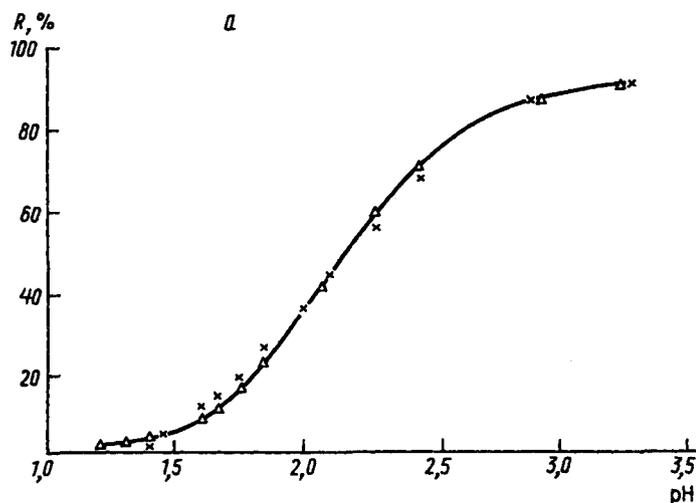
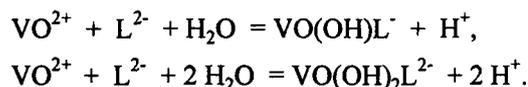


Рис. 2. Зависимость от pH раствора степени извлечения: а – ванадия(IV) ($c = 6,64 \cdot 10^{-5}$ М); б – ванадия(V) ($c = 7,73 \cdot 10^{-6}$ М). 1 – расчет по модели, 2 – эксперимент ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_B = 10$ мл)

Рассчитаны константы устойчивости ($\lg \beta$) комплексов $\text{VO}(\text{OH})\text{L}^-$ и $\text{VO}(\text{OH})_2\text{L}_2^{2-}$, равные соответственно $5,51 \pm 0,14$ и $-(2,8 \pm 0,5)$. Были также проверены комплексы: VOHL^+ , VOL_2^{2-} , $\text{VO}(\text{OH})_3\text{L}_3^{3-}$, $\text{V}(\text{OH})_2\text{L}_2^{2+}$, $(\text{VO})_2\text{L}_2^{2+}$, но ни один из них не уменьшил значение F , равное 1,1005. Для проверки прогнозирующих свойств модели сопоставлены экспериментальная зависимость сорбции ванадия(IV) ИДА-сорбентом от pH с рассчитанной по модели (рис. 2). Для оценки правильности модели проведен эксперимент по изучению сорбции ванадия(IV), в котором варьировали навеску сорбента (концентрация ванадия(IV) $6,64 \cdot 10^{-5}$ М, объем водной фазы 10 мл)

| $m_{\text{сорб}}, \text{г}$ | pH | $R_{\text{эксп}}, \%$ | $R_{\text{расч}}, \%$ |
|-----------------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| 0.1 | 2.20 | 44 | 40 |
| 0.2 | 2.15 | 60 | 57 |
| 0.3 | 2.10 | 78 | 76 |
| 0.4 | 2.07 | 83 | 83 |

Как видно из представленных данных, совпадение экспериментально полученных и рассчитанных степеней извлечения ванадия удовлетворительно. Модель удовлетворительно описывает систему в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$ М и области pH 1,3 – 7,0.

Таким образом, получена адекватная математическая модель, включающая комплексы VOL , $\text{V}(\text{OH})\text{L}^-$ и $\text{VO}(\text{OH})_2\text{L}_2^{2-}$, образующиеся на поверхности сорбента с привитыми группами иминодиуксусной кислоты. Допол-

нительная информация о координации привитых групп иминодиуксусной кислоты была получена из спектров ЭПР комплекса ванадия(IV) на поверхности ИДА-сорбента. Из сравнения значений $g_{\text{ср}} = 1,966 \pm 0,010$ и $A_{\text{ср}} = 105$ Гс комплекса ванадия(IV) с иминодиуксусной кислотой в растворе ($g_{\text{ср}} = 1,966 \pm 0,001$ и $A_{\text{ср}} = 105$ Гс [9]) можно сделать вывод об образовании связи V – ИДА на поверхности сорбента.

Комплексообразование ванадия(V) с ИДА- сорбентом.

Исследований, непосредственно подтверждающих образование комплексов ванадия(V) на поверхности ИДА-сорбента не проводили, как это было сделано в случае ванадия(IV). Однако вывод о комплексообразовании можно сделать на основании литературных данных по изучению комплексов ванадия(V) с иминодиуксусной кислотой, привитой к органополимерной матрице [10]. Математическое моделирование проводили в режиме двух откликов: pH и концентрации ванадия(V) в водной фазе (рис. 3). В стартовую модель были включены следующие ионные и молекулярные формы: H^+ , OH^- , L^{2-} , HL^- , H_2L , VO_2^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$. Константы устойчивости гидроксо-комплексов ванадия(V) ($\lg \beta$) взяты из работы [11]: $12,16 \pm 0,03$ и $23,78 \pm 0,02$ для $\text{VO}_2(\text{OH})$ и $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ соответственно. Адекватное описание эксперимента получено при включении в модель комплекса VO_2L^- , константа устойчивости комплекса $\lg \beta = 12,24 \pm 0,06$. Отклонение $\text{pH}_{\text{расч}}$ от $\text{pH}_{\text{эксп}}$ было статистическим и в области 0,14 pH, $F = 0,2705$. Были проверены также комплексы VO_2HL , $\text{VO}_2(\text{OH})\text{L}_2$, $\text{VO}_2\text{L}_2^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2\text{L}_3^{3-}$, но ни один из них не был включен в модель, так как функционал не уменьшился.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии /Под ред. Г.В.Лисичкина. М., 1986.
2. Лишко Т.П., Глуценко Л.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Бугаевский А.А., Донская Н.Д. //ЖФХ. 1991. 65. С. 2996.
3. Кудрявцев Г.В. // ЖФХ. 1987. 61. С. 468.
4. Кудрявцев Г.В. //ЖФХ. 1986. 60. С. 2359.
5. Гурсан В.Е. Теория вероятности и математическая статистика. М., 1977.
6. Кирьянов Ю.А. Математическое моделирование равновесий сложного комплексообразования в растворе. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1991.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. М., 1988.
8. Мельчакова Н.В., Хаджидеметриу Д.Г., Краснянская Н.А., Пешкова В.М. //ЖНХ. 1971. 16. С. 1981.
9. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М., 1993.
10. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М., 1971.
11. Щербакова С.А., Краснянская Н.А. // ЖНХ. 1978. 23. С. 770.

Поступила в редакцию 07.05.96