

ТЕОРЕТИЧНИЙ ПОШУК КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧА ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

І.С. ЗАЙЦЕВА, канд. хім. наук, доцент; **Т.Д. ПАНАЙОТОВА**, канд. хім. наук, доцент

Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова

61002, Україна, м. Харків, вул. Маршала Бажанова, 17

Стічні води ряду промислових виробництв характеризуються складним фізико-хімічним складом мінерального та органічного характеру і є високотоксичними для навколишнього природного середовища. Актуальність проблеми скорочення скидання іонів важких металів пов'язана не тільки з природоохоронними та рибогосподарськими цілями, а й з необхідністю подолання великих труднощів, що виникають в процесі промислового та господарсько-питного водопостачання з вододжерел, забруднених високотоксичними сполуками.

Найсучаснішим методом очистки стічних вод від важких металів є використання іонообмінних смол – полімерів, що містять функціональні групи, здатні ефективно зв'язувати певні катіони, виличаючи їх із розчину. Дані матеріали складаються з полімерної основи з прищепленою на неї функціональною групою, здатною до реакції комплексоутворення з катіоном металу. При цьому однією з центральних проблем є забезпечення селективності екстракції конкретного катіона іонообмінною смолою.

Одержано велику кількість хелатоутворюючих смол на основі штучних (полістирол і його сополімери, поліакрилати) й природних (хітозан) полімерів, що містять хелатуючі групи різної природи [1]. Серед таких функціональних груп присутні, зокрема, залишки імінодіоцтової кислоти (аналога ЕДТА) [2], гідроксихіноліну [3], дитизону [4] та інших поширених комплексоутворювачів.

З великої кількості різноманітних функціональних груп, які використано у розробці полімерних комплексоутворювачів, фрагмент імінодіоцтової кислоти є одним з найбільш простих. Матеріали на її основі – так звані Chelex 100 та Chelex 20 від Bio-Rad Laboratories, Inc. є поширеним засобом для очистки речовин за допомогою іонного обміну.

З метою підвищення селективності іонітів до певних металів до складу смол вводять речовини, здатні утворювати з іонами цих металів внутрішньокмплесні сполуки (хелати). Одним з найпоширеніших хелатних агентів є ЕДТА - етилендіамінтетраацетат, динатрієва сіль якого називається трилон Б.

Широке використання ЕДТА в якості хелатуючого агента обумовлено її здатністю зв'язувати і ефективно виводити з води іони важких металів. Пояснюється це тим, що дані іони, як правило, самі є сильними комплексоутворювачами. Комплекс, який метал утворює з ЕДТА, дуже міцний.

Після зв'язування ЕДТА в металевий комплекс іони металів залишаються в розчині, але проявляють знижену реакційну здатність.

Універсальність ЕДТА проявляється в здатності утворювати комплекси з усіма катіонами, присутніми у воді. Чотирьохвалентного метали утворюють найбільш стійкі комплексонати в сильно кислих розчинах при $\text{pH} < 1$, тривалентні – при $\text{pH} 2\text{--}3,5$. Комплексонати важких двовалентних металів утворюються при $\text{pH} 3,5\text{--}5$, лужноземельних – при $\text{pH} 7\text{--}12$.

ЕДТА має значні переваги перед іншими органічними кислотами, які використовувались раніше для тих же цілей, наприклад щавлевої кислотою. Так, комплексонати $\text{Fe} (2+, 3+)$ за стійкістю на $10\text{--}15$ порядків вище відповідних оксалатів.

Експериментальні дані відносно селективності екстракції важких металів за допомогою Chelex є загальнодоступними [5]. Імінодіоцтова кислота є досить простою модельною сполукою для теоретичного вивчення рівноваги комплексоутворення. Слід також відзначити високу конформаційну лабільність функціональної групи на її основі, що, з одного боку, має ускладнювати розробку селективного матеріалу для комплексоутворення, з іншого – можливо, дозволить виявити наявність або відсутність впливу на комплексоутворення іонних радіусів.

Запропоновано метод, який передбачає квантовохімічні розрахунки енергій комплексоутворення імінодіоцтової кислоти з металами, що дає можливість теоретичної оцінки селективності вилучення катіонів важких металів зі стічних вод.

Розрахунки енергій проводились методом RHF 6-31G(d,p) з урахуванням MP2-кореляції та впливу розчинника (H_2O) методом РСМ – як різниця між повними енергіями комплексів з сумою енергій катіону і ліганду.

Виявлено тенденцію до кореляції між розрахованими енергіями комплексоутворення у ряді комплексних сполук на основі діаніону імінодіоцтової кислоти з катіонами металів та експериментальними даними з селективності екстракції катіонів полімерним матеріалом на основі імінодіоцтової кислоти.

Список джерел:

1. Oshita K., Motomizu Sh. // Bunseki Kagaku. – 2008. – V. 67. – No. 5. – P. 291 - 311.
2. Chen C.-Y., Chen S.-Y. // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – V. 94. – P. 2123 – 695.
3. Gladis J. M., Rao T. P. // Anal. Bioanal. Chem. – 2002. – V. 373. – P. 867 – 869.
4. Wu D., Wang A., Guo L. // Anal. Sci. – 2006. – Vol. 22. – P. 1245 – 1248.
5. Chelex®100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual.
6. Luo, H., S. Dai, Bonnesen, P. V. // Analytical Chemistry. – 2004. – V. 76. – No. 10. – P. 2773 – 2779.
7. Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
8. Flyes T. M., Gandour R. D., J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. – 1992. – V. 12. – P. 313 – 332.