

## ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

УДК 544.43:546.74

### КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ (II) – ПОЛИСТИРОЛ-АЗО-ХРОМОТРОПОВАЯ КИСЛОТА

М. А. Бабуев<sup>1</sup>, А. М. Амиров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный университет

<sup>2</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН

На основании априорной информации и первичных физико-химических исследований составлены вероятные механизмы взаимодействия ионов никеля (II) с полистирол-азо-хромотропной кислотой. С применением методов расчета феноменологической кинетики к данной химической системе составлена и решена ее кинетическая модель. Атомно-абсорбционным и потенциометрическим методами установлены зависимости изменений концентраций ионов никеля (II) и водорода в ходе взаимодействия с сорбентом. На основании вычисленных кинетических параметров предложен наиболее вероятный механизм взаимодействия ионов никеля (II) с полистирол-азо-хромотропной кислотой.

Probable mechanisms of interaction of ions of nickel (II) with polystyrene-azo-chromotropic acid are offered. Calculation of phenomenological kinetics of the given system allowed to make and solve its kinetic model. Dependences of changes of concentration of ions of nickel (II) and hydrogen during interaction with a sorbent have been established by the potentiometric and AA-spectroscopic methods. On the basis of kinetic parameters the most probable mechanism of interaction of ions of nickel (II) with polystyrene-azo-chromotropic acid is offered.

Ключевые слова: полистирол-азо-хромотропная кислота; никель (II); кинетические кривые; константа скорости реакции; механизм взаимодействия.

Keywords: polystyrene-azo-chromotropic acid; nickel (II); kinetic curves; constant of reaction speed; interaction mechanism.

О наиболее вероятном механизме взаимодействия ионов никеля (II) с модифицированным сорбентом на основе сополимера стирола с дивинилбензолом – полистирол-азо-хромотропная кислота – можно судить на основании оценки кинетических параметров его взаимодействия с функционально-аналитическими группами (ФАГ) сорбента в условиях планируемого эксперимента.

Расчет кинетических систем и оценка кинетических параметров взаимодействия реагентов в гомогенной среде рассмотрены в таких работах, как [1, 2]. Однако в литературе практически нет работ по оценке кинетических параметров взаимодействия органических реагентов, закрепленных на полимерных матрицах, с металлами в гетерогенной среде [3, 4].

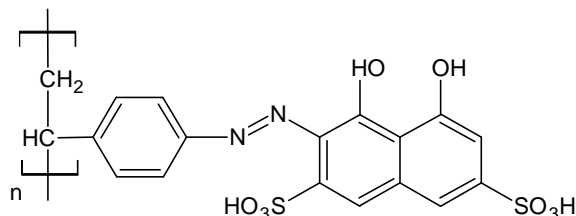
Настоящая работа посвящена расчету кинетических параметров взаимодействия функционально-аналитических групп (ФАГ) сорбента с ионами никеля (II), на основании которых можно будет говорить о наиболее вероятном механизме их взаимодействия.

Полистирол-азо-хромотропная кислота, используемая в качестве хелатообразующего сорбента для концентрирования ионов никеля (II), содержит различные ФАГ (гидроксо –ОН, сульфо –SO<sub>3</sub>H, диазо –N=N–), с которыми взаимодействуют эти ионы при образовании хелатных циклов. Указанные ФАГ по-разному взаимодействуют с ионами никеля (II) в растворе и характеризуются соответствующими константами скоростей реакций комплексообразования.

#### Экспериментальная часть

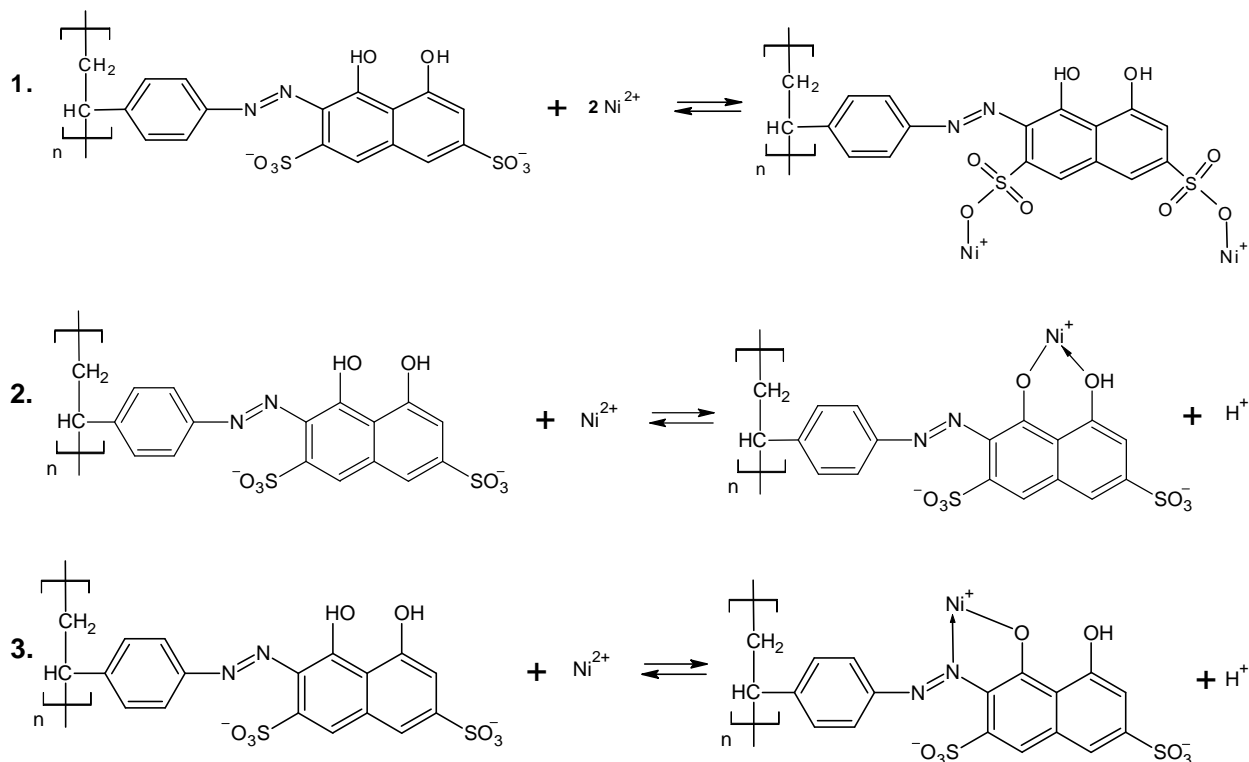
**Исходные вещества.** Стандартный раствор никеля (II) с концентрацией 1 мг/мл (ГСО 7265-96). Рабочий раствор никеля (II) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-6}$  М готовили разбавлением исходного раствора бидистиллятом, pH растворов поддерживали 0.1

М растворами NaOH и HCl. Сорбент представляет собой тонкодисперсный порошок темно-коричневого цвета (содержание ФАГ равно 4.74 ммоль/г), нерастворимый в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях. Сорбент в полистирольной матрице имеет предположительно следующий структурный фрагмент [5]:



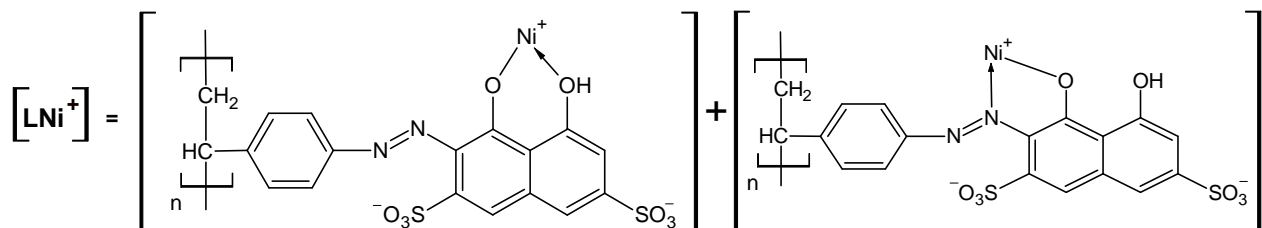
**Аппаратура.** Значения pH растворов измеряли универсальным иономером «Эксперт-001». Содержание ионов никеля определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Shimadzu A-7000» с электротермическим атомизатором. Перемешивание растворов осуществляли магнитной мешалкой «ММ-5».

На основе априорной информации о природе взаимодействующих реагентов, а также первичных физико-химических исследований предложены вероятные механизмы взаимодействия ионов никеля (II) с ФАГ сорбента:



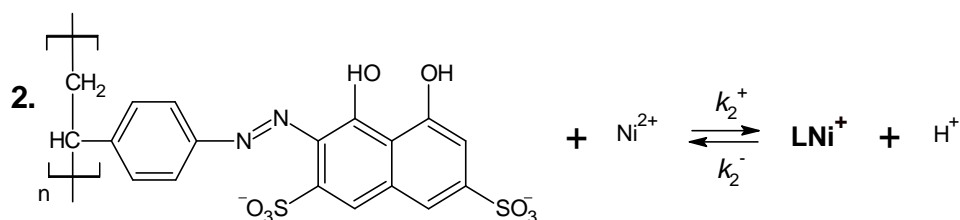
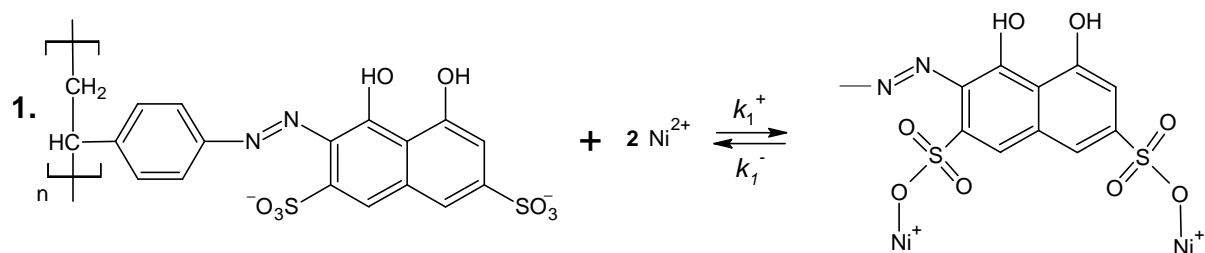
В результате имеем три схемы процессов взаимодействия ионов никеля (II) с ФАГ сорбента.

Так как в ходе эксперимента невозможно контролировать концентрации всех образующихся комплексов (все комплексы находятся на одной полимерной матрице, а для численной оценки и сравнения кинетических параметров необходимо определять эти концентрации), для дальнейших расчетов концентрации комплексов вторая и третья схемы процессов будут браться в сумме, которую будем определять как:



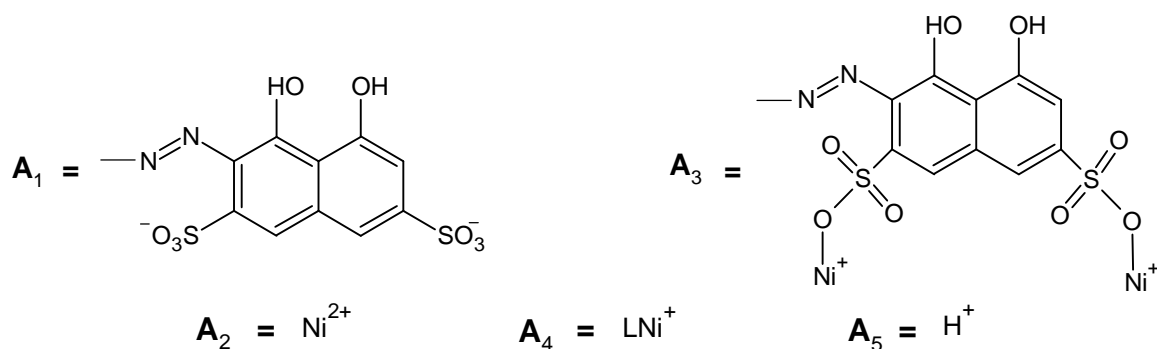
Следовательно, найденные константы скоростей прямой и обратной реакции также будут суммами констант скоростей двух механизмов.

С учетом суммирования схем двух последних процессов уравнения можно переписать в виде:



Дальнейшие преобразования и расчеты будут проводиться с применением чисто математических преобразований феноменологической кинетики, описанной в [2, 4].

Для реагентов введем следующие обозначения:



Тогда система однородных стехиометрических уравнений запишется следующим образом:

$$\begin{cases} -A_1 & -2A_2 & +A_3 & . & . & = 0 \\ -A_1 & -A_2 & . & +A_4 & +A_5 & = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Для приведенной системы уравнений стехиометрическая матрица (матрица стехиометрических коэффициентов уравнений) **B** имеет вид:

$$\underline{\mathbf{B}} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -2 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix},$$

где строки соответствуют реактантам, а столбцы – стехиометрическим уравнениям.

В целях определения линейной стехиометрической независимости (зависимости) реакций механизма необходимо определить ранг стехиометрической матрицы. Для определения ранга прямоугольных вертикальных матриц пользуются определителем Грама (определителем квадратной матрицы, получаемой умножением транспонированной стехиометрической матрицы  $\underline{\mathbf{B}}^T$  на матрицу  $\underline{\mathbf{B}}$  слева). При этом для стехиометрически линейно независимых химических систем определитель Грама отличен от нуля:

$$\det(\underline{\mathbf{B}}^T \times \underline{\mathbf{B}}) = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -2 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^T \times \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -2 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = 15 \neq 0$$

Следовательно, ранг матрицы  $\underline{\mathbf{B}}$  равен двум, т.е. числу механизмов, и все механизмы химической системы стехиометрически линейно независимы.

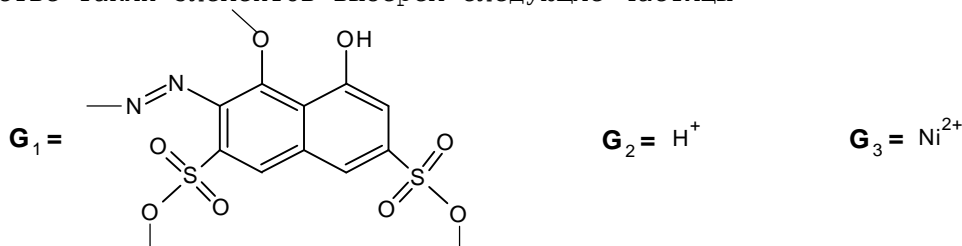
*Соотношение ортогональности.* Анализ определителя Грама показывает, что стехиометрическая матрица есть матрица полного столбцового ранга, т.е. все вектор-столбцы матрицы  $\underline{\mathbf{B}}$  и соответственно все механизмы сорбции стехиометрически линейно независимы. Для проверки корректности записи стехиометрических уравнений взаимодействия (условия правильности записи механизмов взаимодействия) и полноты системы стехиометрических уравнений необходимо составление элементной матрицы.

Допустим, первичными элементами будут фрагменты молекул и частицы, которые в ходе реакции не изменяются. Для определения числа первичных элементов можно воспользоваться стехиометрическим правилом Гиббса, согласно которому это число равно разности числа реактантов и ранга стехиометрической матрицы:

$$n = S - R = 5 - 2 = 3,$$

где  $S$  – число реактантов;  $R$  – ранг стехиометрической матрицы  $\underline{\mathbf{B}}$ .

В качестве таких элементов выберем следующие частицы:



тогда элементная матрица  $\underline{\mathbf{H}}$  выглядит следующим образом:

$$\underline{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

где строки соответствуют реактантам, а столбцы – первичным элементам.

Ранг элементной матрицы, вычисленный аналогично рангу стехиометрической матрицы, равен трем, т.е. это элементная матрица полного столбцового ранга, и все вектор-столбцы этой матрицы являются линейно независимыми.

Таким образом, сумма рангов стехиометрической и элементной матриц равна количеству реактантов:

$$S = 2 + 3 = 5,$$

и, стало быть, система стехиометрических уравнений механизмов реакций является полной.

Для проверки правильности записи механизмов реакций воспользуемся соотношением ортогональности:

$$\mathbf{V}^T \times \mathbf{H} = \mathbf{O}_{R,L}$$

где  $\mathbf{O}_{R,L}$  – нулевая матрица;  $R$  – ранг стехиометрической матрицы  $\mathbf{V}$ ;  $L$  – ранг элементной матрицы  $\mathbf{H}$ .

$$\mathbf{V}^T \times \mathbf{H} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -2 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^T \times \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Соотношение ортогональности для рассматриваемой системы механизмов реакций выполняется, следовательно, система стехиометрических уравнений механизмов реакций составлена корректно.

Составим кинетическую модель химической системы:

$$\begin{cases} P_1 = k_1^+ C_1 C_2^2 - k_1^- C_3 \\ P_2 = k_2^+ C_1 C_2 - k_2^- C_4 C_5 \end{cases}$$

(2)

Путем преобразований системы уравнений (2), как описано в [3], мы получим следующую систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dC_2}{dt} + \frac{dC_5}{dt} = -k_1^- \times \frac{C_2 + C_5 - C_2^0}{C_2^2 \times (C_2 - C_5 + 2C_1^0 - C_2^0)} - k_1^+ \\ \frac{1}{C_5^2} \times \frac{dC_5}{dt} = k_2^+ \times \frac{C_2 \times (C_2 - C_5 + 2C_1^0 - C_2^0)}{2C_5^2} - k_2^- \end{cases} \quad (3)$$

Графическим решением этих уравнений в линейных координатах можно найти неизвестные константы скоростей реакций, где угловые коэффициенты графиков соответствующих уравнений будут равны  $-k_1^-$  и  $k_2^+$ , а величины, отсекаемые при экстраполяции графиков до пересечения с осью ординат, есть  $-k_1^+$  и  $-k_2^-$ .

Для численной оценки кинетических параметров необходимы зависимости изменений концентраций ключевых реактантов во времени, т.е. кинетические кривые по концентрациям ионов никеля (II) и водорода.

Для определения этих зависимостей раствор никеля (II) объемом 1 л и концентрацией  $1 \cdot 10^{-6}$  М помещают в коническую колбу. Затем создают pH 8, добавляют 0.1 г сорбента и перемешивают раствор в течение 30 мин (оптимальное время сорбции ионов никеля (II) данным сорбентом). По ходу сорбции каждые две минуты, с момента добавления сорбента, измеряют концентрации ионов водорода и никеля (II) (см. таблицу).

#### Экспериментальные и расчетные данные

t, мин	C <sub>2</sub> , М	C <sub>5</sub> , М	Y <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	X <sub>2</sub>
0	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-8}$	$2.74 \cdot 10^9$	$1.05 \cdot 10^7$	$5.23 \cdot 10^9$	$4.74 \cdot 10^6$
2	$7.11 \cdot 10^{-7}$	$1.92 \cdot 10^{-7}$	$2.68 \cdot 10^9$	$-2.04 \cdot 10^8$	$1.85 \cdot 10^8$	$9.14 \cdot 10^3$

4	$4.29 \cdot 10^{-7}$	$3.79 \cdot 10^{-7}$	$2.48 \cdot 10^9$	$-1.10 \cdot 10^9$	$6.18 \cdot 10^7$	$1.41 \cdot 10^3$
6	$2.80 \cdot 10^{-7}$	$5.83 \cdot 10^{-7}$	$1.99 \cdot 10^9$	$-1.84 \cdot 10^9$	$1.38 \cdot 10^7$	$3.89 \cdot 10^2$
8	$2.05 \cdot 10^{-7}$	$7.50 \cdot 10^{-7}$	$1.12 \cdot 10^9$	$-1.13 \cdot 10^9$	$-5.12 \cdot 10^6$	$1.73 \cdot 10^2$
10	$1.56 \cdot 10^{-7}$	$8.65 \cdot 10^{-7}$	$-3.39 \cdot 10^8$	$9.17 \cdot 10^8$	$-1.39 \cdot 10^7$	$9.88 \cdot 10^1$
12	$1.14 \cdot 10^{-7}$	$9.29 \cdot 10^{-7}$	$-3.34 \cdot 10^9$	$3.49 \cdot 10^9$	$-1.76 \cdot 10^7$	$6.24 \cdot 10^1$
14	$9.38 \cdot 10^{-8}$	$9.68 \cdot 10^{-7}$	$-6.31 \cdot 10^9$	$7.46 \cdot 10^9$	$-1.99 \cdot 10^7$	$4.73 \cdot 10^1$
16	$7.65 \cdot 10^{-8}$	$9.95 \cdot 10^{-7}$	$-1.09 \cdot 10^{10}$	$1.30 \cdot 10^{10}$	$-2.14 \cdot 10^7$	$3.65 \cdot 10^1$
18	$6.02 \cdot 10^{-8}$	$1.02 \cdot 10^{-6}$	$-1.95 \cdot 10^{10}$	$2.30 \cdot 10^{10}$	$-2.26 \cdot 10^7$	$2.74 \cdot 10^1$
20	$4.51 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$-3.76 \cdot 10^{10}$	$4.43 \cdot 10^{10}$	$-2.36 \cdot 10^7$	$1.97 \cdot 10^1$
22	$3.24 \cdot 10^{-8}$	$1.05 \cdot 10^{-6}$	$-7.59 \cdot 10^{10}$	$8.74 \cdot 10^{10}$	$-2.42 \cdot 10^7$	$1.38 \cdot 10^1$
24	$2.97 \cdot 10^{-8}$	$1.06 \cdot 10^{-6}$	$-9.04 \cdot 10^{10}$	$1.12 \cdot 10^{11}$	$-2.47 \cdot 10^7$	$1.24 \cdot 10^1$
26	$2.64 \cdot 10^{-8}$	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$-1.15 \cdot 10^{11}$	$1.41 \cdot 10^{11}$	$-2.48 \cdot 10^7$	$1.10 \cdot 10^1$
28	$2.53 \cdot 10^{-8}$	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$-1.28 \cdot 10^{11}$	$1.60 \cdot 10^{11}$	$-2.49 \cdot 10^7$	$1.04 \cdot 10^1$
30	$2.46 \cdot 10^{-8}$	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$-1.35 \cdot 10^{11}$	$1.76 \cdot 10^{11}$	$-2.50 \cdot 10^7$	$1.00 \cdot 10^1$

Здесь  $Y_1 - \frac{dC_2 + dC_5}{dt + \frac{dC_5}{dt}}$ ;  $X_1 - \frac{C_2 + C_5 - C_2^0}{C_2^2 \times (C_2 - C_5 + 2C_1^0 - C_2^0)}$ ;  $Y_2 - \frac{1}{C_5} \times \frac{dC_5}{dt}$ ;  $X_2 - \frac{C_2 \times (C_2 - C_5 + 2C_1^0 - C_2^0)}{2C_5^2}$ .

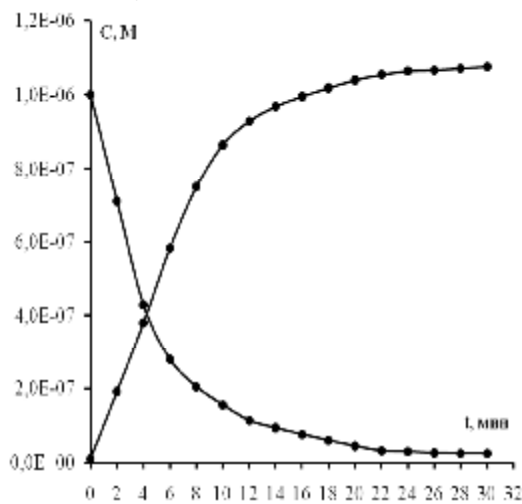


Рис. 1. Кинетические кривые по ионам никеля (II) (нисходящая) и водорода (восходящая)

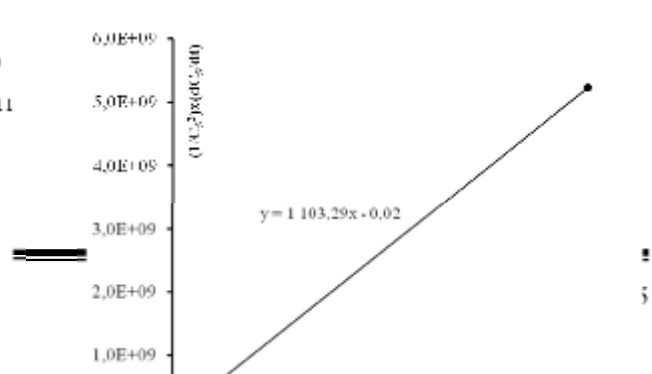
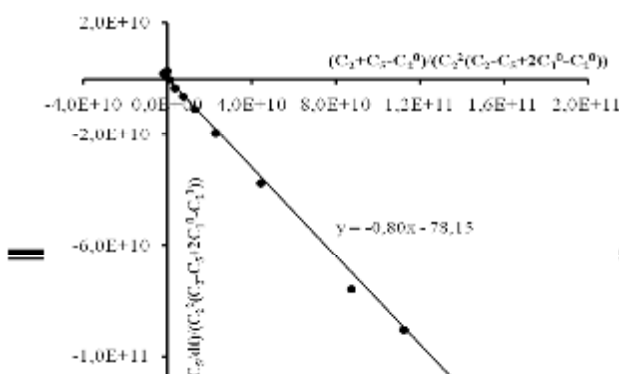
По найденным экспериментальным зависимостям построены кинетические кривые для ионов водорода и никеля (II) (рис. 1). По расчетным данным построены графики в координатах

$$\frac{C_2 + C_5 - C_2^0}{C_2^2 \times (C_2 - C_5 + 2C_1^0 - C_2^0)}$$

(рис. 2) и  $\frac{1}{C_5} \times \frac{dC_5}{dt} - \frac{C_2 \times (C_2 - C_5 + 2C_1^0 - C_2^0)}{2C_5^2}$  (рис. 3) и графическим способом найдены значения кинетических параметров исследуемой химической системы (параметры уравнений, приведенные на графиках).

Как видно из уравнений соответствующих графиков  $k_2^+ = 1103.29$  л/(моль·мин);  $k_2^- = 0.02$  л/(моль·мин);  $k_1^+ = 78.15$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·мин);  $k_1^- = 0.80$  мин<sup>-1</sup>. По этим данным видно, что константа скорости реакции

комплексообразования по второй схеме взаимодействия  $k_2^+$  значительно больше константы скорости по первой схеме процесса взаимодействия  $k_1^+$ . Этот факт дает основание утверждать, что сорбция ионов никеля (II) полистирол-азо-хромотроповой кислотой по второй схеме взаимодействия является наиболее вероятной.



**Рис. 2.** Графическое определение значений  $-k_1$  и

**Рис. 3.** Графическое определение значений  $k_2^+$

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 16.552.11.7092).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зейналов М.З., Горский В.Г. Анализ вероятных механизмов реакции образования амидов из аминов и карбоновых кислот // Вестн. ДГУ. 1996. Вып. 1. С. 142-145.
2. Горский В.Г., Зейналов М.З. Физико-химические и математические основы феноменологической кинетики сложных реакций. Махачкала: Изд-во ДГУ, 1997. 293 с.
3. Кинетический анализ системы кадмий (II) – полистирол-азо-роданин / М.А. Бабуев, Р.Х. Арсланбейков, С.И. Сулейманов, М.А. Касумова // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2010. № 6. С. 60-64.
4. Бабуев М.А., Амиров А.М., Сулейманов С.И. Кинетический анализ системы железо (III) – полистирол-азо-хромотроповая кислота // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки. 2012. № 2. С. 43-47.
5. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Волченкова В. А. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980. 190 с.

Поступила в печать 17.07.2012 г.  
Принята к печати 18.12.2013 г.