

ТЕМПЛАТНО-НАСТРОЕННЫЕ ГУМИНОВЫЕ ИОНИТЫ

ЗАРИПОВА А.А.

Кыргызский национальный университет им. Ж. Баласагына

УДК 546.2: 567.5

Важной задачей является получение сорбентов, проявляющих специфические свойства по отношению к определенным металлам, которые представляют угрозу окружающей среде. Для достижения этой цели рассматривается синтез комплексов гуминовых кислот с определенными ионами металлов (макромолекулярных комплексов), и их дальнейшая сополимеризация со сшивающими агентами, и последующее вымывание ионов металлов из полимерного продукта для получения темплат - настроенных сорбентов [1-3]. В случае увеличения эффективности предлагаемых сорбентов, принцип «настройки» полимерного сорбента на определенный темплат на стадии его синтеза или образования трехмерной структуры, рассматривался как перспективный. Принцип заключается в распознавании и связывании ионов этих металлов, которые были использованы как темплат-ионы (шаблон) в процессе синтеза макро-комплексов. Сшивание гуминовых кислот, отдельные звенья которых образовали координационные узлы с ионами металлов, позволяет зафиксировать конформацию макромолекулярного лиганда, благоприятную для связывания этих ионов. После вымывания темплат -ионов из синтезированного полимерного сорбента увеличивается сорбционная емкость, повышается скорость и селективная сорбция металл-ионов. Полученные сорбенты называют темплатно- настроенными сорбентами [4-5].

Экспериментальная часть

В настоящей работе для синтеза темплат-настроенных сорбентов выбраны металлы с разным значением атомного радиуса (Cu, Cd, Pb).

Синтезированы ионитные комплексы на основе гуминовых кислот, диаминофенола и мочевины с ионами кадмия, свинца и меди в присутствии формальдегида, в качестве сшивающего агента.

Для этого в работе были использованы ацетаты следующих солей: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Так как сшивание ионитного комплекса, с образованием настроенных ионитов происходит при pH 5.8 -6.5, часть ионов меди гидролизуеться и попадает в раствор. Поэтому содержание металла в структуре ионита не достигает 3.5 - 4%. Для решения этой проблемы значение реакционной среды при сшивании формальдегидом для комплексов с участием меди должно варьироваться в интервале pH 3.8 - 4.2, а для цинка – pH 4.8-5.5.

Ионообменные свойства настроенных ионитов исследовали селективной сорбцией ионов из их смеси в статических условиях. Определение сорбционной емкости темплат-настроенных ионитов в статических условиях проводили согласно ГОСТ 20255.2-89. Для этого навеску ионита подготовили к испытанию по ГОСТ 10896.

Исследование селективной сорбции ионов Cu, Pb и Cd из бинарных растворов в динамических условиях проводили по методике, представленной в работе [6-7].

Результаты и обсуждение

Физико-химическая характеристика полученных препаратов показана в табл. 1.

Предварительное связывание металла с гуминовыми кислотами, до введения в реакционную систему амина, приводит к небольшому увеличению содержания металла в исследуемых продуктах. Следует отметить, что такой характер зависимости повторяется для всех комплексов, полученных на основе гуминовых кислот.

Характеристика ионитных комплексов на основе ГК

Выявлено, что величины сорбции катионов металлов зависят не только от природы функциональных групп, но и от концентрации металлов и pH растворов.

Таблица 1

No	Образец	Влаж-ность, %	Золь-ность, %	C, %	H, %	N, %
1	Cu-ГКМ-2	10.35	8.93	69.45	4.7	7.98
2	Cu-ГДАФ-2	10.78	8.97	69.51	4.26	8.17
3	Pb -ГКМ-2	10.42	8.73	69.45	4.7	7.98
4	Pb-ГДАФ- 2	10.85	8.82	69.51	4.26	8.17
5	Cd-ГКМ-2	9.63	8.44	69.45	4.7	7.98
6	Cd-ГДАФ- 2	9.68	8.95	69.51	4.26	8.17

Изучение влияния pH показало, что различие в значениях сорбируемости и вымываемости катионов определяется прочностью связи металлов с функциональными группами гуминовых кислот, а также их избирательностью, что обусловлено особенностями строения поверхности ГК (табл. 2).

Таблица 2

Величины сорбируемости и вымываемости различных ионов

Ион	Ионный потенциал	pH	ГК		ГКМ-2		ГДАФ-2	
			Сорби-ть, мг-экв/г	Вымывае-мость, %	Сорби-ть, мг-экв/г	Вымывае-мость, %	Сорби-ть, мг-экв/г	Вымывае-мость, %
Cu ²⁺	2.8	5.3	2.29·10 ⁻⁵	70	2.32·10 ⁻⁵	73	2.39·10 ⁻⁵	69
Pb ²⁺	3.3	3.7	1.90·10 ⁻⁵	73	1.91·10 ⁻⁵	80	1.98·10 ⁻⁵	77
Cd ²⁺	1.9	8.0	1.78·10 ⁻⁵	76	1.82·10 ⁻⁵	80	1.87·10 ⁻⁵	70

Темплат - настроенные сорбенты были получены вымыванием металла из комплексов растворами соляной кислоты. Образец ионитного комплекса металла обрабатывали 5% или 0,1 N раствором соляной кислоты в соотношении 1:100, затем выдерживали на горячей водяной бане в течение 10 минут. После охлаждения ионит фильтровали, промывали несколькими порциями раствора соляной кислоты, а затем несколькими порциями дистиллированной воды для удаления Cl⁻ ионов. Полученные образцы темплат-настроенных ионитов сушили при 65°C и анализировали.

Проведена также оценка обменной емкости настроенных сорбентов, полученных при промывании их соляной кислотой, различной концентрации. Так, обработка ионитных комплексов, настроенных по меди, 5% раствором HCl, значительно увеличивает сорбционную емкость продуктов. Как показывают данные элементного анализа, при вымывании металла, в структуре ионитного комплекса происходит незначительная деструкция ионитной матрицы. Относительное содержание азота при этом увеличивается.

Для всех исследуемых образцов также проявляется уменьшение величины зольности, что вероятно, связано с вымыванием металла из структуры настроенной ионитной матрицы.

Выявлено, что величины COE и ДОЕ зависят всегда от условий опыта, и определяются главным образом природой катиона и количеством, способных к замещению при данном значении pH, функциональных групп (табл.3).

Таблица 3

Сорбционная емкость ионитов на основе гуминовых кислот и настроенных полимеров (по ионам Pb^{2+})

№	Образец	Статическая сорбционная емкость, $Mг^{-1}$	Динамическая сорбционная емкость, $Mг^{-1}$
1.	ГКМ-2	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$4.28 \cdot 10^{-4}$
2.	ГДАФ-2	$4.92 \cdot 10^{-4}$	$5.20 \cdot 10^{-4}$
3.	Pb^* -ГКМ-2	$5.32 \cdot 10^{-4}$	$5.67 \cdot 10^{-4}$
4.	Pb^* -ГДАФ-2	$5.95 \cdot 10^{-4}$	$6.29 \cdot 10^{-4}$

Результаты сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} темплатно -настроенными полимерными сорбентами представлены в табл. 4 - 5.

Таблица 4

Сорбция металлов на ионите ГКМ -2

Индекс	$CuCl_2 + PbCl_2$		$CuCl_2 + CdCl_2$	
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
$C_{MВ}$ начальном растворе, М /л	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.15 \cdot 10^{-5}$	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-5}$
$C_{рв}$ равновесном растворе, М /л	$1.95 \cdot 10^{-5}$	$3.96 \cdot 10^{-5}$	$2.01 \cdot 10^{-5}$	$3.96 \cdot 10^{-5}$
$C_{sorb.M}$, М/л	$3.91 \cdot 10^{-5}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$	$3.85 \cdot 10^{-5}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$
$C_{MВ}$ фазе ионита, М/г	$1.96 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$
Сумма двух металлов, М/г	$3.06 \cdot 10^{-5}$		$0,64 \cdot 10^{-5}$	
% суммы металлов	63.6	36.4	64.7	35.3

Установлено, что сорбционная активность ионитов существенно определяется долей гуминовых кислот в их структуре. Это обусловлено тем, что функциональные группы, способные взаимодействовать с металлами большей частью содержатся в гуминовых кислотах. В результате структура ионитов, с большей долей ГК, более разрыхленная, что облегчает доступ металла к центрам связывания. Кроме того, в структуре ионитной матрицы формируются поры по радиусу того металла, который был сорбирован ранее.

Таблица 5

Параметры сорбции металлов на ионите ГДАФ-2

Индекс	Растворы			
	$CuCl_2 + PbCl_2$		$CuCl_2 + CdCl_2$	
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}
C_M в нач-м р-ре, М/л	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.15 \cdot 10^{-5}$	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-5}$
C_p в рав-м р-ре, М/л	$2.22 \cdot 10^{-5}$	$4.71 \cdot 10^{-5}$	$2.71 \cdot 10^{-5}$	$4.91 \cdot 10^{-5}$
$C_{sorb.M}$, М/л	$3.64 \cdot 10^{-5}$	$1.44 \cdot 10^{-5}$	$3.15 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^{-5}$
$C_{MВ}$ фазе ионита, М/г	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$0.72 \cdot 10^{-5}$	$1.57 \cdot 10^{-5}$	$0.56 \cdot 10^{-5}$
Сумма 2 ^x металлов, М/г	$2.54 \cdot 10^{-5}$		$2.14 \cdot 10^{-5}$	

% суммы металлов	71.6	28.4	73.7	26.3
------------------	------	------	------	------

Такой темплат - полимер, настроенный на определенный ион металла, можно будет использовать для увеличения сорбции металлов из промышленных растворов.

Литература:

1. Кабанов В.А., Эфендиев А.А., Оруджев Д.Д.. А.с. 502907 СССР МКИ С 08 F 220/04 Способ получения сорбента/– опубл. 15.02.1976.
2. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение. // Успехи химии, 75(10), 2006, с.998-1017.
3. Akiyama T., Hishiyama T., Asanuma H., Komiyama M. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 41, 2001, p.149.
4. Ed. Sellegren B. Molecularly imprinted polymers. Man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry. Elsevier. 2001. 582 p.
5. Помогайло А.Д. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия. 1991. 303 с.
6. Абдыкадыров А.А., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А. Получение и характеристика настроенных полимеров на основе гуминовых кислот // Вестник КНУ им. Ж.Баласагына, 2009, Материалы научно-практической конференции «Молодежь и наука: Реальность и будущее», Естественные и гуманитарные науки, Серия 5, Выпуск 2, с.46-48
7. Суйунбаев И.Ж., Керимбаева А.Д., Зарипова А.А. Разработка технологии получения селективных сорбентов на основе гуминовых кислот, выделенных из бурого угля // Вестник КНУ им. Ж.Баласагына, 2009, Материалы научно-практической конференции «Молодежь и наука: Реальность и будущее», Естественные и гуманитарные науки, Серия 5, Выпуск 2, с.82-84.