



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51520 (13) U  
(51) МПК (2009)  
B01J 20/10  
B01J 45/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СОРБЕНТУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З РОЗЧИНІВ

1

(21) u200912899

(22) 14.12.2009

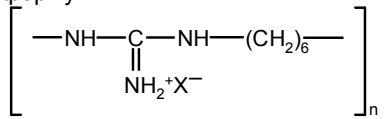
(24) 26.07.2010

(46) 26.07.2010, Бюл. № 14, 2010 р.

(72) ТРОХИМЧУК АНАТОЛІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ,  
ЛЕЩЕНКО ВІТАЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, АНДРІАНО-  
ВА ОЛЕНА БОРИСІВНА, УЛЬБЕРГ ЗОЯ РУДОЛЬ-  
ФІВНА

(73) ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д. ОВ-  
ЧАРЕНКА НАН УКРАЇНИ

(57) 1. Спосіб одержання сорбенту для вилучення іонів перехідних металів з розчинів взаємодією силікагелю і зшивального агента з наступною обробкою отриманого модифікованого силікагелю комплексують агентом, який **відрізняється** тим, що як зшивальний агент використовують полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) загальної формули:



Корисна модель відноситься до способів одержання сорбентів для вилучення та концентрування іонів металів, зокрема іонів перехідних металів, з розчинів і може бути застосована для вилучення (у тому числі групового) цих металів у процесах хімічного аналізу.

Сорбційні методи концентрування й розділення неорганічних іонів займають одне із провідних місць у неорганічному аналізі. Вилучення іонів металів з розчинів комплексують агентами на основі кремнезему - один із перспективних методів концентрування мікроелементів. Використання в якості функціональних груп різних комплексують специфічних або групових реагентів дозволяє створювати сорбенти з заданими сорбційними характеристиками.

Відомим є сорбент для вилучення іонів перехідних металів з розчинів на основі кремнезему з функціональними комплексують іміноді-

2

де X - аніон неорганічної кислоти, n=30-90, а як комплексують агент застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА).

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що застосовують ПГМГ у формі гідрохлориду.

3. Спосіб за п.1 або 2, який **відрізняється** тим, що взаємодію силікагелю з ПГМГ проводять у водному середовищі при pH=2,0-9,0.

4. Спосіб за пп.1 або 2, або 3, який **відрізняється** тим, що ПГМГ вводять у кількості 6-12% мас.

5. Спосіб за будь-яким з пп.1-4, який **відрізняється** тим, що обробку модифікованого силікагелю ЕДТА проводять у водному середовищі при pH=2,5-7,0.

6. Спосіб за будь-яким з пп.1-5, який **відрізняється** тим, що обробку модифікованого силікагелю ЕДТА проводять при масовому співвідношенні компонентів 40-80:1 відповідно.

ацетатними групами, який одержують взаємодією кремнезему і зшивального агента з наступною обробкою отриманого продукту комплексують реагентом. При цьому як зшивальний агент використовують γ-хлорпропілтрихлорсилан або γ-амінопропілтриетоксисилан (АПТМС) у кількості 8,5-17,0% мас., а як комплексують агент - імінодіоцтову кислоту у кількості 1,5-3,0% мас., проводячи обробку отриманого на першій стадії продукту імінодіоцтовою або монохлороцтовою кислотою при 20-годинному кип'ятінні зі зворотним холодильником та періодичному додаванні K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до pH=6,0-8,0. Після промивання водою та розчином сірчаної кислоти одержують сорбент, ємність якого щодо іонів міді складає 0,1-0,2 мг·екв/г.

При застосуванні відомого сорбенту для вилучення перехідних металів час встановлення хімічної рівноваги складає 2-10 хв. у широкому інтервалі концентрацій іонів (5-0,5 мг/мл), а коефіцієнт роз-

(13) U

(11) 51520

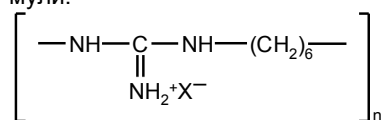
(19) UA

поділу між водним розчином і сорбентом, який визначали для іонів цинку (вихідна концентрація  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  г/л), знаходиться у межах  $0,55$ - $1,84 \cdot 10^5$  мл/г.

Хоча відомий сорбент має задовільну ємність та забезпечує ефективне вилучення іонів перехідних металів з малоконцентрованих водних розчинів, синтез його є досить складним (тривалість, необхідність постійного контролю рН), потребує використання органічних розчинників (толуол), небезпечних (монохлороцтова кислота) та дорогих (АПТМС) вихідних компонентів.

Завданням корисної моделі є створення нового способу одержання сорбенту для вилучення та концентрування іонів перехідних металів з розчинів, який дозволяє спростити синтез сорбенту без погіршення його якісних характеристик та підвищити екологічну безпечність процесу.

Поставлене завдання виконано новим способом одержання сорбенту для вилучення перехідних металів з розчинів взаємодією силікагелю і зшивального агенту з наступною обробкою отриманого модифікованого силікагелю комплексуютьчим агентом, в якому, згідно з корисною моделлю, як зшивальний агент використовують полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) загальної формули:



де X - аніон неорганічної кислоти,  $n = 30 \div 90$ ,

а як комплексуютьчий агент застосовують динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА).

У пропонуваному способі можуть бути використані полігексаметиленгуанідини, в яких аніоном є  $\text{—PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  та інші, однак рекомендується застосовувати полігексаметиленгуанідин у формі гідрохлориду як найбільш доступний реагент, що випускається промисловістю.

Взаємодію силікагелю з ПГМГ проводять у водному середовищі при  $\text{pH} = 2,0$ - $9,0$ . ПГМГ вводять у кількості 6-12%.

Обробку модифікованого силікагелю ЕДТА проводять також у водному середовищі в діапазоні рН від 2,5 до 7,0 і масове співвідношення компонентів витримують рівним 40-80:1, відповідно.

Як силікагелеву основу для одержання сорбенту можна використовувати силікагелі мезопористої або широкопористої структури.

Спосіб, що заявляється, забезпечує одержання нового сорбенту, який містить на поверхні силікагелю активні групи етилендіамінтетраацетату, що утворюють комплекси с іонами перехідних металів, завдяки чому досягається ефективне вилучення цих іонів з водних розчинів. При цьому як процес модифікування силікагелю полігексаметиленгуанідин, так і наступна обробка комплексуютьчим відбуваються у водному середовищі в широкому інтервалі рН, без застосування екологічно небезпечних та дорогих реагентів, тим самим досягається значне спрощення синтезу сорбенту, здешевлення процесу та поліпшення його екології.

Таким чином, завдання корисної моделі виконано з досягненням необхідного технічного результату.

Нижче наведені приклади здійснення способу, що заявляється, які підтверджують ефективність нового сорбенту в оптимальних умовах проведення процесу сорбції.

Приклад 1.

У круглодонну колбу об'ємом  $1 \text{ дм}^3$  вносять 5г полігексаметиленгуанідину у формі гідрохлориду (товарний продукт "полісепт",  $\text{Mm} \approx 10000$ ), далі ПГМГх. Додають  $75 \text{ см}^3$  дистильованої води і перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин до повного розчинення ПГМГх. Після цього до отриманого розчину додають 50г (10% мас) силікагелю (силікагель Silica Gel 60 фірми "Merck" фракція 0,06-0,16мм, середній діаметр пір 12нм, питома поверхня  $260 \text{ м}^2/\text{г}$ ) і перемішують протягом 1 години. Отриманий продукт відмивають від надлишку ПГМГх дистильованою водою в апараті Сохслета протягом 24 годин і сушать під вакуумом при нагріванні до  $80^\circ\text{C}$  на водяній бані.

40г отриманого модифікованого силікагелю переносять у колбу об'ємом  $1 \text{ дм}^3$ , додають  $200 \text{ см}^3$  0,01М водного розчину ЕДТА (масове співвідношення модифікований силікагель:ЕДТА складає 60:1), додають НС1 до  $\text{pH} = 3$  і перемішують протягом 30-40 хвилин. Утворений продукт переносять на фільтр та промивають великою кількістю дистильованої води ( $1$ - $2 \text{ дм}^3$ ) під тиском, а потім отриманий зразок сорбенту (зразок 1) висушують при температурі  $80^\circ\text{C}$ .

Приклад 2.

У круглодонну колбу об'ємом  $0,5 \text{ дм}^3$  вносять 2г ПГМГх. Додають  $50 \text{ см}^3$  дистильованої води і перемішують при кімнатній температурі протягом 30 хвилин до повного розчинення ПГМГх. Після цього процес взаємодії ПГМГх і 25г (8% мас) силікагелю ведуть як описано в прикладі 1.

Отриманий модифікований силікагель масою 25 г переносять в колбу об'ємом  $0,5 \text{ дм}^3$ , додають  $100 \text{ см}^3$  0,01М розчину ЕДТА (масове співвідношення модифікований силікагель:ЕДТА складає 75:1), додають НС1 до  $\text{pH} = 5$  і перемішують протягом 30-40 хвилин. Утворений продукт переносять на фільтр та промивають великою кількістю дистильованої води ( $1$ - $2 \text{ дм}^3$ ) під тиском, а потім отриманий зразок сорбенту (зразок 2) висушують при температурі  $80^\circ\text{C}$ .

Оцінку сорбційних властивостей отриманих зразків нового сорбенту проводили, визначаючи його ємність та коефіцієнт розподілу при вилученні іонів металів: міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II) і кобальту(II) з водних розчинів в широкому інтервалі концентрацій ( $10^{-2}$ - $10^{-5}$  М) в оптимальних умовах процесу сорбції.

Для цього попередньо вивчали кінетику процесу сорбції іонів кожного з металів і визначали час встановлення хімічної рівноваги ( $\tau_p$ ) (приклад 3), а також проводили дослідження впливу рН розчину на ефективність сорбції для визначення рН максимальної сорбції іонів кожного з металів (приклад 4).

## Приклад 3.

Для визначення часу встановлення хімічної рівноваги процесу сорбції проводять дослідження кінетики сорбції вказаних металів. В 10 конічних колб об'ємом 50 см<sup>3</sup> вносять по 25 см<sup>3</sup> розчинів іонів міді ( $C_{Cu(II)}=0,4 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup>), нікелю ( $C_{Ni(II)}=0,2 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup>), цинку ( $C_{Zn(II)}=0,2 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup>), свинцю ( $C_{Pb(II)}=0,1 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup>) та кобальту ( $C_{Co(II)}=0,2 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup>) і додають по 0,5 г зразка 1 або зразка 2 отриманого сорбенту. Суміш струшують протягом різних періодів часу і аналізують вміст іонів в кожному розчині спектрофотометричне за інтенсивністю забарвлення комплексів міді, кобальту, цинку та свинцю з 4-(2-піридилазо)резорцином [2], а нікелю - з диметилглюксимом [3] та визначають час встановлення хімічної рівноваги ( $\tau_p$ ). Для усіх вищезазначених іонів при застосуванні обох зразків сорбенту час встановлення рівноваги  $\tau_p=1-2$  хвилини.

## Приклад 4.

Для вивчення залежності ефективності сорбції від рН реакційного середовища та визначення оптимального значення рН, необхідного для оцінки в подальшому ємності нового сорбенту, для кож-

ного з досліджуваних іонів металів проводять серію аналогічних досліджень: до 8 контактних колб об'ємом 50 см<sup>3</sup> вносять по 0,5 г зразка 1 або зразка 2 досліджуваного сорбенту, додають по 25 см<sup>3</sup> розчинів, що вказані у прикладі 3, при різних значеннях рН: від 1 до 8 (відповідне рН забезпечують додаванням розчинів хлористоводневої кислоти або гідроксиду натрію) та інтенсивно перемішують протягом 2 хвилин. Потім проводять декантацію кожного розчину і визначають в ньому рівноважну концентрацію відповідного іону (як описано в прикладі 3) та розраховують ступінь його сорбції. Будують графік в координатах ступінь сорбції ( $R$ )/одиниці рН і з нього визначають ділянку значень рН, на який досягається максимальна ступінь сорбції ( $pH_{max}$ ), а також значення рН 50%-ної сорбції ( $pH_{1/2}$ ) для іонів кожного з досліджуваних металів. Отримані та наведені нижче у табл. 1 дані свідчать про те, що максимальна ступінь сорбції для всіх металів досягається на ділянці значень рН від  $\approx 3$  до 7.

Таблиця 1

	мідь(II)	нікель(II)	цинк(II)	свинець(II)	кобальт(II)
$pH_{1/2}$	2,0	1,8	2,2	1,9	2,5
$pH_{max}$	3,2-7,0	3,4-7,0	3,8-7,0	3,5-6,0	3,9-7,0

## Приклад 5.

Визначення ємності та коефіцієнту розподілу нового сорбенту щодо іонів досліджуваних металів виконують, проводячи сорбцію іонів кожного з металів з розчинів, що мають різну концентрацію, в оптимальних умовах:

$\tau_p \geq 2$  хв.,  $pH=5$ .

В 10 контактних колб кожної серії дослідів об'ємом 50 см<sup>3</sup> вносять по 0,5 г зразка 1 або 2 досліджуваного сорбенту, додають по 25 см<sup>3</sup> розчину іонів металів з різною їх концентрацією (в ммоль на 1 см<sup>3</sup>). При цьому в першій серії дослідів додають 10 розчинів іонів міді, концентрації яких змінюється в межах  $0,2 \cdot 10^{-4}$ - $0,16 \cdot 10^{-3}$ , в другій серії дослідів додають розчини іонів нікелю, концентрація яких змінюється від  $0,1 \cdot 10^{-4}$  до  $0,17 \cdot 10^{-3}$ , у третій серії - розчини іонів цинку, концентрація яких змінюється від  $0,1 \cdot 10^{-4}$  до  $0,15 \cdot 10^{-3}$ , у четвертій серії - розчини іонів свинцю, що мають концентрацію в межах  $0,1 \cdot 10^{-4}$ - $0,4 \cdot 10^{-3}$ , та в п'ятій - розчини іонів кобальту з концентрацією від  $0,1 \cdot 10^{-4}$  до  $0,2 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup>.

Процес сорбції ведуть, перемішуючи суміш не менше ніж 2 хвилини. Потім проводять декантацію розчинів, вимірюють в кожному з них рівноважну концентрацію іонів відповідного металу та розраховують ступінь сорбції ( $R$ ) за формулою:

$$R = \frac{C_0 - C_{pivn}}{C_0} \cdot 100 \%$$

де  $C_0$  і  $C_{pivn}$  - початкова і рівноважна концентрація іонів у розчині, ммоль/см.

Серед отриманих значень  $R$  визначають максимальне значення ( $R_{max}$ ), та в умовах досліді досягнення максимальної сорбції визначають ємність відповідного зразка сорбенту ( $a$ ) за формулою:

$$\alpha = (C_0 - C_{pivn}) \cdot \frac{V}{m}$$

$V$  - об'єм досліджуваного розчину, см<sup>3</sup>;  $m$  - маса сорбенту, г.

Використовуючи отримані дані про значення ступеня сорбції ( $R$ ), у кожному досліді розраховують значення коефіцієнту розподілу ( $K_d$ ) іонів кожного з металів між розчином та сорбентом за формулою:

$$K_d = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V}{m}$$

У табл. 2 наведені дані про ємність та максимальні значення коефіцієнту розподілу для обох зразків сорбенту, одержаного способом, що заявляється.

Дані таблиці 2 свідчать про те, що запропонованим способом одержують ефективний сорбент для вилучення іонів перехідних металів з розчинів, причому значне спрощення процесу синтезу сорбенту не призводить до погіршення його якісних характеристик.

Таблиця 2

Показник		Іони металу				
		мідь(II)	нікель(II)	цинк(II)	свинець(II)	кобальт(II)
Ємність сорбенту а, ммоль/г	Зразок 1	0,041	0,042	0,039	0,041	0,037
	Зразок 2	0,025	0,027	0,023	0,026	0,021
Максимальний коефіцієнту розподілу Kd, см <sup>3</sup> /г	Зразок 1	0,24·10 <sup>5</sup>	0,24·10 <sup>5</sup>	0,21·10 <sup>5</sup>	0,16·10 <sup>5</sup>	0,12·10 <sup>4</sup>
	Зразок 2	0,19·10 <sup>5</sup>	0,18·10 <sup>5</sup>	0,18·10 <sup>5</sup>	0,14·10 <sup>5</sup>	0,10·10 <sup>4</sup>

Джерела інформації:

1. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Сапожников Ю.А., Кузнецов Р.А. Авт. свид. СССР, №850204 - Бюл. изобр., 1981, №28.

2. А.В.Иванов, В.Н.Фигуровская, В.М.Иванов // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. -1992. -33, №6.- с.570-574;

3. Органические реактивы для определения неорганических ионов, Ni. -М.: НИИТЭХИМ, 1970. - 68с.