

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 541.183.24

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КРАУН-ЭФИРАМИ

© 2020 г. В. Ф. Громов¹, Г. Н. Герасимов¹, М. И. Иким^{1*},
Е. Ю. Спиридонова^{1, 2}, Л. И. Трахтенберг¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, Россия

*E-mail: ikim1104@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.02.2019;

после доработки 11.02.2019;

принята в печать 20.02.2020

Изучена сорбция ионов меди и свинца полимерными сорбентами на основе сшитого полиакриламида, содержащего химически связанные или иммобилизованные краун-эфиры 15-краун-5 и 18-краун-6. Изучено влияние различных параметров на эффективность сорбции металлов из водных растворов. Показано, что сорбционная способность этих сорбентов резко возрастает при увеличении содержания в них краун-эфиров с 3 до 6 вес.%. При выдерживании сорбентов, содержащих 6 вес.% 15-краун-5 или 18-краун-6, в водном растворе хлорида меди или ацетата свинца, соответственно, концентрация соли в растворе уменьшается на 3–4 порядка величины. При выдерживании сорбентов на основе 18-краун-6-эфира в растворе, содержащем эквивалентные количества ацетата свинца или сернокислой меди, количество абсорбированной меди не превышало 5% от количества экстрагированного свинца, что свидетельствует о высокой селективности таких сорбентов.

Ключевые слова: сорбция, полимерные сорбенты, краун-эфиры, полиакриламид, сточные воды, селективность.

DOI: 10.31857/S0207401X20050040

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной экологической задачей является очистка сточных вод от ионов тяжелых и радиоактивных металлов. Как правило, помимо солей тяжелых и радиоактивных металлов сточные воды могут содержать и значительное количество балластных ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^{+} и т.д.), не оказывающих заметного вредного влияния на окружающую среду. Поэтому сорбенты, применяемые для очистки сточных вод от катионов тяжелых и радиоактивных металлов, должны обладать высокой селективностью. Такими сорбентами могут стать краун-эфиры, способные образовывать стабильные комплексы с катионами металлов [1].

Наибольшей устойчивостью эти комплексы обладают в том случае, когда размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира [2]. Это позволяет на основе краун-эфиров создавать селективные сорбенты комплексообразующего типа, способные эффективно извлекать катионы металлов из различных растворов [3–8]. Выдерживание таких сорбентов в растворе соли приводит к тому, что концентрация катионов металла в краун-эфире становится на несколько по-

рядков выше по сравнению с их концентрацией в исходном растворе.

При использовании сорбентов на основе краун-эфиров для извлечения ионов металлов из разбавленных водных растворов необходимо обеспечить связывание этих соединений с соответствующей подложкой. В качестве таких подложек обычно используют пластинки из простого стекла или пористого кварцевого стекла, а также пластинки, изготовленные из керамического материала, обычно применяемого для приготовления тугоплавких тиглей. С практической точки зрения перспективным может быть связывание краун-эфиров с полимерной матрицей. Действительно, при извлечении солей тяжелых металлов из водной среды применение сорбентов на основе водонабухающих полимеров приведет к повышению эффективности сорбентов вследствие облегчения доступа присутствующих в воде ионов металлов к активным центрам сорбента, химически связанным с полимерными цепями или иммобилизованным в полимерной матрице.

Одним из подходов к получению водонабухающих полимерных сорбентов на основе краун-эфиров является радиационная полимеризация различ-

ных виниловых мономеров (акриламид, N-винилпирролидон, акриловая и метакриловая кислоты и т.п.) в присутствии краун-эфиров. В этом случае образующиеся полимерные цепи будут сшиваться под действием ионизирующего излучения, что приведет к образованию сетчатой полимерной структуры, лишь частично набухающей в воде. В то же время гамма-облучение реакционной системы будет приводить к химическому связыванию молекул краун-эфира с полимерными цепями.

Данная работа посвящена изучению условий получения полимерных сорбентов, содержащих краун-эфиры 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 или 15-краун-5, а также исследованию активности этих сорбентов в отношении извлечения катионов свинца и меди из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономера, образующего гидрофильный полимер, в работе использовали акриламид. Полимерные сорбенты получали в результате радиационной полимеризации акриламида в воде при концентрации мономера 40 вес.% в присутствии краун-эфиров 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 или 15-краун-5. Мощность дозы облучения составляла 5–20 рад/с. В процессе гамма-облучения реакционной смеси, содержащей мономер и краун-эфир, происходят одновременно несколько процессов, а именно: полимеризация присутствующего в смеси мономера, радиационно-химическое сшивание образующихся полимерных цепей и радиационно-химическая прививка краун-эфира к молекулам полимера. Конечным итогом этого процесса является сшитый набухающий в воде полимер, с которым химически связаны молекулы краун-эфира. По окончании облучения полученный продукт промывали водно-спиртовым раствором для удаления непрореагировавшего мономера, а также краун-эфира, не связанного с полимерными цепями.

Для получения высокомолекулярного сшитого набухающего в воде полиакриламида, содержащего иммобилизованные молекулы краун-эфира, полимеризацию акриламида в присутствии краун-эфира проводили также под действием персульфата калия и 1–2 вес.% сшивающего агента метиленабис-акриламида. В полученном таким образом продукте молекулы краун-эфира как бы “захоронены” внутри полимерной сетки, однако они не связаны химическими связями с полимерными цепями.

В результате полимеризации под действием гамма-радиации или радикального инициатора получали полимерный гель, содержащий около 60% воды, который можно эффективно использовать в качестве стационарной фазы для колонок,

применяемых для извлечения из разбавленных водных растворов ионов радиоактивных элементов и тяжелых металлов. Для получения насадки для сорбционных колонок полученный гель разрезали на мелкие гранулы размером 2–3 мм и сушили при комнатной температуре. Для извлечения из водных растворов катионов свинца и меди использовали полимерные сорбенты, содержащие определенное количество краун-эфиров 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 или 15-краун-5 соответственно. С этой целью водные растворы ацетата свинца и сульфата меди, концентрация соли в которых составляла 10^{-3} г/мл, пропускали с различной скоростью через колонки, заполненные гранулами полимерного сорбента.

Содержание металлов в исследуемых растворах до и после воздействия сорбентов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре СРС-75 [9, 10]. В качестве источника первичного рентгеновского излучения применяли трубку с анодом из родия. Режимы работы трубки: $V = 43$ кВ, $I = 35$ мА. Для “монокроматизации” излучения рентгеновской трубки использовалась вторичная мишень из циркония. Для измерения определенное количество анализируемого раствора помещали на полированную кварцевую подложку и растворитель удаляли при нагревании. Подложку подвергали воздействию монохроматического рентгеновского излучения ($E = 17.4$ кэВ) в геометрии полного внутреннего отражения и записывали спектры флуоресценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована сорбционная активность сорбентов на основе краун-эфиров, химически связанных с полиакриламидом или иммобилизованных полимерными молекулами. Полимер получали под действием ионизирующей радиации либо в присутствии инициаторов радикальной полимеризации. Ранее нами было показано, что при полимеризации водного раствора акриламида, содержащего 40 вес.% мономера, в условиях, препятствующих сшиванию полимерных цепей, характеристическая вязкость образующегося полиакриламида обычно находится в пределах 15–20 дл/г, что соответствует молекулярной массе, превышающей 10^7 [11]. Однако введение 1–6 вес.% краун-эфиров в исходную реакционную смесь сопровождается некоторым уменьшением молекулярной массы полимера; характеристическая вязкость полимера при этом уменьшается в 1.5–2 раза. Установлено, что количественное превращение акриламида в сшитый ограниченно набухающий в воде полимер в этом случае наблюдалось при общей дозе облучения около 1.2–1.5 Мрад.

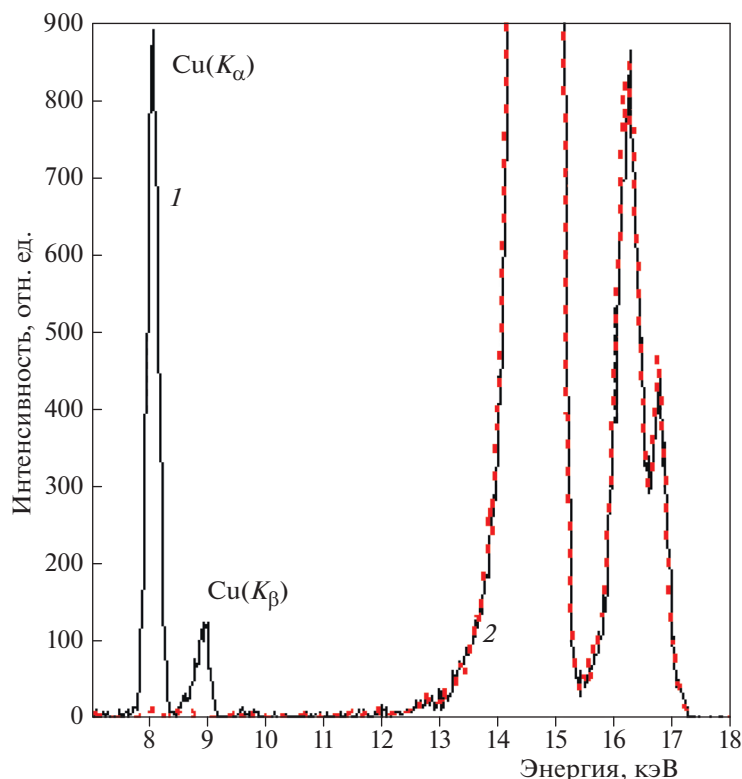


Рис. 1. Спектр флуоресценции водного раствора, содержащего 0.05 мг/г ионов меди: 1 — исходный раствор; 2 — после очистки 15-краун-5-эфиром.

Присутствующий в реакционной системе краун-эфир под действием ионизирующей радиации также может прививаться к полимерной цепи в результате отрыва атома водорода от метиленовой группы краун-эфира. Этот процесс не сопровождается разрывом полиэфирного кольца. В конечном итоге в результате радиационной полимеризации в присутствии краун-эфира образуется сшитый полимер, содержащий привитые полиэфирные циклы. Действительно, согласно данным ИК-спектроскопии присутствующие в реакционной смеси молекулы краун-эфира входят в полимерную цепь: в ИК-спектре этих полимеров появляются полосы поглощения в области 3000 см^{-1} , характеризующие молекулы краун-эфира.

Определены оптимальные условия синтеза ограниченно набухающих в воде полиакриламидных сорбентов, содержащих различные количества (1–6%) краун-эфиров. Установлено, в частности, что для получения полимера, обладающего оптимальной степенью набухания в воде (300–500%), общая доза облучения должна составлять около 1 Мрад.

Сшитый полиакриламид, содержащий привитые молекулы краун-эфиров 15-краун-5 или 18-краун-6, способен сорбировать ионы меди и свинца соответственно. Однако сорбционная активность сорбентов, полученных при полимеризации акриламида в присутствии 1–3 вес.% краун-эфиров, относитель-

но невелика. Лишь при самой малой скорости пропускания раствора через колонку (время нахождения раствора в колонке более 30 мин) наблюдалось небольшое поглощение ионов металлов из раствора. С другой стороны, полимерные сорбенты, содержащие 6 вес.% 18-краун-6 или 15-краун-5, обладают исключительно высокой эффективностью. Как видно из рентгеновских спектров, приведенных на рис. 1 и 2, концентрация этих ионов в водном растворе значительно уменьшается после пропускания этих растворов через сорбционную колонку, заполненную соответствующим сорбентом.

Как видно из данных, приведенных на рис. 3 и 4, концентрация соли в растворе уменьшается при увеличении времени пропускания раствора через сорбционную колонку. После выдерживания раствора меди в колонке, заполненной сорбентом на основе 15-краун-5-эфира, в течение 8 ч концентрация ионов меди в растворе составляла $1.5 \cdot 10^{-8}$ г/мл, т.е. была такой же, как и в дистиллированной воде. Следует отметить, что кинетика уменьшения концентрации соли не экспоненциальная, а является полихроматической [12].

Количество металла, извлеченного из раствора, естественно, возрастает с увеличением концентрации соли в водном растворе, однако средняя скорость поглощения при этом несколько падает.

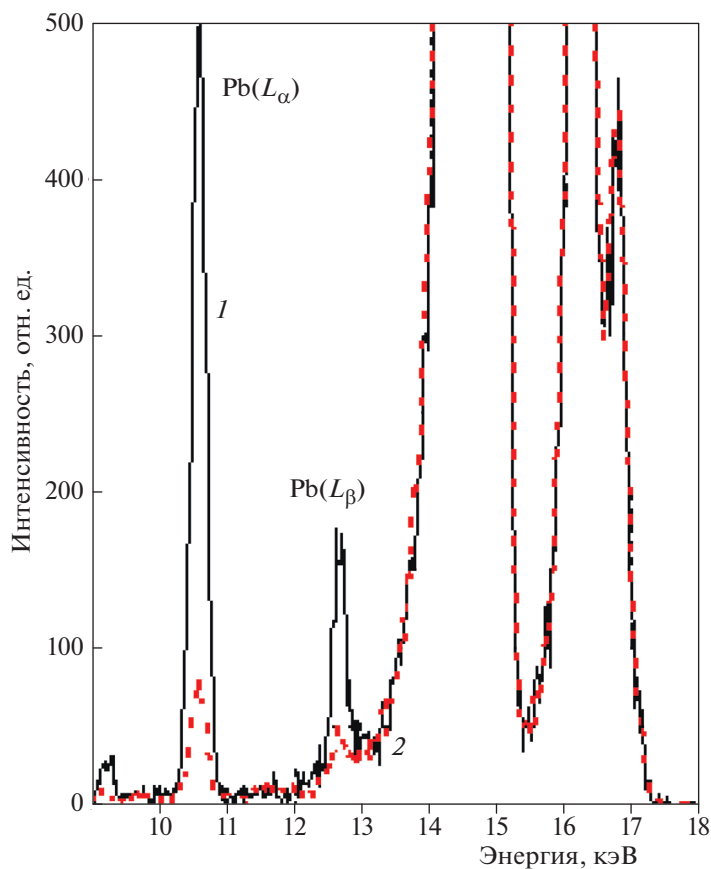


Рис. 2. Спектр флуоресценции водного раствора, содержащего 0.05 мг/г ионов свинца: 1 — исходный раствор; 2 — после очистки 18-краун-6-эфиром.

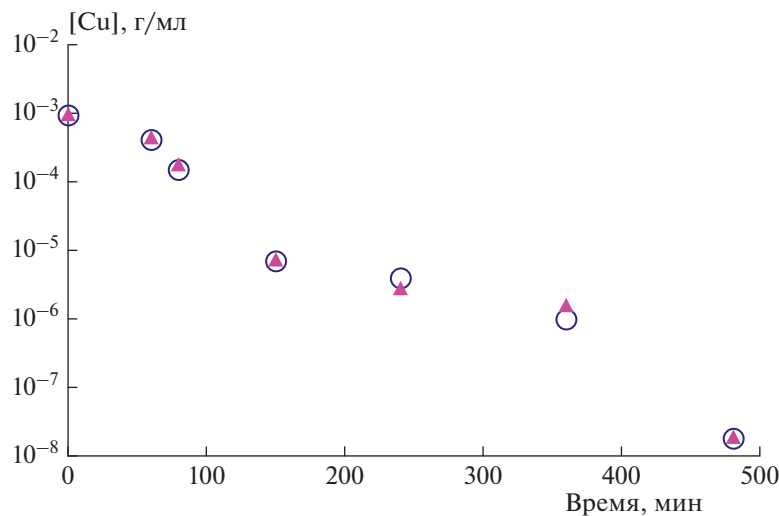


Рис. 3. Зависимость концентрации меди в растворах (точки — две параллельные пробы) от времени их пропускания через колонку с 15-краун-5-эфиром.

Действительно, при обработке в течение 10 мин водных растворов ацетата свинца с концентрацией соли 5, 50 и 500 мг/мл сорбентом, содержащим 1 мкг 18-краун-6-эфира, относительное количе-

ство адсорбированного свинца составляло 0.26, 2.2 и 7.0 единиц соответственно. Такая зависимость количества поглощенного сорбентом свинца от концентрации соли в водном растворе обу-

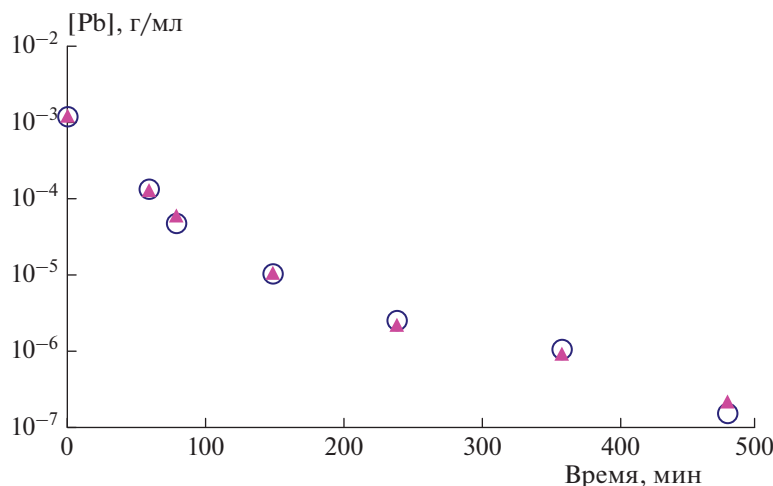


Рис. 4. Зависимость концентрации свинца в растворах (точки — две параллельные пробы) от времени их пропускания через колонку с 18-краун-6-эфиром.

словлена, вероятно, тем, что при высокой концентрации катиона свинца в растворе количество свободного краун-эфира, способного улавливать этот катион, в процессе сорбции существенно уменьшается, и в результате наблюдается снижение скорости поглощения.

Следует отметить, что эффективность полимерного сорбента, полученного при использовании дибензо-18-краун-6-эфира, заметно превышает эффективность сшитого полиакриламида, к которому привит незамещенный 18-краун-6-эфир. Действительно, количество свинца, извлеченного из водного раствора ацетата свинца, при этом возрастает приблизительно на 40–50%. Такое поведение обусловлено природой радикалов, образующихся при радиоллизе краун-эфиров и принимающих участие в реакции образования привитого полимера.

Эффективные сорбенты на основе краун-эфиров получают при прививке к матрице радикалов, содержащих замкнутый полиэфирный цикл. При радиоллизе 18-краун-6-эфира доля таких радикалов, содержащих замкнутый полиэфирный цикл, находится в пределах 10–15% [13]. В то же время при радиоллизе замещенных краун-эфиров, таких, например, как бензо- или дибензозамещенные краун-эфиры, образование свободных радикалов может происходить в результате отрыва атома водорода не только от полиэфирного цикла, но также и от бензильной группы заместителя. При этом значительно увеличивается доля свободных радикалов, содержащих замкнутый полиэфирный цикл, а следовательно, и количество привитого к подложке краун-эфира с замкнутым полиэфирным циклом. Как результат, повышается вероятность захвата ионов металла таким краун-эфиром.

При использовании полимерного сорбента, полученного в результате радиационной полиме-

ризации, количество поглощенного из раствора катиона металла монотонно возрастает с увеличением времени выдержки сорбента в растворе соли. В то же время для полимерного сорбента, полученного под действием персульфата калия, когда краун-эфир не связан химически с полимерной цепью, а иммобилизован в полимерной матрице, кривая зависимости эффективности сорбции от времени проходит через максимум (рис. 5). Такое

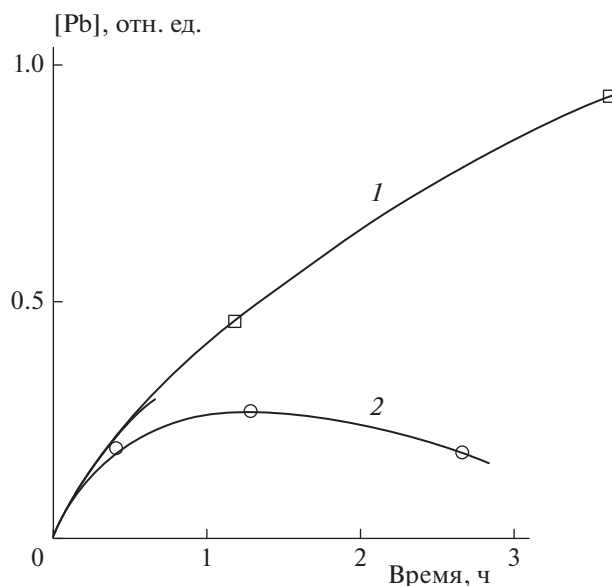


Рис. 5. Зависимость количества сорбированного свинца от времени пропускания водного раствора ацетата свинца через колонку с 18-краун-6-эфиром: 1 — 18-краун-6 в полиакриламиде, полученном методом радиационной полимеризации; 2 — 18-краун-6, иммобилизованный в полимерной матрице, полученной под действием персульфата калия.

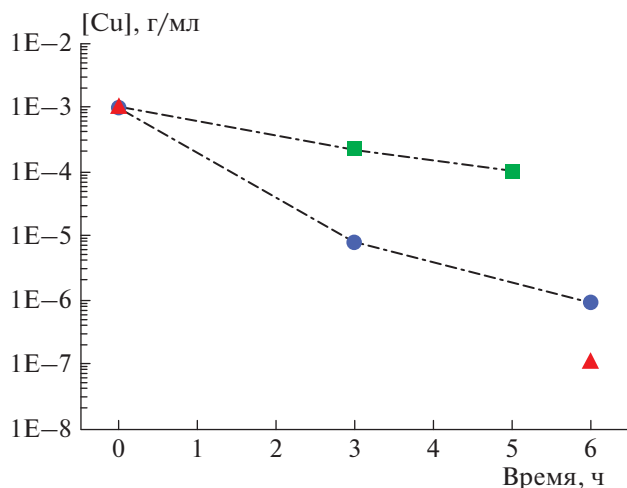


Рис. 6. Зависимость концентрации меди в растворе от времени пропускания через сорбционную колонку: ■ — после эксплуатации сорбционной колонки в течение 20 ч; ● — сорбент после регенерации в течение 5 ч; ▲ — сорбент после регенерации в течение 10 ч.

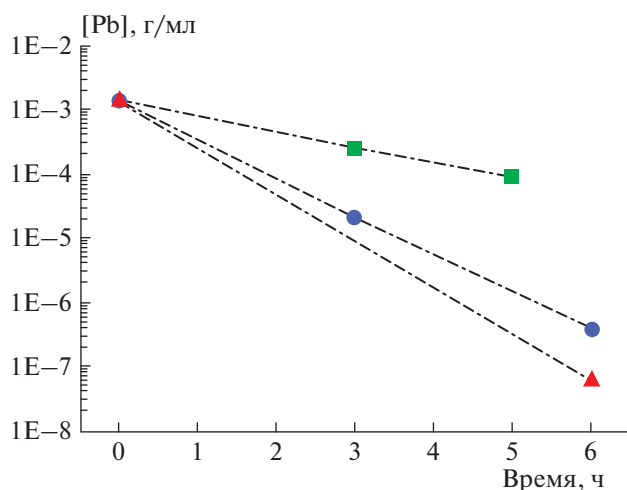


Рис. 7. Зависимость концентрации свинца в растворе от времени пропускания через сорбционную колонку. Обозначения те же, что и на рис. 6.

поведение обусловлено, вероятно, вымыванием несвязанного с полимерной цепью краун-эфира из сорбента. При выдерживании сорбентов на основе 18-краун-6-эфира в растворе, содержащем эквивалентные количества ацетата свинца или сульфата меди, количество абсорбированной меди не превышало 5% от количества экстрагированного свинца. Этот результат свидетельствует о высокой селективности таких сорбентов.

Эффективность извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью сорбентов, содержащих краун-эфиры, уменьшается в процессе эксплуатации сорбционных колонок. Так, после пропускания через колонку 30–50 л анализируемого

раствора, концентрация соли в котором составляет 10^{-3} г/мл, эффективность сорбента уменьшается приблизительно в 5–10 раз, что обусловлено снижением количества свободного краун-эфира, способного образовывать комплекс с анализируемой солью. Однако после регенерации сорбента посредством пропускания через колонку в течение 5–10 ч дистиллированной воды, нагретой до 80–85°C, его эффективность восстанавливается. Такая регенерация приводит к значительному повышению эффективности полимерного сорбента практически до начальной величины (рис. 6 и 7). Этот результат указывает на прочную связь краун-эфиров с полимерной цепью.

Введение краун-эфирных группировок в полимерный сорбент можно осуществить не только путем прививки краун-эфиров к готовым полимерным цепям, но и посредством полимеризации мономеров, содержащих краун-эфирные группы в своем составе. В связи с этим нами были предприняты попытки получить полимерные сорбенты, содержащие краун-эфиры, в результате радикальной полимеризации таких мономеров, как метакриловая кислота, содержащая 10 мас.% химически связанного 15-краун-5-эфира. Полимеризацию проводили в водно-спиртовом растворе при 60°C под действием радикального инициатора (динитрил азоизомасляной кислоты), а также при комнатной температуре под действием гамма-излучения (мощность дозы облучения 2–3 рад/с). Время полимеризации до достижения практически количественного превращения мономера в полимер составляло 4–6 ч.

К сожалению, полимеры, образующиеся в этих системах, обладали исключительно малой молекулярной массой (характеристическая вязкость этих полимеров, измеренная в растворе в спирте, не превышала 0.05 дл/г). Такая малая молекулярная масса обусловлена, вероятно, протеканием реакции передачи цепи через эфирные группировки в краун-эфирных звеньях. Исключительно малая молекулярная масса не позволила получить прочные пленки, которые можно было бы использовать в качестве сорбента.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2), и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-25038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства, применения. Пер. с англ. / Под ред. Эмануэля Н.М. М.: Мир, 1986.

2. *Pedersen C.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 1. P. 391.
3. *Trakhtenberg L.I., Grigoriev E.I., Nesterov S.V.* // Environmental Applications of Ionizing Radiation / Eds. Cooper W.J., Curry R.D., O'Shea K.E. N.Y.: Wiley J., Sons. Inc., 1998. P. 653.
4. *Трахтенберг Л.И., Шукин Е.Р., Герасимов Г.Н. и др.* // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 1. С. 50.
5. *Абрамов А.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2000. Т. 41. № 1. С. 3.
6. *Титова Ю.А., Федорова О.В., Овчинникова И.Г. и др.* // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 1. С. 23.
7. *Попова Н.Н., Жилов В.И., Демин С.В., Цивадзе А.Ю.* // ЖНХ. 2015. Т. 60. № 6. С. 831.
8. *Бежин Н.А., Довгий И.И.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 12. С. 1279.
9. *Морозов А.П., Васин М.Г., Виноградов Ю.И. и др.* // ВАНТ. Серия: Физика ядерных реакторов. 1997. Спец. вып. ТИЯС-XI. С. 18.
10. *Vasin M.G., Ignatyev Yu.V., Lakhtikov A.E. et al.* // X-ray Spectrometry. 2007. V. 36. P. 270.
11. *Громов В.Ф.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 1. С. 93.
12. *Бурштейн А.И., Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 155.
13. *Trakhtenberg L.I., Grigoriev E.I., Glebova O.V. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 4–6. P. 553.