

СОРБЕНТЫ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ТИПА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ Pb^{2+} ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ И КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. Н. А. Бежин¹, *, И. И. Довгий², **, А. Ю. Ляпунов³, В. Е. Баулин^{4, 5},
Д. В. Баулин⁴, А. Ю. Цивадзе⁴

¹Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053 Россия

²Морской гидрофизический институт РАН, ул. Капитанская, 2, Севастополь, 299011 Россия

³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога, 86, Одесса, 65080 Украина

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

⁵Институт физиологически активных веществ РАН, Северный проезд, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: nickbezhin@yandex.ru

**E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.12.2018 г.

После доработки 07.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Разработан синтетически удобный метод получения фосфорилподанда 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктана (L). Изучено извлечение Pb^{2+} сорбентами импрегнированного типа, в которых в качестве экстрагентов используют изодентатные органические лиганды – фосфорилподанд L и краун-эфир (4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6). Сорбент на основе фосфорилподанда количественно извлекает свинец из нейтральных сред ($R = 98.4\%$) и практически не извлекает его из кислых растворов. Напротив, сорбенты на основе 4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6 не извлекают свинец из нейтральных сред и эффективно сорбируют его из азотнокислых и солянокислых сред (из 3 М растворов азотной кислоты – $R = 90\%$, из 2 М растворов соляной кислоты – $R = 73.2\%$). Исследовано влияние типа разбавителя и носителя, процедуры предварительной подготовки носителя, температуры и времени импрегнирования, растворителя для импрегнирования носителя на сорбцию свинца сорбентами на основе 4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6.

Ключевые слова: сорбция, 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктан, 4,4',(5')-ди(*трет*-бутил)-дициклогексил-18-краун-6

DOI: 10.1134/S0044457X19090034

ВВЕДЕНИЕ

Изотопы свинца – одни из наиболее биологически опасных из всей группы радионуклидов, техногенное поступление которых в окружающую среду связано в первую очередь со сжиганием углеводородного топлива, деятельностью уранодобывающих и перерабатывающих предприятий и производством фосфорных удобрений. Проблема контроля содержания свинца в водных средах (естественные водоемы, промышленные и сточные воды) весьма актуальна, так как именно с водой свинец попадает в живые организмы, вызывая патологические изменения.

Современная методология количественного анализа содержания радионуклидов, как правило, включает стадии предварительного экстрак-

ционно-хроматографического концентрирования и/или селективного выделения определяемого элемента с использованием эффективных сорбционных материалов (сорбентов) [1–6]. Среди многообразия существующих сорбционных материалов особый интерес представляют сорбенты импрегнированного типа, которые получают путем нековалентного закрепления органических экстрагентов, эффективно извлекающих целевой радионуклид, на поверхности макропористых носителей. В качестве экстрагентов для получения сорбентов импрегнированного типа для селективного извлечения ряда радионуклидов широко применяются макроциклические краун-эфир [7, 8]. В частности, широко изучены возможности применения сорбентов импрегнированного типа, изготовленных на основе смеси изомеров 4,4',(5')-ди(*трет*-

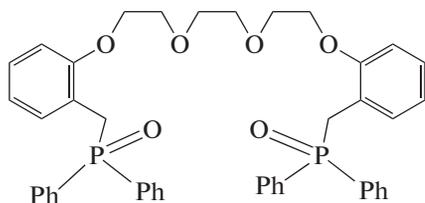


Рис. 1. Строение 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокс]-3,6-диоксаоктана.

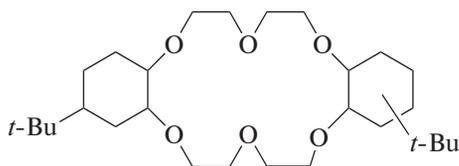


Рис. 2. Строение 4,4',5'-(*трет*-бутил)дициклогексил-18-краун-6.

бутил)дициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) для радиоаналитического определения ^{210}Pb [9]. Эти сорбенты коммерчески доступны (Triskem Int., Франция): Sr Resin и Pb Resin для извлечения ^{210}Pb из кислых сред, ТК-101 – из нейтральных.

Синтетически доступные ациклические аналоги краун-эфиров – поданды с фосфорилсодержащими концевыми группами – весьма перспективный класс комплексообразующих соединений для использования в качестве компонентов экстрагентов в сорбционных материалах импрегнированного типа [10]. Преимуществом фосфорилподандов, с одной стороны, является возможность изменять в широких пределах координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей при атоме фосфора, а с другой – методы фосфорорганической химии позволяют конструировать широкий набор фосфорилсодержащих концевых групп различного строения, что открывает широкие возможности для направленной модификации их комплексообразующих свойств.

Потенциально гексадентатное соединение 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокс]-3,6-диоксаоктан (L) (рис. 1) относится к фосфорилподандам нейтрального типа. По величинам констант устойчивости комплексов с 2,4-динитрофенолятами катионов щелочных металлов в смешанном растворителе ТГФ–СНСl₃ (4 : 1 по объему) это соединение практически не уступает таким краун-эфиром, как 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 и дициклогексил-18-краун-6 [11]. Более того, оно запатентовано в качестве селективного переносчика катиона Pb^{2+} в составе полимерной мембраны свинец-селективного электрода [12]. Однако в качестве экстрагента в сорбентах

импрегнированного типа для извлечения катионов Pb^{2+} L ранее не изучался.

В настоящей работе приводится модифицированный метод получения L. Впервые синтезирован и изучен методами элементного анализа и ИК-спектроскопии комплекс $\text{L} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. На основе L получен и исследован новый сорбент импрегнированного типа для селективного извлечения Pb^{2+} . Для сравнения эффективности и условий сорбции Pb^{2+} получен также ряд импрегнированных сорбентов на основе изодентатного краун-эфира – ДТБДЦГ18К6 (рис. 2). При этом определены оптимальные условия синтеза сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 для извлечения свинца: влияние на сорбционные характеристики типа разбавителя и носителя, процедуры предварительной подготовки носителя, температуры и времени импрегнирования, растворителя для импрегнирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение строения. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P записывали на спектрометре BrukerСХР-200, стандарты – ТМС (внутренний) и 85%-ная H_3PO_4 (внешний). Температуры плавления измеряли на приборе Voetius РНМК 05. Элементный анализ проводили на С,Н,Н-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Italy).

ИК-спектры поглощения регистрировали на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (суспензия в вазелиновом масле) и ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием ФСМ-2202 (таблетки в KBr) в диапазоне 400–4000 cm^{-1} .

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-600 фирмы Intestech и Термоскан-2 фирмы Аналитприбор в атмосфере аргона в температурном интервале 20–500°C при скорости нагревания 10 град/мин.

Материалы. Для синтеза импрегнированных сорбентов использовали ДТБДЦГ18К6 с содержанием основного вещества >98%, а также L, полученный по методике, описанной ниже.

В качестве носителей использовали стирол-дивинилбензолный носитель LPS-500 (частицы 150–250 мкм) производства АНО “Синтез полимерных сорбентов” (г. Москва, Россия) и гидрофобизированный силикагель (частицы 250–500 мкм) производства ООО “Сорбент-Технологии” (г. Москва, Россия).

Азотная кислота, соляная кислота, гидроксид натрия, иодид натрия, оксид фосфора(V), диоксан, метанол, ацетон, хлороформ, октанол-1, нитробензол (РеаХим, Россия), 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктан (РеаРус, Россия), спирт-теломер n3 (Гало-Полимер, Россия) имели квалификацию “ч. д. а.”.

Для приготовления исследуемых и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную или соляную кислоту и стандартный образец раствора металла Pb – МСО 0526:2003.

Синтез 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилметил)фенокси]-3,6-диоксаоктана L. Суспензию 4.5 г (14 ммоль) 2-дифенилфосфорилметилфенола [12] и 0.56 г (14 ммоль) мелкозернистого NaOH в 35 мл сухого диоксана перемешивали 0.5 ч при температуре 95°C, затем добавляли 1.3 г (7 ммоль) 1,8-дихлор-3,6-диоксаоктана, смесь кипятили в течение 8 ч, затем упаривали в вакууме, к остатку добавляли 50 мл воды, концентрированной HCl подкисляли до pH 1 и экстрагировали $CHCl_3$ (3×25 мл). Экстракт промывали разбавленной (1 : 2) HCl (2×30 мл), водой (2×30 мл) и упаривали в вакууме. Остаток растворяли в 40 мл безводного ацетонитрила, добавляли 2.25 г (15 ммоль) сухого NaI, кипятили в течение 1 ч и после охлаждения до 8°C отфильтровывали осадок, который промывали кипящим ацетонитрилом (10 мл) и высушивали в вакууме. Осадок был идентифицирован как комплекс L с NaI состава 1 : 1. Выход 4.3 г, 77%.

	С	Н	Р
Найдено, %:	59.81, 59.73;	4.52, 4.90;	6.63, 6.91.
Для $C_{44}H_{44}INaO_6P_2$			
вычислено, %:	60.01;	5.04;	7.03.

К полученному комплексу добавляли 50 мл разбавленной (1 : 1) HCl и перемешивали в течение 2 ч при 50°C, после охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывали, промывали водой до pH 7 фильтрата и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 до постоянного веса. Выход 3.3 г, 65%, $t_{пл} = 131.5-133^\circ C$ (бензол-гексан).

	С	Н	Р
Найдено, %:	72.31, 71.96;	5.95, 57.9;	8.26, 83.9.
Для $C_{44}H_{44}IO_6P_2$			
вычислено, %:	72.32;	6.07;	8.48.

Спектр 1H (ацетон- d_6 , δ , м. д.): 3.80 д (4H, $^2J_{р-н} = 15$), 3.78 м (8H), 3.93 м (4H), 6.80 м (4H), 7.18 м (2H), 7.43 м (14H), 7.85 м (8H). Спектр ^{31}P (ацетон- d_6 , δ , м. д.): 28.51.

Синтез комплекса L · Pb(NO₃)₂ · H₂O. К раствору L в этаноле при комнатной температуре быстро прибавляли этанольный раствор $Pb(NO_3)_2$, при этом молярное соотношение L : М составляло 1 : 1. Комплекс L · Pb(NO₃)₂ · H₂O медленно осаждался в виде очень мелких кристаллов белого цвета, которые затем отфильтровывали, промы-

вали этанолом и сушили при комнатной температуре.

	С	Н	Н	Р
Найдено, %:	48.69, 48.88;	4.14, 4.23;	4.39, 4.45;	5.54, 5.83.
Для $C_{44}H_{46}N_2O_{13}P_2Pb$				
вычислено, %:	48.93;	4.29;	4.59;	5.79.

Попытки получить комплекс L · Pb(NO₃)₂ · H₂O в виде монокристаллов для рентгеноструктурного анализа не увенчались успехом.

Методики подготовки носителя и получения сорбента. Методика подготовки носителя подробно описана в [13, 14].

Получение сорбента на основе L проводили способом, аналогичным описанному в [13], на основе ДТБДЦГ18К6 – способом, аналогичным описанному в [15].

Сорбционное извлечение свинца в статических условиях. Использовали нейтральные, азотнокислые (0.01–8 моль/л) и солянокислые (0.01–4 моль/л) растворы с концентрацией свинца 5 мг/л.

Сорбцию осуществляли согласно [13, 15] при соотношении $V : m = 100$ мл/г в течение 48 ч.

Определение концентрации свинца в растворах, расчет коэффициента распределения, степени извлечения и емкости сорбента проводили аналогично [13, 15].

Десорбция свинца в статических условиях. Сорбент, насыщенный свинцом, отделяли фильтрацией под вакуумом для удаления следов маточно-го раствора.

Десорбцию свинца проводили 6 М соляной кислотой при соотношении $V : m = 100$ мл/г в течение 48 ч согласно [13].

Степень десорбции определяли аналогично [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

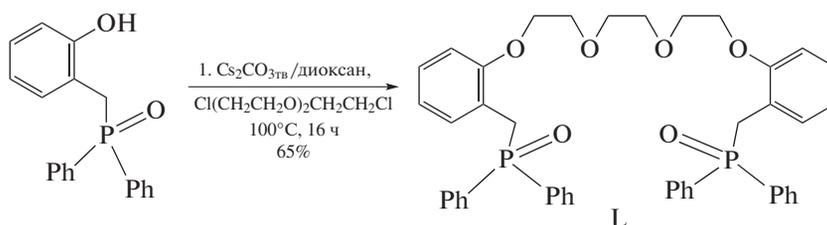
Впервые фосфорилподанд L синтезировали алкилированием 2-дифенилфосфорилфенолята натрия с дитозилатом триэтиленгликоля в кипящем диоксане, при этом 2-дифенилфосфорилфенолят натрия получали отдельной стадией, а очистку конечного продукта проводили дробной кристаллизацией или колоночной хроматографией [12]. В настоящей работе фосфорилподанд L получен алкилированием 2-дифенилфосфорилфенола синтетически доступным дихлоридом триэтиленгликоля в межфазной системе Cs_2CO_3 /диоксан, при этом была исключена стадия предварительного приготовления 2-дифенилфосфорилметилфенолята натрия, а в качестве алкилирующего реагента вместо дитозилата триэтиленгликоля использовали синтетически доступный дихлорид триэтиленгликоля. Более того, эффективное вы-

Таблица 1. Типы и характеристики полученных образцов сорбентов

№ образца	Лиганд	Носитель	Разбавитель	Растворитель	Найдено		Вычислено	
					содержание лиганда			$\Gamma_{\text{теор}}$, мг/г
					в сорбенте, мас. %		в разбавителе, моль/л	
I	L	LPS-500	—	CHCl_3	24.8	24.8	—	70.4
II.1	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Октанол-1	CHCl_3	11.5	11.4	0.75	48.8
II.2	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Нитробензол	CHCl_3	9.77	10.2	0.75	43.6
II.3	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Спирт-теломер n3	CHCl_3	8.92	8.83	0.75	37.8
II.4	ДТБДЦГ18К6	ГС	Спирт-теломер n3	CHCl_3	8.95	8.83	0.75	37.8
III.1	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Октанол-1	CH_3OH	11.2	11.4	0.75	48.8
III.2	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Нитробензол	CH_3OH	9.65	10.2	0.75	43.6
III.3	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Спирт-теломер n3	CH_3OH	8.73	8.83	0.75	37.8
IV.1	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Спирт-теломер n3	CHCl_3	3.09	3.13	0.25	13.4
IV.2	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Спирт-теломер n3	CHCl_3	6.08	6.06	0.5	26.0
IV.3	ДТБДЦГ18К6	LPS-500	Спирт-теломер n3	CHCl_3	11.7	11.4	1	48.9

деление и очистку L осуществляли через стадии образования и последующего разложения комплек-

са L с иодистым натрием, выход фосфорилподанда L составил 65%.



При смешении этанольных растворов L и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре образуется комплекс $\text{L} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, состав которого не зависит от соотношения исходных компонентов. В ИК-спектре полученного соединения полоса $\nu(\text{P}=\text{O})$ находится при 1183 см^{-1} , что немного ниже по сравнению с ее положением в спектре L (1195 см^{-1}), а полоса $\nu(\text{Ph}-\text{O})$ не меняет своего положения, что позволяет сделать вывод о преимущественной координации катиона Pb^{2+} с L.

Состав полученных сорбентов. Типы и характеристики полученных образцов сорбентов приведены в табл. 1.

На рис. 3 приведены ИК-спектры сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 и носителей LPS-500 (образец II.3) и ГС (образец II.4) до и после сорбции свинца из 3 М азотнокислого раствора. В интервале $1400\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$ идентифицируются узкие линии пропускания ДТБДЦГ18К6 [16], в областях $750\text{--}1000$, $2300\text{--}2400$ и $2800\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ — спирта-те-

ломера n3 [17]. В интервале $500\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$ на рис. 3 идентифицируются узкие линии пропускания стирол-дивинилбензольного носителя [18], на рис. 3б — широкие линии гидрофобизированного силикагеля [19]. Присутствующие в ИК-спектрах образцов сорбентов после сорбции свинца из азотнокислых растворов узкие линии пропускания в области $1350\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний NO_3^- -связей [17], указывают на извлечение нитрата свинца краун-эфиром. В исходных образцах сорбентов линии в данной области спектра отсутствуют.

Приведенные на рис. 4 термограммы сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 и носителей LPS-500 (образец II.3) и ГС (образец II.4) показывают, что полученные сорбенты термически устойчивы при нагревании на воздухе до температуры 80°C . В интервале $80\text{--}220^\circ\text{C}$ происходит уменьшение массы сорбента за счет эндотермического процесса испарения спирта-теломера n3, температу-

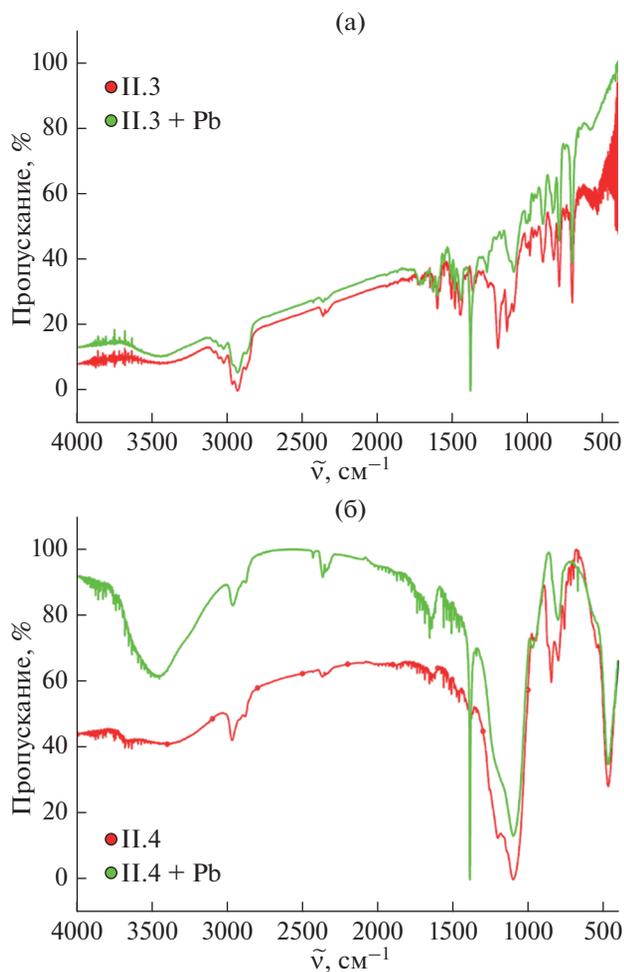


Рис. 3. ИК-спектры полученных сорбентов II.3 (а) и II.4 (б) до и после сорбции свинца.

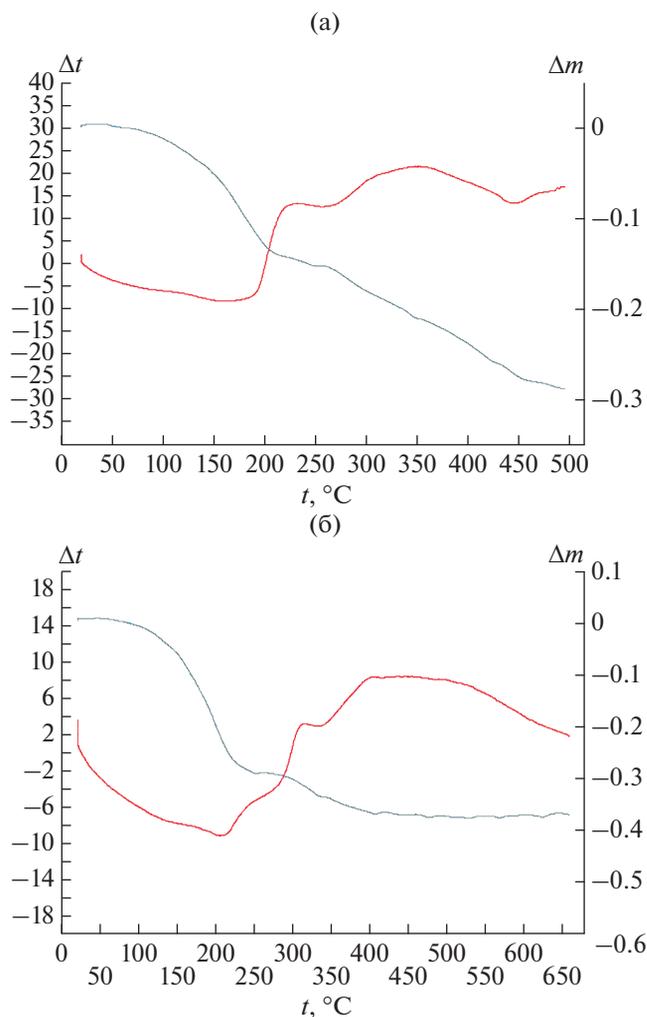


Рис. 4. Термограммы полученных сорбентов II.3 (а) и II.4 (б).

ра кипения которого составляет 170°C согласно ТУ 2412-001-23184793-99. В интервале $250\text{--}400^{\circ}\text{C}$ идет экзотермический процесс термоокислительной деструкции ДТБДЦГ18К6, после 400°C происходит уменьшение массы сорбента на основе стирол-дивинилбензольного носителя LPS-500 за счет экзотермического процесса термоокислительной деструкции последнего. У сорбента на основе гидрофобизированного силикагеля после деструкции органических соединений остается неорганическая основа – оксид кремния.

Влияние среды на извлечение свинца сорбентом на основе L. Установлено, что сорбент на основе L (образец I) количественно сорбирует свинец из нейтральной среды ($R = 98.4\%$) и практически не сорбирует его из растворов азотной и соляной кислот (рис. 5).

Влияние среды на извлечение свинца сорбентами на основе ДТБДЦГ18К6. Установлено, что сорбенты на основе ДТБДЦГ18К6 (образцы II.1–II.3) имеют лучшие характеристики сорбции свинца из

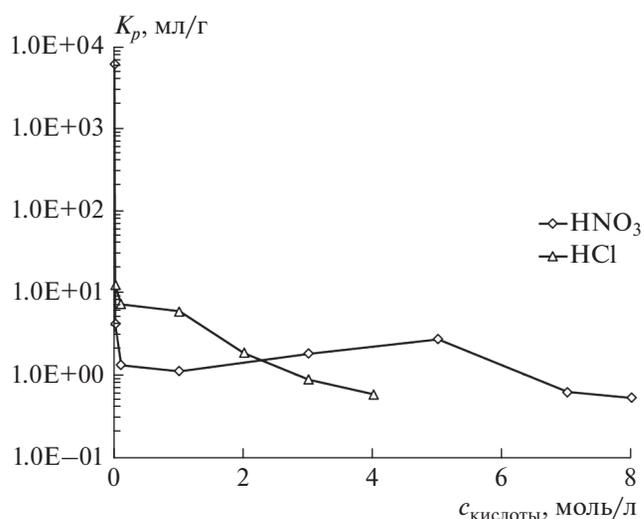


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения свинца от концентрации азотной и соляной кислот для сорбента на основе L.

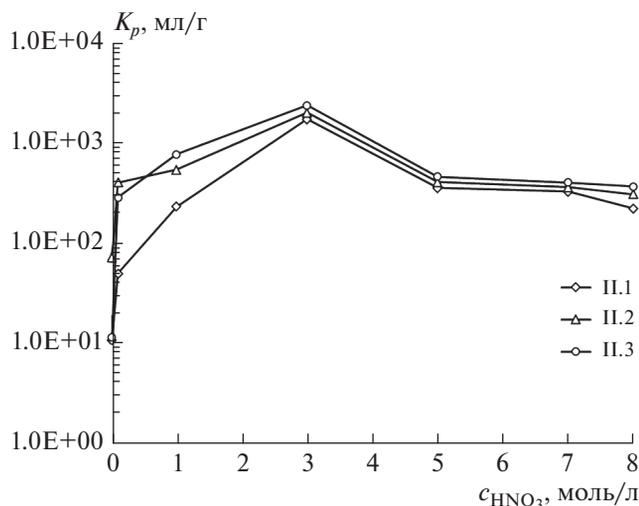


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения свинца от концентрации азотной кислоты для сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6.

3 М растворов азотной кислоты – $R = 94\text{--}96\%$ (рис. 6) и 2 М растворов соляной кислоты – $R = 46\text{--}73\%$ (рис. 7).

Вероятной причиной различного характера влияния кислотности водной фазы на эффективность сорбции ионов свинца сорбентами, импрегнированными поданом и краун-эфиром, является преимущественное связывание протона или протонированной молекулы воды фосфорильными группами, атомы кислорода которых обладают значительно большей координирующей способностью, чем эфирные атомы кислорода в ДТБДЦГ18К6, что и приводит к подавлению сорбции ионов Pb^{2+} в кислых средах.

Также следует отметить, что сорбенты на основе ДТБДЦГ18К6 и спирт-теломера п3 показывают более высокие сорбционные характеристики извлечения свинца, чем сорбенты на основе октанола-1 или нитробензола. Объяснение влияния типа разбавителя на сорбцию металлов сорбентами импрегнированного типа было дано в [15].

Поэтому дальнейшие эксперименты проводили с сорбентами на основе ДТБДЦГ18К6 и спирта-

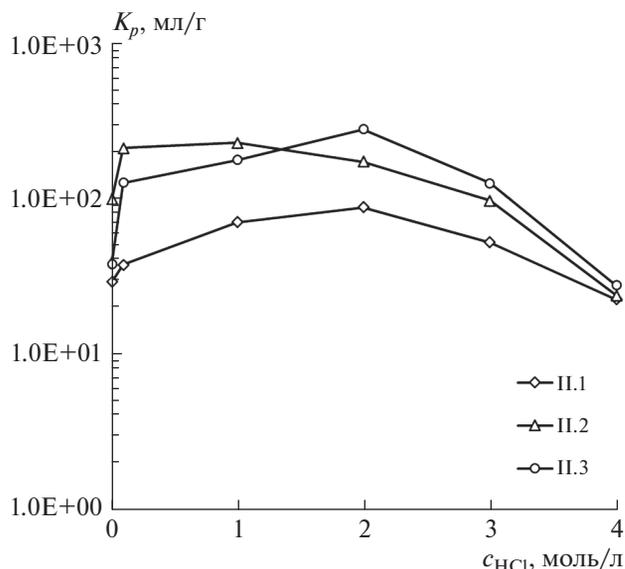


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения свинца от концентрации соляной кислоты для сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6.

теломера п3, показавшими наилучшие сорбционные характеристики из растворов с концентрацией азотной кислоты 3 моль/л и концентрацией соляной кислоты 2 моль/л.

Влияние типа носителя. Для определения влияния типа носителя на сорбцию свинца сравнивали сорбенты на основе стирол-дивинилбензольного носителя LPS-500 и гидрофобизированного силикагеля (образцы II.3 и II.4 соответственно). Установлено, что сорбенты на основе LPS-500 имеют лучшие показатели сорбции (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что предварительная промывка стирол-дивинилбензольного носителя метанолом и ацетоном приводит к заметному увеличению сорбционных характеристик сорбентов, что связано, по-видимому, с удалением примесей моно- и олигомеров, которые могут снижать средство разбавителя и краун-эфира к носителю. Промывка же модифицированного неорганического гидрофобизированного

Таблица 2. Параметры извлечения свинца сорбентами на основе различных носителей

№ образца*	Носитель	Отмывка	3 М HNO_3			2 М HCl		
			K_p , мл/г	R , %	Γ , мг/г	K_p , мл/г	R , %	Γ , мг/г
II.3	LPS-500	–	495	83.2	0.464	261	72.3	0.372
II.3	LPS-500	+	2390	96.0	0.524	291	74.4	0.383
II.4	ГС	–	549	84.6	0.472	174	63.5	0.361
II.4	ГС	+	229	69.6	0.319	128	56.1	0.319

* Расшифровка образцов полученных сорбентов и их состав приведены в табл. 1.

Таблица 3. Параметры извлечения свинца сорбентами, полученными при различном времени импрегнирования

№ образца	Носитель	Среда	Параметр	$\tau_{\text{импрегнирования}}, \text{ч}$			
				0.5	1	2	3
П.3	LPS-500	3 М HNO_3	K_p , мл/г	1690	3060	2390	2180
П.3	LPS-500	3 М HNO_3	R , %	94.4	96.8	96.0	95.6
П.3	LPS-500	3 М HNO_3	Γ , мг/г	0.516	0.529	0.524	0.522
П.3	LPS-500	2 М HCl	K_p , мл/г	205	272	273	285
П.3	LPS-500	2 М HCl	R , %	67.2	73.1	73.2	74.1
П.3	LPS-500	2 М HCl	Γ , мг/г	0.345	0.376	0.376	0.381
П.4	ГС	3 М HNO_3	K_p , мл/г	563	468	460	473
П.4	ГС	3 М HNO_3	R , %	84.9	82.4	82.1	82.5
П.4	ГС	3 М HNO_3	Γ , мг/г	0.464	0.450	0.448	0.451
П.4	ГС	2 М HCl	K_p , мл/г	171	172	148	131
П.4	ГС	2 М HCl	R , %	63.1	63.1	59.7	56.7
П.4	ГС	2 М HCl	Γ , мг/г	0.325	0.325	0.307	0.291

Таблица 4. Параметры извлечения свинца сорбентами, полученными при различной температуре импрегнирования

№ образца	Носитель	Среда	Параметр	$t_{\text{импрегнирования}}, \text{°C}$			
				30	40	50	60
П.3	LPS-500	3 М HNO_3	K_p , мл/г	3230	2300	2430	2390
П.3	LPS-500	3 М HNO_3	R , %	97.0	95.8	96.0	96.0
П.3	LPS-500	3 М HNO_3	Γ , мг/г	0.530	0.523	0.524	0.524
П.3	LPS-500	2 М HCl	K_p , мл/г	299	299	295	273
П.3	LPS-500	2 М HCl	R , %	75.0	75.0	74.7	73.2
П.3	LPS-500	2 М HCl	Γ , мг/г	0.385	0.385	0.384	0.376
П.4	ГС	3 М HNO_3	K_p , мл/г	652	640	872	460
П.4	ГС	3 М HNO_3	R , %	86.7	86.5	89.7	82.1
П.4	ГС	3 М HNO_3	Γ , мг/г	0.473	0.472	0.490	0.448
П.4	ГС	2 М HCl	K_p , мл/г	153	145	145	148
П.4	ГС	2 М HCl	R , %	60.5	59.2	59.2	59.7
П.4	ГС	2 М HCl	Γ , мг/г	0.311	0.304	0.304	0.307

силикагеля приводит к уменьшению сорбционных характеристик получаемого сорбента.

Влияние времени и температуры импрегнирования носителя. Авторы многочисленных работ редко выбирают оптимальные условия получения для различных сорбентов, предназначенных для извлечения определенного металла. В основном авторы используют свои собственные методы получения для всех типов сорбентов. Так, например, время импрегнирования носителя у одних авторов составляет несколько минут [9, 20–22], у других – день [23–25]. Поэтому важным фактором является оптимизация методов получения сорбентов (времени и температуры импрегнирования).

Для определения влияния времени и температуры импрегнирования носителя на сорбцию свинца сравнивали сорбенты, полученные при различном времени (0.5, 1, 2 и 3 ч) и различной температуре (30, 40, 50 и 60°C) импрегнирования носителя.

Установлено, что оптимальное время импрегнирования сорбентов на основе стирол-дивинилбензолного носителя LPS-500 составляет 1–3 ч, для сорбентов на основе гидрофобизированного диоксида кремния – 0.5–1 ч (табл. 3), оптимальная температура импрегнирования 30–50°C для всех сорбентов (табл. 4).

Таблица 5. Параметры извлечения свинца сорбентами на основе различных растворителей

№ образца	Растворитель	Разбавитель	3 М HNO ₃			2 М HCl		
			K _p , мл/г	R, %	Γ, мг/г	K _p , мл/г	R, %	Γ, мг/г
II.1	CHCl ₃	Октанол	1740	94.6	0.528	86.5	46.4	0.263
II.2	CHCl ₃	Нитробензол	2030	95.3	0.532	169	62.8	0.357
II.3	CHCl ₃	Спирт-теломер n3	2390	96.0	0.524	273	73.2	0.376
III.1	CH ₃ OH	Октанол	532	84.2	0.470	64.2	39.1	0.222
III.2	CH ₃ OH	Нитробензол	575	85.2	0.475	120	54.5	0.309
III.3	CH ₃ OH	Спирт-теломер n3	589	85.5	0.477	197	66.3	0.359

Влияние растворителя для импрегнирования носителя. Сравнивали сорбенты, полученные с использованием хлороформа и метанола (образцы II и III соответственно), для определения влияния растворителя для импрегнирования носителя на сорбцию свинца.

Обнаружено, что сорбенты, полученные с использованием хлороформа в качестве растворителя, имеют более высокие параметры сорбции, чем сорбенты, полученные с использованием метанола (табл. 5). В то время как метанол используется при получении сорбента Pb Resin, широко применяемого для сорбции свинца [9].

К недостаткам следует отнести большую трудность получения сорбентов с использованием хлороформа, поскольку большее время занимает сушка сорбента до постоянной массы.

Влияние концентрации краун-эфира в сорбенте. Сравнивали сорбенты, имеющие различную концентрацию краун-эфира в спирте-теломере n3.

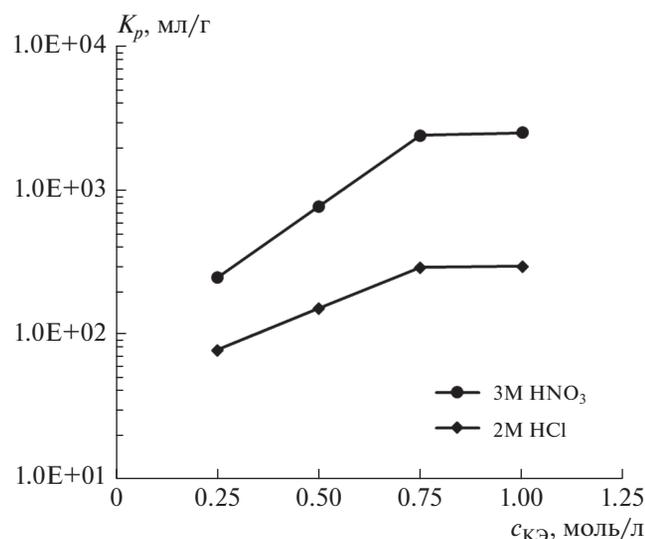


Рис. 8. Коэффициенты распределения свинца в зависимости от концентрации краун-эфира в разбавителе (сорбенте).

Установлено, что показатели сорбции значительно увеличиваются при повышении концентрации краун-эфира от 0.25 до 0.75 моль/л, при росте же концентрации краун-эфира от 0.75 до 1 моль/л показатели сорбции увеличиваются незначительно (рис. 8).

Десорбция свинца. Установлено, что свинец десорбируется из сорбента I на основе L на 40.0%, из сорбента II.3 на основе ДТБДЦГ18К6 – на 95.2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбент на основе L количественно сорбирует свинец из нейтральной среды и может быть использован для извлечения Pb²⁺ из природных растворов. Сорбенты на основе ДТБДЦГ18К6 обладают лучшими характеристиками сорбции свинца из 3 М растворов азотной кислоты и 2 М растворов соляной кислоты и могут быть использованы для извлечения Pb²⁺ из технологических растворов.

Полученные ИК-спектры показали, что сорбенты на основе ДТБДЦГ18К6 представляют собой экстракционно-хроматографические смолы, содержащие раствор краун-эфира в разбавителе. Термограммы сорбентов на основе ДТБДЦГ18К6 показали, что эти сорбенты термически устойчивы при нагревании до 80°C.

Сорбент на основе стирол-дивинилбензолного носителя LPS-500, импрегнированного 0.75 М раствором ДТБДЦГ18К6 в спирте-теломере n3 с использованием хлороформа в качестве растворителя для импрегнирования, показал наилучшие характеристики сорбции свинца.

Оптимальное время импрегнирования сорбента на основе стирол-дивинилбензолного носителя LPS-500 составляет 1–3 ч, для сорбента на основе гидрофобизированного силикагеля – 0.5–1 ч, оптимальная температура импрегнирования составляет 30–50°C для всех сорбентов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства города Севастополя в рамках исследовательского проекта № 18-43-920004 p_a и частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа Старт-1, проект № С1-21807) и в рамках государственного задания ФАНО Российской Федерации (тема “Океанологические процессы” № 0827-2019-0003) и Программы Президиума РАН № 14П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Villa-Alfageme M., Mas J.L., Hurtado-Bermudez S., Masqué P.* // *Talanta*. 2016. V. 160. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.051>
- Lluch E., Barreda J., Tarancón A. et al.* // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 940. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.08.004>
- Filosofov D.V., Lebedev N.A., Radchenko V. et al.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 2015. V. 33. № 5. P. 496. <https://doi.org/10.1080/07366299.2015.1046293>
- Ye G., Bai F., Chen G. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 39. P. 20878. <https://doi.org/10.1039/C2JM34810A>
- Kong X., Dang L., Shao X. et al.* // *J. Environ. Radioact.* 2018. V. 193–194. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.010>
- Momen Md.A., Dietz M.L.* // *Talanta*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.01.026>
- Nesterov S.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2000. V. 69. № 9. P. 769. [*Нестеров С.В.* // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 9. С. 840. <https://doi.org/10.1070/RC2000v069n09ABEH000586>]
- Bezhin N.A., Dovhyi I.I.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. № 12. P. 1279. [*Бежин Н.А., Довгий И.И.* // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 12. С. 1279. <https://doi.org/10.1070/RCR4505>]
- Horwitz E.Ph., Dietz M.L., Rhoads S. et al.* // *Anal. Chim. Acta*. 1994. V. 292. P. 263. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00068-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00068-9)
- Tsivadze A.Y., Baulin V.E., Baulin D.V.* *New Sorbents for Processing Radioactive Waste. Handbook of Eco-materials / Eds. Martínez L., Kharissova O., Kharisov B.* Springer, Cham., 2018. P. 1. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48281-1_64-1
- Evreinov V.I., Baulin V.E., Vostroknutova Z.N. et al.* // *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1989. V. 38. P. 1828. [*Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. № 9. С. 1990.]
- Копытин А.Н., Ильин Е.Г., Баулин В.Е. и др.* Пат. РФ № 2054666 // Бюл. изобр. 1996.
- Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Yu.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. № 1. P. 317. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4983-2>
- Бежин Н.А., Довгий И.И.* Пат. РФ № 2636482 // Бюл. изобр. 2017. № 33.
- Yankovskaya V.S., Dovhyi I.I., Bezhin N.A. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 318. № 2. P. 1085. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6090-z>
- Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применения / Пер. с англ. Карцева В.Г., Якушенко И.К., под ред. Эммануэля Н.М. М.: Мир, 1986.
- Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012.
- Guyot A., Revillon A., Yuan Q.* // *Polym. Bull.* 1989. V. 21. P. 577. <https://doi.org/10.1007/BF00264138>
- Фоменко О.Е., Рёсснер Ф.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5. С. 633.
- Horwitz E.Ph., Dietz M.L., Chiarizia R.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1992. V. 161. № 2. P. 575. <https://doi.org/10.1007/BF02040504>
- Horwitz E.Ph., Chiarizia R., Dietz M.L.* // *Solv. Extr. Ion Exch.* 1992. V. 10. № 2. P. 313. <https://doi.org/10.1080/07366299208918107>
- Dietz M.L., Yaeger J., Sajdak L.R. Jr., Jensen M.P.* // *Sep. Sci. Technol.* 2005. V. 40. № 1–3. P. 349. <https://doi.org/10.1081/SS-200042247>
- Zhang A., Wei Y.Z., Kumagai M., Koyama T.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 262. № 3. P. 739. <https://doi.org/10.1007/s10967-004-0502-y>
- Zhang A., Hu Q., Chai Zh.* // *Sep. Sci. Technol.* 2009. V. 44. P. 2146. <https://doi.org/10.1080/01496390902885239>
- Zhang A., Xiao Ch., Liu Y. et al.* // *J. Porous Mater.* 2010. V. 17. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1007/s10934-009-9287-2>