



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243556
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 12 12 83
(21) (PV 9303-83)

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 11 87

(51) Int. Cl.⁴
C 08 B 15/06
B 01 J 20/26

(75)

Autor vynálezu

TOKAR OLDŘICH, ÚSTÍ nad Labem, CHALUŠ FRANTIŠEK RNDr. ing. CSc.,
PRAHA

(54) Chelatační sorbenty kovů na bázi sférické celulózy a způsob jejich přípravy

1

Vynález se týká chelatačních sorbentů kovů na bázi sférické celulózy a způsobu jejich přípravy.

Chelatační sorbenty nalézají uplatnění nejen v analytické chemii při dělení různých kovů s podobnými chemickými vlastnostmi, ale také v technické praxi, např. v hydrometalurgii, v jaderném průmyslu při dělení a obohacování radionuklidů i při odstraňování toxických kovů z odpadních vod apod.

Většina chelatačních sorbentů byla připravena na bázi polymerních nosičů, jako byl například kopolymer styrénu a divinylbenzenu. Některé chelatační polymerní sorbenty jsou vyráběny i komerčně, jako například CHELEX 100, LEWATIT TP 207, WOFATIT MC 50, DIAION CR 10, které obsahují jako základní chelatační skupinu zbytek kyseliny iminodioxetové.

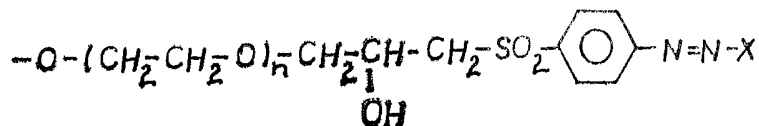
Všechny tyto sorbenty na bázi polymer-

2

ních nosičů mají více či méně hydrofobních vlastností, navíc v trojrozměrném polymeru činí polymerní síť některé chelatační skupiny nedostupné pro difundující ionty či alespoň podstatně zpomaluje jejich difúzi. Z těchto důvodů je ustavování rovnováh u chelatačních sorbentů na bázi polymerů pomalé.

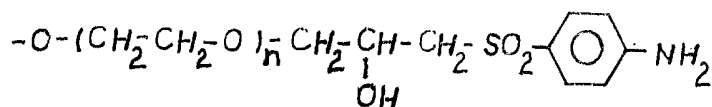
Jedním z mála chelatačních sorbentů na bázi polysacharidu komerčně vyráběným je tzv. CHELATING SEPHAROSE 6B (fa Pharmacia Fine Chemicals AB, Švédsko) obsahující rovněž zbytek kyseliny iminodioxetové vázaný na zesítěnou agarózu. Chelatační kapacita tohoto sorbentu je však pro běžné potřeby velmi malá (30 μ molů Zn/ml sorbentu) a tento sorbent se spíše hodí pro použití v afinitní chromatografii.

Uvedené nedostatky odstraňuje chelatační sorbent na bázi sférické celulózy s makroporézní strukturou obecného vzorce



kde

n je 0 nebo 1,
X je nakopulovaná sloučenina schopná tvorby komplexů s kovy.



kde

n má shora uvedený význam, nejdříve za stálého míchání působí vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové při teplotě 0 až 10 °C po dobu 0,5 až 2 hodiny a po odsátí a promytí diazo-celulózy vodou se tato přidá do míchaného roztoku kopulační sloučeniny, ochlazené na 0 až 10 °C a při stejné teplotě se reakční směs za míchání udržuje 3 až 24 hodin, načež se chelatační sorbent po odsátí reakční kapaliny promyje vodou, případně nejprve rozpouštědlem rozpouštějícím kopulační sloučeninu a potom teprve vodou.

Výhody chelatačního sorbentu podle tohoto vynálezu spočívají ve zvýšení jeho kapacity, snadné difúzi kovových iontů k funkčním skupinám, díky makroporéznímu skeletu celulózy.

Výchozí modifikovaná sférická celulóza obsahující 4-aminofenyl-2-hydroxypropylsulfonové skupiny se připraví alkylací sférické celulózy nebo jejího hydroxyalkylderivátu 4-acetaminofenyl-(3-chlor-2-hydroxypropyl) sulfonem v alkalickém prostředí (Tokar O., Rýdl J.: AO č. 245 807).

Diazotace sférické celulózy nebo jejího hydroxyalkylderivátu se provádí známými postupy dusitanem sodným v prostředí zředěné kyselinou chlorovodíkovou při teplotě 0 až 10 °C.

Jako kopulačního činidla se používají ty kopulační sloučeniny, které tvoří komplexní sloučeniny s kovy. S výhodou se používají 8-hydroxychinolin, difenylthiokarbazon, 4-(2-pyridylazo)resorcin, kyselina salicylová, kyselina 1,8-dihydroxynaftol-3,6-disulfonová, kyselina 1-amino-8-hydroxynaftol-3,6-disulfonová, kyselina N-(2,6-dikarboxybenzen)iminodioctová, 2-(di/karboxymetyl/aminoetyl)fenol, resorcin. Kopulace se provádí známými postupy.

Příklad 1

50 g odsáté sférické celulózy, obsahující 0,885 mmol 4-aminofenyl-2-hydroxypropylsulfonových skupin/g celulózy, se za stálého míchání diazotuje 4,2 ml 2,5 M dusitanu

Podstata způsobu přípravy chelatačních sorbentů kovů na bázi sférické celulózy spočívá v tom, že se na sférickou celulózu nebo její hydroxyalkylderivát, obsahující 4-aminofenyl-2-hydroxypropylsulfonové skupiny obecného vzorce

sodného ve vodném roztoku obsahujícím 10,6 ml 2,5 M kyseliny chlorovodíkové při teplotě 10 °C po dobu 30 minut. Po ukončení diazotace se diazo-celulóza odsaje a promyje 5 × 50 ml vody.

Kopulace s 8-hydroxychinolinem

Odsátá a promytá diazo-celulóza se vnese do roztoku 1,6 g 8-hydroxychinolinu v 50 ml etylalkoholu. Po 16 hodinách míchání při 5 °C se derivát celulózy odsaje na nuči, promyje 5 × 50 ml etanolu a nakonec vodou, dokud vytékající filtrát není bezbarvý.

Připravená sférická celulóza obsahuje 0,721 mmol 4-(8'-hydroxychinolin-5'-azo)-fenyl-2-hydroxypropylsulfonových skupin.

Příklad 2

50 g sférické celulózy, obsahující 0,885 mmol 4-aminofenyl-2-hydroxypropylsulfonových skupin/g celulózy, se za stálého míchání diazotuje podle postupu uvedeného v příkladu 1.

Kopulace s kyselinou salicylovou

Odsátá a promytá diazo-celulóza se za stálého míchání vnese do roztoku kyseliny salicylové, připravené rozpuštěním 1,5 g kyseliny salicylové a 1,16 g uhlíkatu sodného v 50 ml vody. Při teplotě 10 °C se reakční směs míchá 24 hodin. Potom se sorbent na nuči odsaje od přebytečné reakční kapaliny a promyje vodou, dokud filtrát není bezbarvý.

Připravená sférická celulóza obsahuje 0,650 mmol 4-(3'-karboxy-4'-hydroxyfenyl-azo)-fenyl-2-hydroxypropylsulfonových skupin na 1 gram celulózy.

Příklad 3

50 g odsáté hydroxyetylderivátu sférické celulózy, obsahující 0,795 mmol 4-aminofenyl-2-hydroxypropylsulfonových skupin na 1 gram celulózy, se za stálého míchání diazotuje 4,3 ml 2,5 M roztokem dusitanu sodného v přítomnosti 10,8 ml 2,5 M kyseliny chlorovodíkové v 50 ml vody, při teplotě

5 °C po dobu 2 hodin. Produkt diazotace se odsaje na nuči a promyje 5 × 50 ml vody.

Kopulace s kyselinou chromotropovou

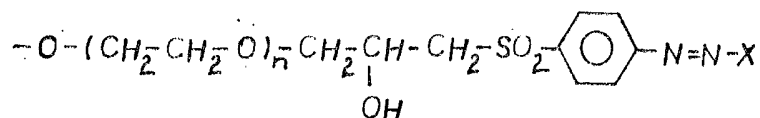
Odsátá a promytá diazo-celulóza se převede do míchaného roztoku 3,7 g kyseliny chromotropové v 50 ml vody s přídavkem

1,15 g uhličitanu sodného. Při teplotě 5 °C se směs míchá 24 hodin, potom se produkt na nuči odsaje od reakční kapaliny a promyje se vodou, dokud filtrát není bezbarvý.

Připravená sférická celulóza obsahuje 0,513 mmol 4-(1',8'-dihydroxy-3',6'-disulfo-2'-naftylazo)-fenyl-2-hydroxypropylsulfonových skupin/g celulózy.

PŘEDMET VYNÁLEZU

1. Chelatační sorbent kovů na bázi sférické celulózy obecného vzorce

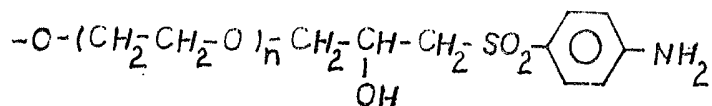


kde

n je 0 nebo 1,

X je nakopulovaná sloučenina schopná tvorby komplexů s kovy.

2. Způsob přípravy chelatačního sorbentu kovů na bázi sférické celulózy podle bodu 1, vyznačený tím, že se na sférickou celulózu nebo její hydroxyalkylderivát obsahující 4-aminofenyl-2-hydroxypropylsulfonové skupiny obecného vzorce



kde

n má shora uvedený význam, nejdříve za stálého míchání působí vodným roztokem dusitanu sodného v prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové při teplotě 0 až 10 °C po dobu 0,5 až 2 hodiny a po odsátí a promytí diazocelulózy vodou se tato

přidá do míchaného roztoku kopulační sloučeniny, ochlazené na 0 až 10 °C a při stejné teplotě se reakční směs za míchání udržuje 3 až 24 hodin, načež se chelatační sorbent po odsátí reakční kapaliny promyje vodou, případně nejprve rozpouštědlem rozpouštějícím kopulační sloučeninu a potom vodou.