



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 3744091/23-26
(22) 06.04.84
(46) 23.10.85. Бюл. № 39
(72) Г.В.Кудрявцев, Т.Э.Вертинская,
Т.И.Тихомирова, Г.В.Лисичкин
и В.И.Фадеева
(71) МГУ им.М.В.Ломоносова
(53) 543.544(088.8)
(56) Vernon F., Eccles H. - Anf1.
Chem. acta, 1976, v. 82, № 2,
р. 368.

Авторское свидетельство СССР
№ 850204, кл. В 01 J 20/10, 1979.

(54) СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ
И ХРОМАТОГРАФИИ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУ-
ЧЕНИЯ.

(57) 1. Сорбент для извлечения ионов
переходных металлов из растворов и
хроматографии на основе кремнезема
с привитыми азотсодержащими кислот-
ными группами, отличающийся

с я тем, что, с целью повышения
селективности действия сорбента,
он содержит привитые группы гидро-
ксамовой кислоты формулы -
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$.

2. Сорбент по п. 1, отлича-
ющийся с я тем, что он содержит
привитые группы с поверхностной
концентрацией 1-4 групп/нм².

3. Способ получения сорбента для
извлечения ионов переходных метал-
лов из растворов и хроматографии,
включающий прививку к поверхности
кремнезема кремнийорганического
модификатора с последующей обработ-
кой раствором азотсодержащего соеди-
нения, отличающийся с я
тем, что, с целью повышения селек-
тивности действия сорбента, в ка-
честве модификатора используют
метил-3-трихлорсилилпропионат и об-
работку проводят раствором гидро-
ксиламина в метаноле.

Изобретение относится к синтезу сорбентов и может быть использовано для получения сорбентов для извлечения ионов переходных металлов из водных растворов и их разделения методом хроматографии.

Целью изобретения является повышение селективности действия сорбента.

Пример 1. К 10 г кремнезема марки "Силохром С-120" (удельная поверхность $80 \text{ м}^2/\text{г}$) прибавляют раствор 1,2 г метил 3-трихлорсилилпропионата - $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{COOCH}_3$ - в 50 мл толуола, смесь перемешивают 15 мин и удаляют толуол в вакууме, полученный порошок нагревают 8 ч при 100°C в сушильном шкафу. К раствору 3,5 г гидрохлорида гидроксиламина в 25 мл метанола прибавляют раствор 2,5 г гидроксида калия в 25 мл метанола, осадок отфильтровывают, фильтрат, представляющий собой раствор гидроксиламина в метаноле с pH 8, прибавляют к полученному выше порошку и смесь выдерживают 10 ч при 20°C . Полученный сорбент промывают метанолом и водой и сушат 3 ч при 80°C в вакууме. Анализ на содержание углерода дает значение 2,1% азота - 0,4%, что соответствует 4,5% привитого соединения (плотность прививки 4 группы/ нм^2).

Пример 2. В условиях примера 1 используют 2,8 г КСН (рн 9). Анализ на содержание углерода дает 2,0%, что соответствует 3,9 группы/ нм^2 .

Пример 3. В условиях примера 1 берут 0,3 г $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$. Содержание привитого соединения составляет в этом случае 1,1%, поверхностная плотность прививки - 1 группа/ нм^2 .

Пример 4. В условиях примера 1 берут 10 г силикагеля марки КСК-2 (удельная поверхность $275 \text{ м}^2/\text{г}$) и 4,2 г $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$. Анализ сорбента на углерод дает значение 7,1%, что соответствует плотности прививки 4 группы/ нм^2 .

Пример 5. Исследование сорбентов методом ИК-спектроскопии показало значение в спектре образцов кремнезема обработанного $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, полосы поглощения в области 1740 см^{-1} , соответствующей колебаниям карбонильной группы. После обработки гидроксиламином по-

лоса поглощения смещается в область 1640 см^{-1} , что указывает на количественное превращение привитых сложноэфирных групп $-\text{COOCH}_3$ в гидроксамовые $-\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$.

Сорбционные характеристики синтезированного сорбента изучены на примере сорбции ионов железа (III), титана (IV), тория (IV), циркония (IV) и гафния (IV).

В пробирки с притертыми пробками емкостью 25 мл помещают раствор, содержащий ионы металла, определенный объем концентрированной соляной кислоты или гидроксида натрия для создания необходимой кислотности среды и разбавляют водой до объема 10 или 20 мл. В пробирки вносят 0,1 г сорбента (получен по примеру 1) и встряхивают 30 мин на механическом вибраторе при комнатной температуре. Затем сорбент отфильтровывают и, если необходимо, измеряют равновесное значение pH на потенциометре РН-340. Контроль за распределением ионов металлов проводят по водной фазе, используя реакцию циркония, гафния и тория с арсеназо III, титана с диантипирилметаном и железа с сульфосалициловой кислотой по стандартным методикам. Содержание ионов металлов в фазе сорбента рассчитывают по разности между исходной и равновесной концентрациями их в водной фазе. Сорбция различных металлов на кремнеземе с привитыми гидроксамовыми группами приведена в табл. 1.

Получить сорбент с концентрацией привитых гидроксамовых групп более 4 группы/ нм^2 не удастся ни при каком варьировании соотношения исходных компонентов и условий проведения реакций. При концентрации привитых групп менее 1 группы/ нм^2 снижаются сорбционные характеристики сорбента. Так, при концентрации соляной кислоты 0,3 М степень извлечения циркония сорбентами с плотностями прививки 0,5; 1; 2,5 и 4 группы/ нм^2 составляет 92, 96 и 97% соответственно.

Для определения емкости сорбента по ионам циркония в описанных условиях используют переменное количество ионов циркония в растворе. Получено, что в 0,3 и 2,0 М соляной кислоты емкость сорбента составляет соот-

ветственно 2,66 и 1,90 мг циркония на 1 г сорбента.

Для разделения ионов металлов между собой в хроматографическую колонку помещают 0,2 г сорбента и пропускают 20–50 мл смеси циркония или гафния с железом или торием в 1 М соляной кислоты. В элюенте определяют железо или торий. Сорбированные цирконий или гафний элюируют 5 мл 0,1 М раствора щавелевой кислоты и определяют спектрофотометрически с арсенозо III. Полученные результаты на примере разделения циркония и железа представлены в табл. 2.

В случае пар цирконий–торий, гафний–железо и гафний–торий количественное разделение наблюдается при соотношении металлов 1:10000.

Таким образом, предлагаемый сорбент обладает большей селективностью по сравнению с известным. Он характеризуется сильно различающимся сродством к ионам циркония (гафния), титана, железа, тория, что позволяет использовать его для разделения этих элементов при их соотношении 1:10000. Известный сорбент позволяет отделить переходные металлы от больших избытков щелочных и щелочноземельных металлов, тогда как разделение переходных металлов между собой при соотношении $1:(10^3-10^4)$ невозможно.

Использование предлагаемого сорбента позволяет существенно расширить интервал кислотности, при которой возможно извлечение ионов из растворов. Если для известного сорбента извлечение протекает при pH 1, то предлагаемый сорбент позволяет проводить извлечение даже из 4 М соляной кислоты. Этот результат особенно важен для легкогидролизуемых элементов, таких как титан, цирконий, гафний.

Т а б л и ц а 1

Условия сорбции, pH или концентрация HCl, М	Степень извлечения, %	Коэффициент распределения, мл/г
1	2	3

Цирконий (IV)

pH	1,2	98,0	4900
	1,0	97,0	3230

Продолжение табл. 1

1	2	3	
HCl, М	0,3	97,0	3230
	1,0	93,0	1330
	2,0	80,0	400
	3,0	79,0	380
	4,0	77,0	330
Гафний (IV)			
HCl, М	0,3	96,0	2900
	1,0	92,0	1190
	2,0	78,0	350
	3,0	78,0	350
Торий (IV)			
pH	0,95	2	2
	1,89	50,4	104
	3,05	84,0	525
	4,15	93,2	1330
Титан (IV)			
HCl, М	0,1	20	25
	1,2	17	21
	2,0	17	21
	3,2	20	25
Железо (III)			
pH	1,0	0	-
	2,10	16	35
	3,15	65	371
	4,08	85	1130
	5,30	70	467
	6,15	72	514

Т а б л и ц а 2

Введено циркония, мкг	Введено железа, мкг	Соотноше- ние цирко- ний : желе- зо	Найдено циркония, мкг	S г	Найдено железа, мкг	S г
10	100	1:10	9,93	0,006	99,2	001
10	1000	1:100	10,02	0,004	101,2	0,01
10	10000	1:1000	10,02	0,004	-	-
10	10 ⁵	1:10000	9,98	0,004	-	-

Составитель С. Староверов
 Редактор П. Коссей Техред Т.Дубинчак Корректор И. Эрдейн

Заказ 6466/8

Тираж 658

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Финанс IIII "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4