



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256 415

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18 04 85
(21) PV 2848-85

(51) Int. Cl.⁴

B 01 D 15/08

(40) Zveřejněno 17 09 87
(45) Vydáno 01 05 89

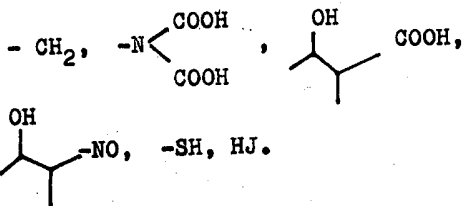
(75)
Autor vynálezu

BORECKÝ OTA RNDr.,
ŠULCEK ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA

(54)

Prostředek pro sorpci a desorpci kovových iontů
a způsob jeho výroby

Prostředek pro sorpci a desorpci kovových iontů na bázi nosiče a iontových chelatovorných činidel spočívá v tom, že sestává z 90 až 99 % hmot. nosiče, obsahujícího kyselý vodík, zastoupený prostřednictvím skupin -OH , $\text{-CH}_2\text{OH}$, -CHOH , -COOH , -CONH , -SiOH , HJ. a 1 až 9 % asociátu chelatačního činidla s oniovou bází, v molárním poměru 1 : 1 až 5, přičemž chelatační činidlo obsahuje kyselý vodík v molekule zastoupený prostřednictvím skupin



Způsob přípravy prostředku spočívá v tom, že se oniová báze, chelatovorné činidlo a nosič smísí v alkalickém rozpouštědle a rozpouštědlo se odstraní například filtrací, sedimentací, extrakcí nebo odpařením.

Vynález se týká prostředku, který i z velmi zředěných vodných roztoků nebo vodných roztoků solí kvantitativně sorbuje těžké kovy.

V odborné literatuře je popsáno mnoho přípravků pro zkoncentrování těžkých kovů ze zředěných vodných roztoků, přičemž kromě svého hlavního účelu, tj. zkoncentrování, musí dobře plnit i svou druhou funkci, "návratnost" /recovery/ při desorpci.

Splnit obě funkce současně vyhovujícím způsobem je velmi obtížný úkol, o který se pokoušelo mnoho autorů na nejrůznějších materiálech. Tak na klasických iontoměničích /F.Tera, R.R.Ruch, Morrison, Anal. chem. 37 /1965/358/ je zkoncentrování neselektivní, protože se současně sorbují alkalické kovy a kovy žiravých zemin. Tuto závadu obcházejí selektivní iontoměniče /A.Sato, T. Oikawa, Saitoh, Bunseki Kagaku - Japan anal.24/1975/584/, avšak eluce je pro obě skupiny měničů málo účinná a vede k velkým objemům eluátu. Zakotvení organického činidla na anexu dává dobré sorpční výsledky s výbornou kapacitou, avšak eluce je dosaženo pouze značným množstvím koncentrovaných kyselin /Taraka, Talanta 23/1976/489/.

Uvedeným závadám v eluci se předchází adsorpční chromatografií, kde na nosiči je zakotveno organické chelátotvorné činidlo. Jako nosiče těchto činidel jsou voleny např. celulóza /A.J.Baumann, H.H. Weetall-Weliky, Anal. Chem. 39/1967/932/, silikagel /J.M. Hill, J. Chromatogr. 76/1973/455/, aktivní uhlí, oxid hlinitý apod. Tato skupina koncentračních činidel má tu nevýhodu, že zakotvení na nosiči není dostatečné a činidlo se dá vymýt již při sorpci. Kromě toho tato činidla mají malou

sorpční kapacitu. Dalším společným nedostatkem je jejich nedostatečná čistota vůči těžkým kovům, takže výsledky jsou zatíženy velkou hodnotou slepého pokusu.

Sorbovaná činidla na organických nosičích, jako je polytrifluorethylen, polyuretanová pěna apod., snad někdy tento nedostatek odstraňují, avšak malá sorpční kapacita pro činidlo je trvalým nedostatkem.

Uvedené nedostatky odstraňuje prostředek pro sorpci a desorpci kovových iontů a způsob jeho přípravy podle vynálezu. Podstata prostředku spočívá v tom, že sestává z 90 až 99 % hmot. nosiče obsahujícího kyselý vodík, zastoupený prostřednictvím skupin -OH, -CH₂OH, -CHOH, -COOH, -CONH, -SiOH, HJ, a 1 až 9 % asociátu chelatačního činidla, reagujícího ve vodném prostředí s ionty kovů, s oniovou bází, v molárním poměru 1:1 až 5, přičemž chelatační činidlo obsahuje kyselý vodík v molekule zastoupený prostřednictvím skupin



Oniové báze jsou kvarterní amoniové, pyridiniové, imidazoliniové, tetrafenylarsoniové, tetrafenylfosfoniové, trialkylfosfinoxidové, difenylguanidiové, trifenyltetrazoliové a nitroniové báze. Jako nosič je vhodné použít hlinitokřemičitany, oxid hlinitý, kyselina křemičitá, polykřemičitany, skelný prach, pórovité sklo, aktivní uhlí, deriváty celulózy, dextrosa, polyakrylamid, hydroxyalkylmetakrylát nebo agarosa.

Jeden ze způsobů přípravy prostředku podle vynálezu spočívá v tom, že na oniové báze, které jsou ve vodě nerozpustné, se působí chelatotvorným činidlem a nosičem v alkalickém rozpouštědle a rozpouštědlo se odstraní například filtrací, sedimentací, extrakcí nebo odpařením. Další způsob výroby spočívá v tom, že na oniovou sůl se působí chelatačním činidlem v alkalickém rozpouštědle, například roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo hydroxidu amonného a vzniklý asociát se popřípadě extrahuje do aprotického rozpouštědla a smísí s nosičem a rozpouštědlo se

odstraní, popřípadě se ze získaného asociátu odstraní rozpouštědlo a sirupovitý nebo krystalický produkt se před použitím smísí s aprotickým rozpouštědlem a nosičem, po homogenizaci se rozpouštědlo odstraní.

Další způsob spočívá v tom, že se oniová báze v rozpouštědle zhomogenizuje s nosičem a rozpouštědlo se odstraní, získaný pevný oniový nosič se před použitím smísí s rozpouštědlem, v němž je rozpuštěno chelatační činidlo a po homogenizaci se rozpouštědlo odstraní.

Další způsob spočívá v tom, že se na nosič a roztok chelatačního činidla působí alkalickým rozpouštědlem, například roztokem hydroxidu alkalického kovu, popřípadě hydroxidu amonného a oniovou solí, získaná sraženina se odfiltruje a vysuší.

Výhodou prostředku podle vynálezu je značná variabilnost jednotlivých složek, která umožňuje podle požadavku spotřebitele připravit jakýkoliv vysoce selektivní sorbent. Na základě požadavků spotřebitele je možné sorbent upravit z hlediska vlastností nosiče /zrnitost, chemická odolnost, hydrodynamické vlastnosti apod./, podle druhu použitého zprostředkovatele sorpce-oniové báze, které se mohou lišit v bazicitě, rozpustnosti, chemické odolnosti a konečně lze volit chelátotvorné činidlo, které je nositelem selektivity pro danou skupinu kovů, což je dokumentováno na příkladech. Povaha jednotlivých surovin vyžaduje různý postup přípravy, který je pro danou kombinaci složek výhodný.

Způsob přípravy spočívá v nalezení podmínek pro iontovou výměnu jednotlivých komponent, to je také ve výměně chloridů či bromidů oniové soli za anion chelatačního činidla, jehož koncentrační zastoupení je závislé na disociační konstantě chelatačního činidla. Většina chelatačních činidel jsou soli slabé kyseliny a tedy existence jejich aniontů je reálná v zásaditém prostředí. Iontová výměna se provede v zásaditém prostředí, přičemž extrakce do organického ve vodě nemísitelného rozpouštědla může být užitečná, nikoliv však pro všechny případy

nezbytná, jak uvedeme u příkladů přípravy.

258 415

Způsob působení chelatotvorného činidla a nosiče v alkalickém rozpouštědle na oniovou bázi je výhodný při použití nosiče, jako je silikagel nebo rozdrčené sklo. Další způsob umožňuje použít jako výchozí surovinu oniovou sůl, která se působením chelatačního činidla v alkalickém rozpouštědle převede na asociát, který lze dále smísit s nosičem a po odstranění přítomného rozpouštědla se získá příslušný sorbent. Asociát lze též po odstranění rozpouštědla získat v suchém stavu. Tento suchý asociát lze podle různých požadavků spotřebitelů mísit s různými nosiči těsně před použitím. Asociát lze též z alkalického vodného roztoku vyextrahovat aprotickým rozpouštědlem, v němž se pak váže na požadovaný nosič. V takto připraveném prostředku podle vynálezu je asociát pevněji vázán na nosič.

Další dva způsoby umožňují způsob přípravy meziproduktů, jako je pevný oniový nosič, popřípadě chelátový nosič. Meziprodukty lze připravit pro celou řadu různých spotřebitelů současně a ti před použitím je doplní třetí složkou prostředku podle vynálezu tak, aby plně vyhovoval jejich požadavkům, například na sorpční selektivitu.

Obsahová příprava chelatačních sorbentů

Koncentrované vodné roztoky oniové soli, chelatačního činidla a zásaditého hydroxidu se smíchají. K nim je možno přidat nosič a po odstranění rozpouštědla se získá prostředek dle vynálezu. Nebo přidáním aprotického rozpouštědla se vyextrahuje vzniklý asociát, který se dále využije pro rozmísení s bezvodným nosičem. Po odstranění rozpouštědla např. vakuovým odpařením se získá sorbent, ze kterého se může, ale nemusí odstranit přebytek nezreagovaného chelatotvorného činidla vmytím vodou - - buď dekantací, nebo promytím na koloně.

Příprava meziproduktů

Z komerčního i pracovního hlediska může mít význam i příprava meziproduktů.

Příprava oniové báze

258 415

Koncentrovaný roztok oniové soli se smíchá s koncentrovaným roztokem zásaditého hydroxidu, čímž dojde k rozdělení fází. Je-li hydroxid dostatečně koncentrovaný, je horní fáze oniová báze, která se buď separuje samostatně, anebo se vyextrahuje do aprotního rozpouštědla.

Příprava chelatačního asociátu

Koncentrované roztoky oniové soli, chelatačního činidla a alkalického hydroxidu se smíchají. Dojde k rozdělení fází, přičemž horní vrstva je chelatační asociát, které se buď separuje samostatně, nebo vyextrahuje do aprotního rozpouštědla. Po vakuovém odpaření rozpouštědla se získá pevný homogenní chelatační asociát anebo sirupovitý produkt, který časem vykrystaluje.

Příprava oniového nosiče

Roztok oniové báze v aprotním rozpouštědle se rozmísí s bezvodým nosičem tak, že vznikne hustá kaše. Vakuovým odpařením rezultuje pevný práškovitý nosič.

Příprava chelatačních sorbentů z meziproduktů

Pokud se vychází z pevných meziproduktů /oniová báze nebo chelatačního asociátu/, převedou se nejprve aprotickým rozpouštědlem do roztoku. V případě roztoku oniové báze je třeba jej doplnit zvoleným chelatačním činidlem spotřebitele. Pak se zpracuje s pevným nosičem, jak již bylo několikrát uvedeno. Záměna prostého nosiče za oniový není na závadu.

Je třeba zdůraznit, že se dá oniová báze zkombinovat jak se zvoleným nosičem, tak chelatačním činidlem spotřebitele, který je v tomto případě již ve dvojím ohledu na výrobci nezávislý, a může si tak připravit chelatační sorbent "na míru". Podobně je možno oniový nosič volitelně zkombinovat s chelatačním činidlem, pokud je činidlo rozpustné v aprotním rozpouštědle. V opačném případě se připraví koncentrovaný vodný roztok činidla, rozmísí se s oniovým nosičem a odpaří se volně na vzduchu případně s pomocí infračerveného záření a nebo se roztok činidla pozvolna prolévá přes vlhký nosič na koloně.

Příklad 1 A

Ke zředěnému roztoku polykřemičitanu sodného /to je komerčního vodního skla o hustotě 1,20 zředěného 1 + 5/ se za dobrého míchání přidává 0,1 mol roztoku cetyltrimetylamonium bromidu v takovém množství, pokud vzniká sraženina polykřemičitanu cetyltrimetylamonia. Je nosičem pro veškeré aniontové chelatační činidla. Ukázka plyne z příkladu.

Příklad 1 B

K připravenému nosiči /jak je popsán v příkladu 1 A/ se přidával za stálého míchání 0,5% roztok pyrokatechinsulfonftalein, to je pyrokatechinové violeti v takovém množství, až její mírný nenasorbovaný přebytek vytvoří slabě zbarvený roztok. Vzniklá tmavá suspenze selektivně sorbuje ionty těchto kovů: Zr, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Th, Zn.

Příklad 1 C

Ke zředěnému roztoku polykřemičitanu sodného /viz příklad 1 A/ se přidal 0,1 molární roztok sodné soli dithiooxamidu, to je sodné soli kyseliny rubeanovodíkové do tmavě hnědého zbarvení. Pak se za dobrého míchání přidával 0,05 molární roztok benzyldimetyltetradecylamonium bromidu /zefiraminu/, pokud trvalo srážení, přičemž roztok nad sraženinou byl stále zbarven. Pak se přebytečný zbarvený roztok dekantací odstranil. Vzniklá suspenze je selektivním sorbentem pro ionty těchto kovů: Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pt, Ru.

Příklad 2

10 g silikagelu pro chromatografii se rozmíchalo v 50 ml vody a 5 ml 1 molárního roztoku KJ. Přidáním konc. roztoku hydroxidu amonného se pH upravilo na hodnotu 9,5 až 10. Pak se po kapkách za míchání přikapávalo 50 ml 0,1 molárního roztoku cetylpyridinium bromidu. Suspenze se nechala ustát do druhého dne. Po odfiltrování se získal selektivní sorbent pro ionty těchto kovů: Ag, Cu, Pb, Hg, Tl, Bi.

Příklad 3

10 g jemně rozdrčeného skla pro výrobu frit ze slinutého skla se se rozmísilo v 50 ml vody. Přidalo se 5 ml koncentrovaného čpavku a 5 ml 10% dimetyllaurylbenzylamonium bromidu a 5 ml 1% roztoku difenyldithiokarbazonu /dithizonu/ v prostředí 5% amoniaku. Po dobrém rozmíchání se přebytečné barvivo i jemná suspenze zbarveného skla odstraní dekantací. Zbytek je selektivní dithizonátový sorbent pro tyto ionty kovů: Ag, Au, Bi, Cd, Co, Fe, Ga, In, Ni, Pd, Pt, Sn, Sb, Tl, Zn.

Příklad 4

0,44 g hexanitrodifenylaminu /dipikrylaminu tj. kalionu/ = 0,001 M se rozpustí v 5 ml 25% hydroxidu sodného. K tomuto roztoku se přidá 1 ml 0,01 molárního roztoku cetylpyridinium bromidu a vytřepe se v 5 ml acetonu. Výtřepek se rozmísí s 10 g oxidu hlinitého pro chromatografii. Pak se volně odpaří na vzduchu. Získá se selektivní sorbent pro Rb, Ca, K, Tl.

Příklad 5

5 ml 25% NaOH se smíchá s 5 ml 10% roztoku dimetyllaurylbenzylamonium bromidu.

Po roztřepání se oddělí horní dimetyllaurylbenzylamoniová báze /5a/.

Je možno postupovat tak, že protřepávání se provádí ještě navíc s přidavkem acetonu. Získá se acetonový roztok zmíněné báze /5b/.

V acetonovém roztoku báze se rozpustí 0,31 g benzyldioximu. Po rozmísení se silikagelem a vakuovém odpaření acetonu se získá práškovitý selektivní sorbent pro Pd, v kyselém a pro Ni ve čpavkově zásaditém prostředí.

Příklad 6

K oniovému roztoku, získaného podle příkladu 5b, se přidá 0,19 g 8-hydroxichinolinu. Po jeho rozpuštění a odpaření rozpouštědla vznikne viskózní roztok, který po čase poskytuje krásně vyvinuté jehlicovité krystaly oxinového asociátu, který je meziproduktem pro přípravu selektivního oxinátového sorbentu.

Příklad 7

Sférická celuloza se zbaví na koloně vody tím, že se 3x proleje acetonem. Pak se jím nechá zvolna protékat acetonový roztok dimetyllaurylbenzylamoniové báze. Po opětném prolití vodou se získá vlhký nosič, který je selektivním sorbentem pro chromany, molybdenany, vanadičnany a wolframany. Jestliže se tímto vlhkým nosičem nechá protékat alkalický roztok thymolftalexonu, činidlo se na něm sorbuje a po promytí jeho přebytkem roztokem alkalického hydroxidu o pH 11,5 se získá selektivní sorbent pro ionty Ba, Ca, Sr, v alkalickém prostředí.

Příklad 8

V acetonovém roztoku dimetyllaurylbenzylamoniové báze se nechá nabobtnat polyuretanová pěna, která po vysušení funguje jako oniový nosič. Například po sorpci SCN iontů z vodného roztoku se stává selektivním nosičem pro ionty kovů tohoto činidla.

Příklad 9

1 g 2,3,5 trifenyltetrazolium chloridu /0,003 g mol/ a 0,26 g difenylthiokarbazonu /dithizonu/ - 0,001 g mol/ se rozpustí v 10 ml 25% hydroxidu sodného a po přidání 10 ml acetonu se do něho vytřepe vzniklý asociát. Po oddělení se rozmísí s 20 g hlinitokřemičitanu sodného /molekulového síta zeolitu 100 u/ na kaši, ze které se rozpouštědlo vakuově odpaří. Získaný pevný sorbent je vhodný pro ionty kovů dithizonátového činidla.

Příklad 10

1,3 g tetrafenylarzonium chloridu monohydrátu /0,03 mol/ a 0,26 g kyseliny pikrolonové se rozpustí v 10 ml acetonu. Přidá se 10 ml 25% hydroxidu sodného a vytřepe se. Vzniklý asociátový roztok činidla se prolévá v koloně nabobtnalým hydroxyalkylmetakrylátovým gelem v acetonu. Pak se promyje roztokem hydroxidu sodného o pH 11,5. Vzniklý sorbent je selektivní pro ionty kovů Ca, Cu, Hg, K, Mg, Pb.

Příklad 11

1,0 g /0,003 molu/ alkyldimetylamonium oxidu /alkyl = C 8 až C 18/ a 0,26 g mol paradimetylamino-benzylidenrhodaminu se rozpustí v 10 ml acetonitrilu, přidá se 10 ml 25% hydroxidu sodného a vytřepe se. Vzniklý asociátový roztok činidel se prolévá kolonou v acetonu odvodněnou sférickou karboxymetylcelulózou. Pak se vymyje vodou. Získaný sorbent je selektivní pro ionty kovů Ag, Au, Cu, Hg, Pd, Pt.

Příklad 12

0,95 g trioctylfosfin oxid a 0,25 g pyridylazoresorcinu /PAN/ se rozpustilo v 10 ml acetonu a 1 ml etylendiaminu. Vzniklý roztok se překapával přes kolonu, v níž byl silikagel, který se předtím nacházel v lázni etylendiaminu. Po ukončené sorpci, kdy již vycházel zbarvený asociát, se kolona vysušila přes vodní vakuovou vývěvu. Získaný sorbent je selektivní pro ionty kovů Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Ni, Pb, Pd, V, Zn.

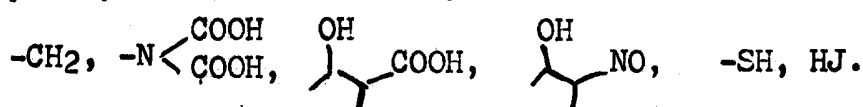
Příklad 13

0,45 g trietanolaminu a 0,17 g 1-nitroso 2-naftolu se rozpustilo ve 3 ml acetonitrilu. Vzniklý roztok se rozmísil ve 2 g sililovaného silikagelu. Pak se vysušil volně na vzduchu v digestoři. Suchý produkt se dekantací zbavil přebytečného nezreagovaného činidla. Sorbent je selektivní pro Co, Fe, Pd, Rh, Zr.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

256 415

1. Prostředek pro sorpci a desorpci kovových iontů na bazi nosiče a aniontových chelatotvorných činidel, vyznačující se tím, že sestává z 90 až 99 % hmot. nosiče, obsahujícího kyselý vodík, zastoupený prostřednictvím skupin -OH, -CH₂OH, -CHOH, -COOH, -CONH, -SiOH, HJ, a 1 až 9 % asociátu chelatačního činidla, reagujícího ve vodném prostředí s ionty kovů, s oniovou bází, v molárním poměru 1:1 až 5, přičemž chelatační činidlo obsahuje kyselý vodík v molekule zastoupený prostřednictvím skupin



2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že oniové báze jsou kvarterní amoniové, pyridiniové, imidazoliniové, tetrafenylarsoniové, tetrafenylfosfoniové, trialkylfosfinoxidové, difenylquanidiové, trifenyltetrazoliové a nitroniové báze.
3. Prostředek podle bodu 1 a 2, vyznačující se tím, že nosič je ze skupiny látek, jako jsou hlinitokřemičitany, oxid hlinitý, kyselina křemičitá, polykřemičitany, skelný prach, pórovité sklo, aktivní uhlí, deriváty celulózy, dextroza, polyakrylamid, hydroxyalkylmetakrylát nebo agarosa.
4. Způsob výroby prostředku podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že na oniovou bazi se působí chelatotvorným činidlem a nosičem v alkalickém rozpouštědle, které se odstraní například filtrací, sedimentací, extrakcí nebo odpařením.
5. Způsob výroby prostředku podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že na oniovou sůl se působí chelatačním činidlem v alkalickém rozpouštědle, například vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu nebo hydroxidu amonného, a vzniklý asociát se popřípadě extrahuje do aprotického rozpouštědla a smísí s nosičem a rozpouštědlo se odstraní, popřípadě se ze získaného asociátu odstraní rozpouštědlo a sirupovitý nebo krystalický produkt se před použitím smísí s aprotickým rozpouš-

tědlem a nosičem, po homogenizaci se rozpouštědlo odstraní.

6. Způsob výroby přípravku podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že se oniová báze v rozpouštědle zhomogenizuje s nosičem a rozpouštědlo se odstraní, získaný pevný oniový nosič se před použitím smísí s rozpouštědlem, v němž je rozpuštěno chelatační činidlo a po homogenizaci se rozpouštědlo odstraní.

7. Způsob výroby přípravku podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že se na nosič a chelatační činidlo působí alkalickým rozpouštědlem, například vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu, popřípadě hydroxidu amonného a oniovou solí, získaná sraženina se odfiltruje a vysuší.