

УДК 544.726

ИОННЫЙ ОБМЕН НА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ

*Пономарева Л.Н.¹, Дзязько Ю.С.¹, Беляков В.Н.¹, Литвиненко Ю.А.²,
Щербатюк Н.Н.³*

¹*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины*

²*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины*

³*Институт ботаники им. М.Г. Холодного НАН Украины*

E-mail: Ponomarouva@gmail.com

Исследован обмен $Cd^{2+} \rightarrow H^+$, $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ и $Ca^{2+} \rightarrow H^+$ на органо-неорганических ионитах, основу которых составляет сильнокислотная ионообменная смола, включающая как нативные наночастицы, так и агрегаты наночастиц гидрофосфата циркония. Обнаружено, что наибольшую избирательность по отношению к ионам тяжелых металлов демонстрируют иониты, для которых достигается наибольший прирост массы при введении неорганической составляющей.

Ключевые слова: органо-неорганические иониты, наноккомпозит, наночастицы, гидрофосфат циркония.

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии очистки воды от нежелательных примесей, часто включают ионный обмен [1], при этом возникает задача получения селективных ионитов, в частности, органо-минеральных [2]. При этом неорганическая составляющая обеспечивает избирательное поглощение тех или иных ионов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Основу органо-неорганических ионитов, полученных аналогично [3], составляла сильнокислотная гелевая катионообменная смола Dowex HCR-S (Dow Chemical). Гидрофосфат циркония (ГФЦ) многократно вводили в полимерную матрицу, иониты маркировали согласно номеру цикла синтеза. Образцы изучали при помощи сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии.

В статических условиях исследовали обмен $Cd^{2+} \rightarrow H^+$, $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ и $Ca^{2+} \rightarrow H^+$ из хлоридных растворов при соотношении объемов ионит : раствор 1:100. Равновесный раствор анализировали атомно-абсорбционным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы ГФЦ находятся в полимерной матрице (КС) как в нативной форме (2-20 нм), так и в виде агрегатов микронного размера (рис. 1). Гомогенное распределение наночастиц в фазе ионитов позволяет отнести полученные материалы к наноккомпозиционным. Наибольший прирост массы при введении ГФЦ

достигается для образца 3, очевидно, в ходе первых циклов синтеза образуются как наночастицы, так и их агрегаты. Последние могут растягивать полимер, результатом чего является увеличение набухаемости, связанное с увеличением расстояния между группами $-\text{SO}_3\text{H}$, что приводит к достройке гидратных оболочек противоионов [4]. Следствием возрастания набухаемости является уменьшение обменной емкости образца. Дальнейшее введение ГФЦ не приводит к заметному приросту массы: при этом, вероятно, образуются преимущественно наночастицы. Уменьшение набухаемости, следствием чего является возрастание обменной емкости, связано с заменой групп $-\text{SO}_3\text{H}$ на слабокислотные фосфорнокислые и, соответственно, со снижением концентрации осмотически активных противоионов в фазе ионита.

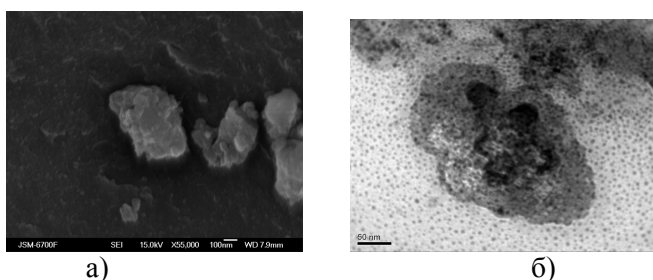


Рис.1. СЭМ (а) и ТЭМ (б) изображения нанокompозитов.

В случае КС получены изотермы обмена, типичные для сильнокислотных ионитов: кривые демонстрируют резкий подъем в области низких концентраций раствора (рис. 2). Для ГФЦ значительное увеличение обменной емкости (A) наблюдается в области высоких концентраций (C). Изотермы обмена на нанокompозитах носят промежуточный характер. Наибольшее соотношение коэффициентов распределения (K_d [4]) Cd^{2+} и Ca^{2+} получено для образца 3. Можно предположить, что улучшение избирательности связано с образованием агрегатов: вероятно, “сильные центры” ГФЦ представляют собой функциональные группы, локализованные на поверхности соседних наночастиц.

Таблица 1.

Характеристики ионитов

Образец	КС	1	3	5	7	ГФЦ	
Прирост массы, %	–	23	54	57	59	–	
Набухаемость Н-формы, об. %	54	66	97	85	69	–	
Обменная емкость, моль м^{-3}	2400	1900	1700	2550	3100	3300	
$K_{d,\text{Cd}}/K_{d,\text{Ca}}$	$C=0.2$ моль м^{-3}	2.08	1.40	1.63	1.48	1.31	2.16
	$C=1$ моль м^{-3}	2.60	1.46	1.65	1.54	1.40	2.60
	$C=5$ моль м^{-3}	2.50	1.20	1.68	1.76	1.46	2.09

При переходе от образца 3 к образцу 7 соотношение $K_{d,\text{Cd}}/K_{d,\text{Ca}}$ уменьшается, вероятно, вследствие ухудшения селективности собственно смолы: наночастицы могут

экранировать ответственные за это свойство микропоры, которые формируются в полимере при набухании.

ВЫВОД

Избирательность органо-неорганических ионитов, основу которых составляет сильнокислотная ионообменная смола, содержащая нативные наночастицы гидрофосфата циркония и их агрегаты, определяется неорганической составляющей. Наибольшее соотношение $K_{d,Cd}/K_{d,Ca}$ найдено для ионитов, демонстрирующих наибольший прирост массы при введении неорганической составляющей, что связано, по видимому, с образованием агрегатов наночастиц.

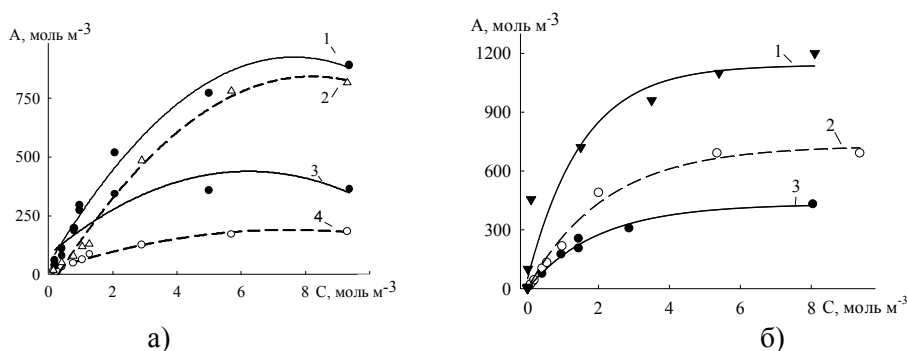


Рис.2. Изотермы обмена: а – Cd^{2+} (1, 3) и Ca^{2+} (2, 4) на КС (1, 2) и ГФЦ (3, 4); б – Cu^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Ca^{2+} (3) на образце 3.

Список литературы

1. A Demirbas. Adsorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II), Pb (II), and Cd (II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin / A. Demirbas, E. Pehlivan, F. Gode, T. Altun, G. Arslan // J. Coll. & Interface Sci. – 2005. – 282. № 1. – P. 20–25.
2. Беляков В.Н. Катионообменная способность наноматериалов, включающих катионообменную смолу и гидрофосфат циркония / В.Н. Беляков, Л.Н. Пономарева, Ю.С. Дзязько, Т.Е. Митченко // Доповіді Національної академії наук України. – 2011. – № 3, – С. 134–140
3. Alvarado L. Cr (VI) removal by continuous electrodeionization: Study of its basic technologies / L. Alvarado, A. Ramirez, I. Rodriguez-Torres // Desalination. – 2009. – 249, № 1. – P. 423–428.
4. Helfferich F. Ion Exchange. New York: Dover, – 1995. – 836 p.

Пономарьова Л.М. Іонний обмін на органо-неорганічних наноконкомпозитах / Л.М. Пономарьова, Ю.С. Дзязько, В.М. Беляков, Ю.О. Литвиненко, М.М. Щербатюк // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 163-166.

Досліджено обмін $Cd^{2+} \rightarrow H^+$, $Cu^{2+} \rightarrow H^+$ та $Ca^{2+} \rightarrow H^+$ на органо-неорганічних іонітах, основа яких – сильнокислотна іонообмінна смола, які включають як нативні наночастинки, так і агрегати наночастинок гідрофосфату цирконію. Встановлено, що найбільшу селективність по відношенню до Cd^{2+} демонструє іоніт, для якого досягається найбільший приріст маси під час введення неорганічної складової.

Ключові слова: органо-неорганічні іоніти, наноконкомпозит, наночастинки, гідрофосфат цирконію.

Ponomarova L.N. Ion exchange on organic-inorganic nanocomposites / L.N. Ponomarova, Yu.S. Dzyazko, V.N. Belyakov, Yu.A. Litvinenko, N.N. Shcherbatyuk // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 163-166.

The exchange of $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ and $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$ on organic-inorganic exchangers based on ion exchange resin, which include native nanoparticles and nanoparticle aggregates of zirconium hydrophosphate was investigated. Found that the greatest selectivity against Cd^{2+} ion shows for nanocomposite which achieved the largest increase in weight during the administration of inorganic component.

Keywords: organic-inorganic ion exchangers, nanocomposite, nanoparticles of zirconium phosphate.

Поступила в редакцию 14.09.2011 г.