

З.Ю. Бунина^{1,2}, Е.Ю. Брылева^{1,2}, О.И. Юрченко², К.Н. Беликов^{1,2}

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

¹ Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» Национальной академии наук Украины
пр. Науки 60, Харьков, 61072, Украина, E-mail: bunina@isc.kharkov.com

² Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы 4, Харьков, 61022, Украина

Методом ионного импринтинга синтезированы сорбционные материалы для редкоземельных элементов на основе сополимеров этиленгликольдиметакрилата и метакриловой кислоты с различной степенью сшивки. Применены два подхода ионного импринтинга – химическая иммобилизация и трэппинг. Полученные материалы охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Синтезированные полимеры представляют собой агрегаты частиц в форме пластинок со щелеобразными порами. Удельная поверхность полученных сорбентов варьируется от 109 до 350 м²/г. Исследованы сорбционные свойства синтезированных полимеров по отношению к ионам редкоземельных элементов и их зависимость от степени сшивки и варианта ионного импринтинга. Наиболее эффективно исследуемые сорбционные материалы извлекают редкоземельные элементы из растворов при pH 6. Максимальная сорбционная емкость полученных сорбентов составляет порядка 0.3 ммоль/г. Согласно полученным результатам, наивысшими значениями коэффициентов распределения характеризуется импринтированный полимер со степенью сшивки 80 %, синтезированный по методу трэппинг. Наблюдаемый тетрадный эффект при адсорбции лантаноидов свидетельствует о химической природе сорбции на синтезированных материалах.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, гадолиний, адсорбция, полимерные сорбенты, ионный импринтинг, тетрадный эффект

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют особое семейство в периодической системе элементов. Разнообразные ядерные, металлургические, химические, каталитические, электрические, магнитные и оптические свойства этих элементов обуславливают их весьма широкое применение. РЗЭ необходимы как в повседневной жизни (кремни для зажигалок, шлифовка и полировка стекла), так и в высокотехнологичных отраслях (люминофоры, лазеры, магниты, аккумуляторы, магнитное охлаждение) [1]. В связи со все возрастающей технологической, экономической и экологической важностью редкоземельных элементов необходимы надежные аналитические подходы для их извлечения, концентрирования и разделения.

Ввиду близости химических свойств РЗЭ, их разделение является сложной задачей. Для разделения и концентрирования этих элементов

традиционно применяют соосаждение [2], ионный обмен [3] и жидкостную экстракцию [4]. Однако, эти методы обладают рядом недостатков: большой расход реагентов, низкая селективность, высокая стоимость, токсичные отходы. По сравнению с традиционными методами, адсорбция является наиболее привлекательной благодаря нетоксичности используемых материалов и реагентов, возможности повторного использования, изобилию различных сорбционных материалов, и интенсивно применяется для извлечения и концентрирования редкоземельных элементов [5].

Хотя адсорбция обладает целым рядом преимуществ, проблема селективности сорбционных материалов к целевым ионам металлов была и остается актуальной. Такая же проблема существует и для селективного распознавания молекул. Для ее решения химики сымитировали взаимодействие биологически активных веществ с их

рецепторами, основанное на эффекте молекулярного распознавания, и создали молекулярно импринтированные полимеры (МИПы). Их синтезируют по методу сополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии целевого анализатора (импринтируемой молекулы), который выступает в роли шаблона. Функциональные мономеры изначально формируют комплекс с молекулой-шаблоном и, после полимеризации, функциональные группы этих мономеров фиксируются высокосшитой матрицей полимера в положении, соответствующем строению предполимеризационного комплекса. Далее шаблон вымывают, и в полимере остаются сайты связывания, комплементарные анализу по форме и размеру. Таким образом, полимер обладает молекулярной памятью и способен селективно связывать анализатор. Благодаря высокой степени сшивки молекулярно импринтированные полимеры являются жесткими и стабильными. Эти свойства позволяют использовать их в экстремальных условиях, например, в присутствии кислот и щелочей, в органических растворителях, при высоких температурах и давлениях. Кроме того, они могут храниться в сухом состоянии при комнатной температуре довольно длительное время [6].

Ион-импринтированные полимеры обладают всеми достоинствами МИПов, но они способны распознавать ионы металлов, а не молекулы [7]. Существует несколько подходов к формированию ион-импринтированных полимеров, среди них наиболее распространенными являются химическая иммобилизация и трэппинг. В случае химической иммобилизации лиганд, используемый для образования сайта связывания, обладает полимеризуемой группой, и после полимеризации функциональная группа, связывающая металл, ковалентно связана с полимером. Однако выбор таких коммерчески доступных винилированных лигандов довольно скуден, и не всегда есть возможность функционализации желаемого соединения ввиду сложности и длительности этой процедуры. Поэтому при создании ион-импринтированных полимеров часто прибегают к подходу трэппинг – когда невинилированный лиганд вводят в реакционную смесь в неизменном виде и он

просто захватывается матрицей полимера в процессе синтеза, и затем удерживается в ней за счет нековалентных взаимодействий [7].

В настоящем исследовании были синтезированы ион-импринтированные полимеры с различной степенью сшивки как по методу химической иммобилизации, так и по методу трэппинг. Было проведено сравнение сорбционных свойств полученных материалов по отношению к ионам редкоземельных элементов.

Гадолиний, как представитель редкоземельных элементов, был выбран в качестве импринтируемого иона, поскольку он находится на границе между легкими и тяжелыми лантаноидами. В качестве невинилированного лиганда в данной работе был использован краситель Ализариновый красный С, который является одним из наиболее широко используемых аналитических реагентов [8]. Благодаря своей способности образовывать окрашенные комплексные соединения и соли с различными элементами, и, в частности, с лантаноидами, этот реагент в свое время был предложен для количественного спектрофотометрического определения РЗЭ [9].

Метакриловая кислота и этиленгликольдиметакрилат использовались в качестве винилированного лиганда и сшивающего мономера соответственно. Эти коммерчески доступные реагенты показали себя как одни из наиболее эффективных для создания импринтированных полимеров [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Метакриловая кислота (МАК), Merck KGaA, Германия; этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА), Merck KGaA, Германия; азобисизобутиронитрил (АИБН), НПП Укроргсинтез; диметилсульфоксид (ДМСО), ч.д.а.; ализариновый красный С (АКС), х.ч.; $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, х.ч.; NaOH, х.ч.; соляная кислота, о.с.ч.; растворы лантаноидов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu готовили растворением их оксидов, о.с.ч. в азотной кислоте, х.ч.

Синтез полимеров. Gd-импринтированные полимеры с различной степенью сшивки были синтезированы по методу трэппинг (полимеры ИПТ) и химической иммобилизации (полимеры ИП). В случае трэппинга Ализариновый красный С,

Gd(NO₃)₃·5H₂O, МАК (функциональный мономер) и ЭГДМА (сшивающий мономер) растворяли при перемешивании в 4 мл ДМСО (пороген). Затем к растворам добавляли по 0.7 мол. % АИБН (инициатор) по отношению к общему количеству двойных связей в реакционной смеси. Реакционный сосуд 30 мин продували аргоном на ультразвуковой бане, запечатывали и помещали на водяную баню с температурой 65 °С на 24 ч. После окончания полимеризации сосуд разбивали, а полученный полимер измельчали в агатовой ступке. Далее порошки промывали большими количествами 0.1 М HCl и бидистиллированной воды методом декантации. Эффективность извлечения шаблона из импринтированных полимеров контролировали, измеряя содержание гадолиния методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo

Scientific, США) в супернатанте и рентгенфлуоресцентным методом на приборе ElvaX Light SDD (Elvatech, Украина) в осадке. После промывки сорбенты сушили в вакуумном сушильном шкафу 8 ч при 80 °С.

Полимеры по методу химической иммобилизации синтезировали по той же схеме, но в качестве лиганда использовалась только метакриловая кислота. Также для сравнения были синтезированы холостые полимеры (НИПТ и НИП в случае трэппинга и химической иммобилизации соответственно), которые были получены по аналогичным методикам, но без добавления нитрата гадолиния в реакционную смесь.

Состав реакционных смесей приведен в табл. 1. Теоретическую степень сшивки полимеров определяли как процентное содержание сшивающего агента (ЭГДМА) в смеси мономеров (ЭГДМА + МАК).

Таблица 1. Данные о составе реакционных смесей для синтеза полимеров

Полимер	Gd(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O, ммоль	АКС, ммоль	МАК, ммоль	ЭГДМА, ммоль	Степень сшивки, % _{мольн.}
НИПТ1	–	0.58	3.4	13.7	80.0
ИПТ1	1.2	0.58	3.4	13.7	
НИП1	–	–	3.4	13.7	
ИП1	1.2	–	3.4	13.7	
НИПТ2	–	0.58	5.5	12.8	70.0
ИПТ2	1.2	0.58	5.5	12.8	
НИП2	–	–	5.5	12.8	
ИП2	1.2	–	5.5	12.8	
НИПТ3	–	0.58	7.8	11.7	60.0
ИПТ3	1.2	0.58	7.8	11.7	
НИП3	–	–	7.8	11.7	
ИП3	1.2	–	7.8	11.7	

Характеризация сорбентов. ИК-спектры синтезированных образцов снимали на спектрометре Spectrum One (Perkin-Elmer, США). Для получения ИК-спектров тонко растертые порошки полимеров спрессовывали в таблетки с KBr. Морфологию полученных частиц полимеров оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV (JEOL, Япония). Для этого небольшое количество полимера диспергировали в воде, затем одну каплю полученной суспензии помещали на графитовую подложку и высушивали. Низкотемпературную адсорбцию-десорбцию

азота осуществляли на сорбтометре Kelvin-1042 (Costech International, Италия).

Исследование сорбционных свойств полученных материалов. Сорбцию изучали в статических условиях. К навеске полимера 25 мг добавляли 20 мл исследуемого раствора с определенным значением pH, которое устанавливали добавлением необходимых количеств растворов NaOH или HCl и контролировали с помощью pH-метра STARTER 3100 (ОНАУС, США). Затем смеси помещали на орбитальный шейкер со скоростью 250 об/мин на 1 час. После этого растворы фильтровали. Концентрацию ионов

La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

Влияние кислотности среды на адсорбцию ионов Gd(III) изучали в диапазоне pH от 2 до 7. Начальная концентрация ионов Gd(III) в растворах составляла 10 мг/л. Степень извлечения гадолиния из растворов вычисляли по формуле:

$$r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация ионов Gd(III) в растворе, мг/л; c_e – равновесная концентрация ионов Gd(III) в растворе после сорбции, мг/л.

Для построения изотерм адсорбции к навескам полимеров 25 мг добавляли по 20 мл растворов с концентрацией Gd(III), изменяющейся в диапазоне от 10 до 150 мг/л при 25 °С и pH 6. Сорбционную емкость сорбентов рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}, \quad (2)$$

где c_0 – исходная концентрация ионов Gd(III) в растворе, мг/л; c_e – равновесная концентрация ионов Gd(III) в растворе после сорбции, мг/л; V – объем раствора для сорбции, л; m – масса сорбента, г.

При изучении конкурентной сорбции всех лантаноидов сорбционный эксперимент проводили как описано выше. Исходная концентрация каждого металла составила 3 мг/л.

Коэффициенты распределения для исследуемых ионов были рассчитаны по формуле:

$$D = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где c_0 – концентрация ионов в растворе до сорбции, мг/л; c_e – равновесная концентрация ионов в растворе после сорбции, мг/л; V – объем раствора для сорбции, л; m – масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация сорбентов. Как и предполагалось, ИК-спектры всех полимеров практически одинаковы. Интенсивная полоса поглощения, находящаяся вблизи 1735 см⁻¹ как в спектрах мономеров, так и полимеров, соответствует валентным колебаниям связи С=О. Также в ИК-спектре метакриловой кислоты наблюдаются полосы высокой интенсивности, относящиеся к валентным колебаниям С=C (1635 см⁻¹) и внеплоскостным деформационным колебаниям С–Н возле двойной связи (948 см⁻¹). Аналогичные полосы (1638 и 944 см⁻¹) присутствуют в ИК спектре этиленгликольдиметакрилата. Соответствующие полосы поглощения с частотами около 1640 и 960 см⁻¹, наблюдающиеся в ИК-спектрах полимеров, обладают очень низкой интенсивностью. Это указывает на высокую конверсию мономеров и подтверждает успешную полимеризацию.

Анализ микрофотографий частиц полимеров (рис. 1) показывает, что синтезированные полимеры не демонстрируют значительных структурных отличий. Частицы обладают слоистой, пористой морфологией поверхности.

При изучении адсорбции азота исследуемыми полимерами по методу БЭТ были получены изотермы с гистерезисом типа H3 [10]. Это свидетельствует о том, что синтезированные материалы состоят из агрегатов частиц в форме пластинок со щелеобразными порами. Анализ распределения пор по размерам показал, что полученные полимеры являются мезопористыми. Значения удельной поверхности сорбентов, а также значения диаметров пор, которые преобладают, приведены в таблице 2.

Влияние pH среды. Для ионов металлов процесс связывания с сорбентом сильно зависит от pH среды, поэтому значение pH раствора является важным параметром для адсорбции ионов металлов на поверхностях, содержащих функциональные группы, способные связывать эти ионы. На рис. 2 приведены кривые зависимости степени извлечения исследуемыми сорбентами ионов гадолиния из водных растворов от pH

растворов для полимеров со степенью сшивки 80 %. Для полимеров со степенью

сшивки 70 и 60 % получены аналогичные зависимости.

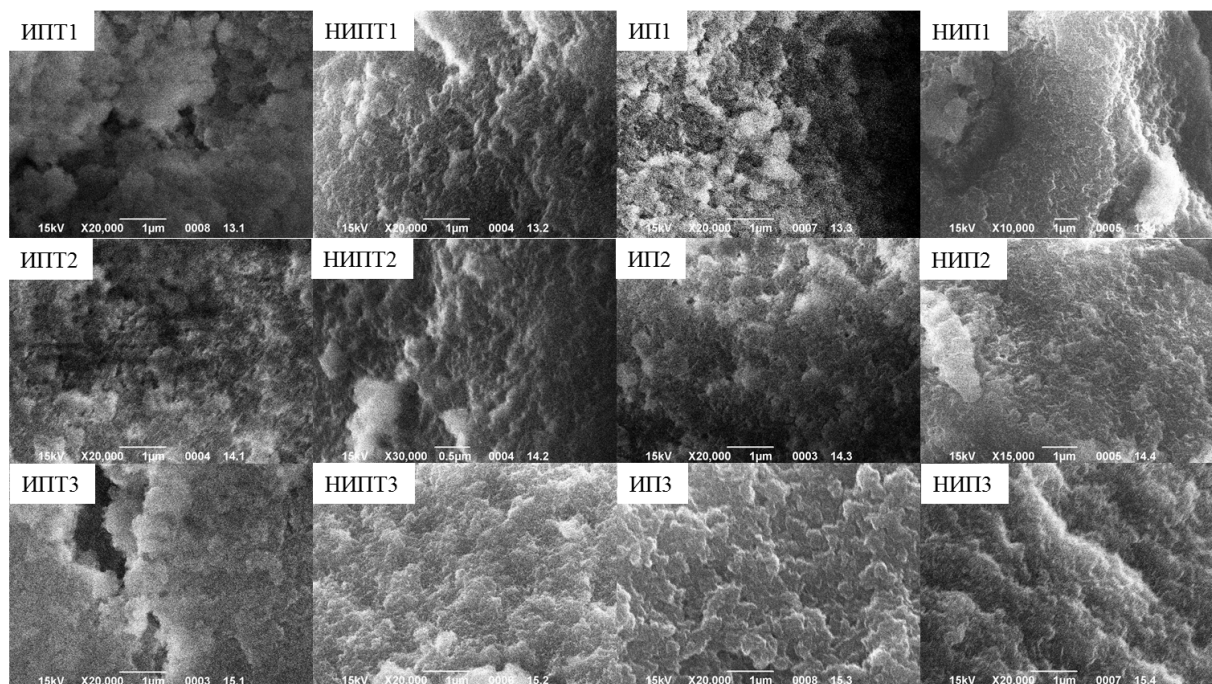


Рис. 1. Микрофотографии синтезированных полимеров

Таблица 2. Удельная поверхность синтезированных частиц по БЭТ

Полимер	НИПТ1	ИПТ1	НИП1	ИП1
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	273	203	262	350
$D, \text{ нм}$	3	4	4	4
Полимер	НИПТ2	ИПТ2	НИП2	ИП2
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	160	145	160	189
$D, \text{ нм}$	4	4	4	4
Полимер	НИПТ3	ИПТ3	НИП3	ИП3
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	121	131	109	118
$D, \text{ нм}$	3	3	3	3

Как видно из рис. 2, кривые зависимости степени извлечения ионов гадолиния из растворов от рН выходят на плато уже после рН 4. Это можно объяснить тем, что при повышении рН функциональные группы полимера депротонируются и создаются благоприятные условия для связывания ионов гадолиния на поверхности сорбента. Сорбцию выше рН 7 не исследовали вследствие гидролиза ионов гадолиния в этой области. Таким образом, оптимальным значением рН для исследования сорбционных свойств полимеров было выбрано рН 6.

Изотермы сорбции. Для получения информации о механизме сорбции и

сорбционных свойствах синтезированных сорбентов для них были построены изотермы адсорбции. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции для полимеров со степенью сшивки 80 %. Для полимеров со степенью сшивки 70 и 60 % получены аналогичные зависимости. Построенные кривые по классификации Гильса относятся к изотермам L-типа [11]. Это говорит о том, что взаимодействие между адсорбированными ионами пренебрежимо мало и энергия активации удаления растворенного вещества с поверхности сорбента не зависит от степени ее заполнения.

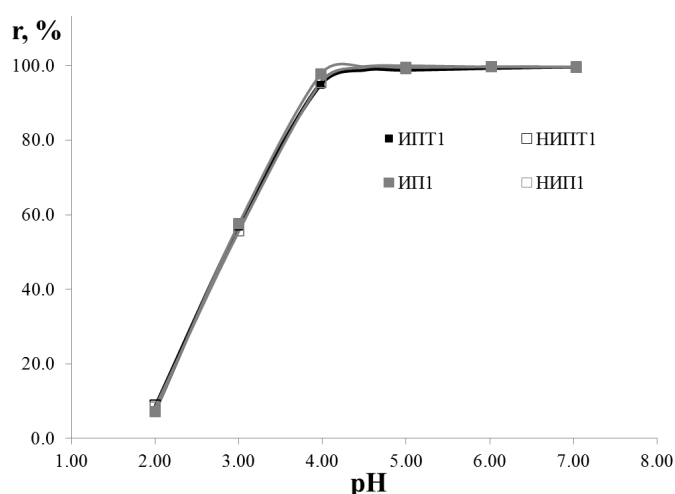


Рис. 2. Зависимость степени извлечения ионов Gd(III) от pH раствора синтезированными полимерами со степенью сшивки 80 %

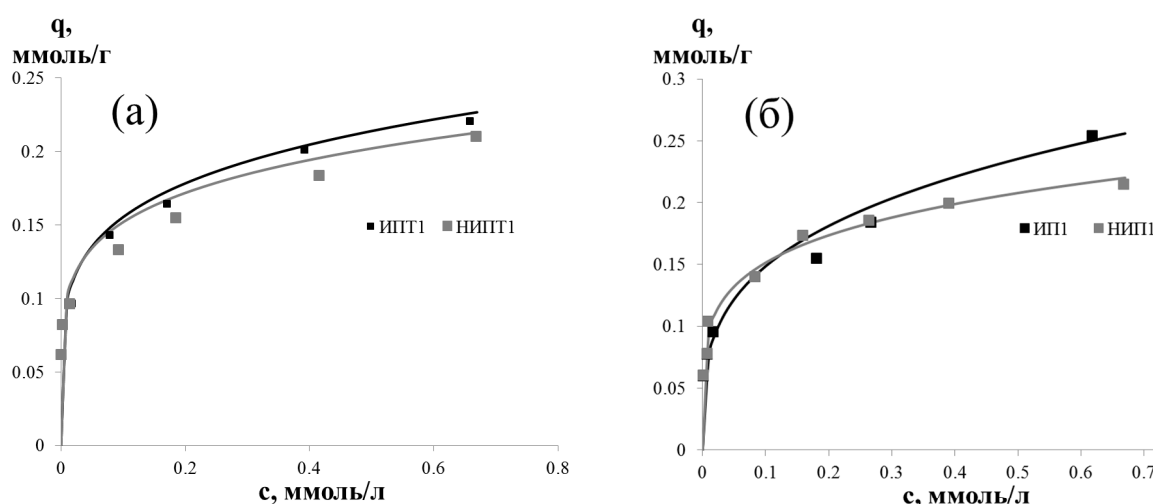


Рис. 3. Изотермы адсорбции ионов Gd(III) полимерами со степенью сшивки 80 %, полученными по методу трэппинг (а) и химической иммобилизации (б)

Полученные зависимости были описаны уравнениями изотерм Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5),

$$q = q_{\infty} \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e}, \quad (4)$$

$$q = K_F c_e^{1/n}, \quad (5)$$

где q – равновесная адсорбционная емкость, ммоль/г; q_{∞} – емкость адсорбционного монослоя, ммоль/г; K_L – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра,

л/ммоль; c_e – равновесная концентрация ионов в растворе, ммоль/л, K_F , n – константы уравнения Фрейндлиха.

Значения констант в уравнениях изотерм были получены аппроксимацией данных нелинейным методом наименьших квадратов. Эти значения, а также соответствующие величины квадратов коэффициентов корреляции представлены в табл. 3. Полученные данные показывают, что адсорбция ионов гадолиния на синтезированных полимерах подчиняется модели Фрейндлиха, что свидетельствует о

гетерогенности центров связывания на поверхности сорбентов [12].

Сорбционные свойства полимеров по отношению ко всему ряду редкоземельных элементов. Сорбционное поведение лантаноидов (за исключением радиоактивного Pm) на синтезированных

материалах изучали из смешанных растворов. Изменение коэффициентов распределения РЗЭ с возрастанием их атомного номера показано на рис. 4 а–в. Скачкообразный характер этих зависимостей явно указывает на наличие так называемого тетрадного эффекта РЗЭ.

Таблица 3. Параметры аппроксимации экспериментальных данных уравнениями изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха

Полимер	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
	q_{∞} , ммоль/г	K_L , л/ммоль	R^2	K_F , ммоль/г	n	R^2
НИПТ1	0.18	200	0.555	0.23	5.6	0.857
ИПТ1	0.20	105	0.660	0.25	5.0	0.953
НИП1	0.19	130	0.813	0.24	5.1	0.980
ИП1	0.29	9.4	0.595	0.29	3.5	0.856
НИПТ2	0.33	12.0	0.745	0.34	3.7	0.965
ИПТ2	0.21	250	0.699	0.28	4.8	0.897
НИП2	0.48	4.2	0.758	0.40	2.7	0.881
ИП2	0.32	22.5	0.692	0.38	3.5	0.878
НИПТ3	0.28	18.5	0.595	0.30	4.8	0.845
ИПТ3	0.32	24.0	0.689	0.35	4.6	0.830
НИП3	0.23	410	0.729	0.30	5.3	0.878
ИП3	0.21	310	0.686	0.28	4.7	0.944

Термин «тетрадный эффект» происходит от разделения всего ряда лантаноидов на 4 сегмента (тетрады): La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tm-Yb-Lu, когда речь идет о физико-химических свойствах этих элементов. Внутри каждой тетрады свойства изменяются плавно, а на границах возможны резкие скачки. Эффект объясняют с точки зрения изменения параметров межэлектронного отталкивания (т.н. параметров Рака) в процессе образования ионами лантаноидов координационных связей [13]. Теория предсказывает наличие трех точек перегиба: между Nd и Pm, на Gd и между Ho и Er. Эти положения соответствуют конфигурациям электронных $4f$ оболочек, заполненных на $1/4$ ($4f^{3.5}$), на $1/2$ ($4f^7$) и на $3/4$ ($4f^{10.5}$), характеризующихся повышенной устойчивостью.

Тетрадный эффект служит объяснением характерных зависимостей коэффициентов распределения РЗЭ от их порядкового номера при экстракции [14], сорбции [15] и соосаждении [16]. Этим же эффектом некоторые исследователи объясняют нетипичный ход зависимостей содержания РЗЭ в некоторых минералах, осадочных

породах и других геологических образцах от их порядкового номера [17].

Проявление тетрадного эффекта свидетельствует о химической адсорбции лантаноидов на синтезированных полимерах при pH 6 с десольватацией катионов РЗЭ и образованием внутрисферных комплексов с функциональными группами на поверхности сорбентов. Этот вывод подтверждается другими экспериментальными исследованиями, предполагающими, что РЗЭ адсорбируются на поверхностях сорбентов в форме внутрисферных комплексов [18–21].

Импринтинг-эффект для синтезированных сорбентов явно виден при сравнении коэффициентов распределения лантаноидов на импринтированном и неимпринтированном полимере. В случае полимеров со степенью сшивки 80% значительный импринтинг-эффект проявляется для полимеров ИПТ1 и НИПТ1, полученных по методу трэппинг (с красителем): коэффициенты распределения для импринтированного полимера ИПТ1 примерно в 4 раза выше, чем для неимпринтированного.

В случае же полимеров со степенью сшивки 70 %, наоборот, импринтинг-эффект проявляется для полимеров ИП2 и НИП2, полученных по методу химической иммобилизации (без красителя). Для полимеров со степенью сшивки 60 % импринтинг-эффект наблюдается для обеих пар полимеров, но для синтезированных по методу трэппинг разница между коэффициентами распределения для импринтированного и неимпринтированного полимеров больше. Такое изменение свойств полимеров с изменением степени сшивки

можно объяснить разным соотношением лигандов при их синтезе (табл. 1). Наилучшее проявление импринтинг эффекта для полимеров с наивысшей степенью сшивки закономерно, так как высокие степени сшивки являются предпочтительными для импринтированных полимеров – большое количество сшивающего мономера стабилизирует импринтированный сайт связывания и обеспечивает механическую стабильность полимера. Это согласуется с множеством ранее опубликованных работ по импринтингу [22].

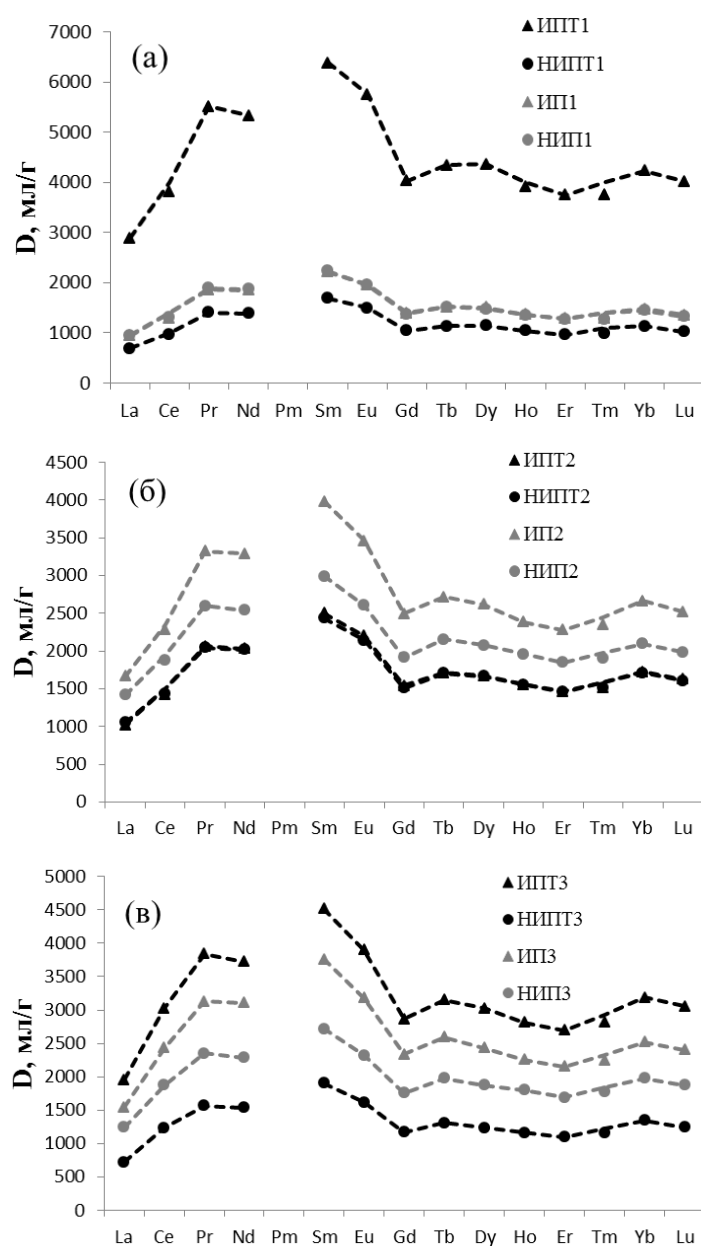


Рис. 4. Параметры связывания лантаноидов для полимеров со степенью сшивки 80 (а), 70 (б) и 60 % (в)

ВЫВОДЫ

Методом радикальной полимеризации в массе были синтезированы импринтированные полимеры с различной степенью сшивки с использованием двух подходов: химическая иммобилизация и трэппинг; формирование высокомолекулярных соединений подтверждали методом ИК-спектроскопии. Полученные полимеры обладают слоистой морфологией поверхности и состоят из агрегатов чешуйкообразных частиц с порами в виде щелей, о чем свидетельствуют данные СЭМ и адсорбции азота. Эти материалы позволяют эффективно извлекать ионы редкоземельных элементов из водных растворов при pH 6. Связывание ионов

гадолиния исследуемыми сорбентами описывается уравнением изотермы Фрейндлиха, что говорит о неоднородности поверхности сорбентов.

Проявление тетрадного эффекта на зависимостях коэффициентов распределения РЗЭ от атомного номера свидетельствует о химической природе адсорбции лантаноидов на синтезированных сорбентах.

Наилучшими коэффициентами распределения лантаноидов характеризуется импринтированный полимер ИПТ1, синтезированный по методу трэппинг, со степенью сшивки 80 %. Также для этого полимера наблюдается наиболее значительный импринтинг-эффект.

Сорбційні властивості кополімерів етиленглікольдиметакрилату і метакрилової кислоти з різним ступенем зшивання по відношенню до іонів рідкісноземельних елементів

З.Ю. Бунина, К.Ю. Брылева, О.И. Юрченко, К.М. Беликов

*Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України
пр. Науки 60, Харків, 61072, Україна, bunina@isc.kharkov.com
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
пл. Свободи 4, Харків, 61022, Україна*

Методом іонного імпринтингу синтезовано сорбційні матеріали для рідкісноземельних елементів на основі кополімерів етиленглікольдиметакрилату і метакрилової кислоти з різним ступенем зшивання. Застосовано два підходи іонного імпринтингу - хімічна іммобілізація і трепінг. Отримані матеріали охарактеризовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії та ІЧ-спектроскопії. Синтезовані полімери являють собою агрегати частинок у формі пластинок з щілинноподібними порами. Питома поверхня отриманих сорбентів варіюється від 109 до 350 м²/г. Досліджено сорбційні властивості синтезованих полімерів по відношенню до іонів рідкісноземельних елементів і їхню залежність від ступеня зшивання і варіанта іонного імпринтингу. Найбільш ефективно досліджувані сорбційні матеріали вилучають рідкісноземельні елементи з розчинів при pH 6. Максимальна сорбційна ємність отриманих сорбентів складає близько 0.3 ммоль/г. Згідно з отриманими результатами, найвищим значенням коефіцієнта розподілу характеризуються імпринтовані полімери зі ступенем зшивання 80 %, синтезовані за методом трепінг. Спостережуваний тетрадний ефект при адсорбції лантаноїдів свідчить про хімічну природу сорбції на синтезованих матеріалах.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи, гадоліній, адсорбція, полімерні сорбенти, іонний імпринтинг, тетрадний ефект

Sorption performance of ethylene glycol dimethacrylate and methacrylic acid copolymers with different cross-link ratio towards rare earth elements

Z.Yu. Bunina, K.Yu. Bryleva, O.I. Yurchenko, K.M. Belikov

State Scientific Institution "Institute for Single Crystals" of National Academy of Sciences of Ukraine
60 Nauky Avenue, Kharkiv, 61072, Ukraine, bunina@isc.kharkov.com
V.N. Karazin Kharkiv National University
4 Svobody Square, Kharkiv, 61022, Ukraine

Sorption materials for rare earth elements based on ethylene glycol dimethacrylate and methacrylic acid copolymers with different cross-link ratio have been synthesized by ion-imprinting method. Two approaches of ion-imprinted polymers elaboration – chemical immobilization and trapping – have been applied. The obtained materials have been characterized via scanning electron microscopy and IR-spectroscopy. The synthesized polymers exist as aggregates of plate-like particles with slit-shaped pores. The specific surface area of obtained sorbents varies from 109 to 350 m²/g. Sorption performance of synthesized polymers towards rare earth ions as well as its dependence on cross-link ratio and ion-imprinting version has been investigated. The sorption materials under study exhibit best sorption efficiency towards rare earth elements in solutions with pH 6. The maximum sorption capacity of the obtained sorbents is around 0.3 mmol/g. According to these results, imprinted polymer with cross-link ratio 80 % synthesized via trapping approach is characterized by the highest distribution coefficient values. The observed tetrad effect for rare earth elements adsorption reflects the chemical nature of adsorption process on the synthesized materials.

Keywords: rare earth elements, gadolinium, adsorption, polymeric sorbents, ion-imprinting, tetrad effect

ЛИТЕРАТУРА

1. Haxel G.B., Hedrick J.B., Orris G.J. Rare Earth Elements: critical resources for high technology. – Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2002 – 4 p.
2. Freslon N., Bayon G., Birot D. et al. Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg(OH)₂ co-precipitation // *Talanta*. – 2011. – V. 85, N 1. – P. 582–587.
3. Hatje V., Bruiland K.W., Flegal A.R. Determination of rare earth elements after preconcentration using NOBIAS-chelate PA-1@resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume // *Mar. Chem.* – 2014. – V. 160. – P. 34–41.
4. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Miner. Eng.* – 2014. – V. 56. – P. 10–28.
5. Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E.C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature // *J. Mol. Liq.* – 2016. – V. 221 – P. 954–962.
6. Haupt K., Mosbach K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100, N 7. – P. 2495–2504.
7. Branger C., Meouche W., Margailan A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *React. Funct. Polym.* – 2013. – V. 73, N 6. – P. 859–875.
8. Файн В.Я. 9,10-Антрахиноны и их применение. – Москва: Центр фотохимии, 1999. – 92 с.
9. Rinehart R.W. Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium with Alizarin red S // *Anal. Chem.* – 1954. – V. 26, N 11. – P. 1820–1822.
10. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
11. Парфум Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.
12. Stumm W. Chemistry of the solid-water interface. – New York: John Wiley & Sons, 1992. – 448 p.
13. Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochem. J.* – 1992. – V. 26, N 6. – P. 309–335.
14. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III) // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1969. – V. 31, N 7. – P. 2271–2272.
15. Majdan M., Gladysz-Plaska A., Pikus S. et al. Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the zeolite A // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 702, N 1–3. – P. 95–102.

16. Kawabe I., Ohta A., Ishii S. et al. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // *Geochem. J.* – 1999. – V. 33, N 3. – P. 167–179.
17. Monecke T., Kempe U., Monecke J. et al. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from graniterelated rare metal deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – V. 66, N 7. – P. 1185–1196.
18. Coppin F., Berger G., Bauer A. et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // *Chem. Geol.* – 2002. – V. 182, N 1. – P. 57–68.
19. Takahashi Y., Tada A., Shimizu H. Distribution pattern of rare earth ions between water and montmorillonite and its relation to the sorbed species of the ions // *Anal. Sci.* – 2004. – V. 20, N 9. – P. 1301–1306.
20. Wan Y., Liu C. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin // *Colloids Surf. A.* – 2006. – V. 290, N 1–3. – P. 112–117.
21. Tertre E., Hofmann A., Berger G. Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach” // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – V. 72, N 4. – P. 1043–1056.
22. Cormack P.A.G., Elorza A.Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterization // *J. Chromatogr. B.* – 2004. – V. 804, N 1. – P. 173–182.

REFERENCES

1. Haxel G.B., Hedrick J.B., Orris G.J. *Rare Earth Elements: critical resources for high technology*. (Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2002).
2. Freslon N., Bayon G., Birot D., Bollinger C., Barrat J.A. Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg(OH)₂ co-precipitation. *Talanta*. 2011. **85**(1): 582.
3. Hatje V., Bruland K.W., Flegal A.R. Determination of rare earth elements after preconcentration using NOBIAS-chelate PA-1®resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume. *Mar. Chem.* 2014. **160**: 34.
4. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* 2014. **56**: 10.
5. Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E.C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *J. Mol. Liq.* 2016. **221**: 954.
6. Haupt K., Mosbach K. Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors. *Chem. Rev.* 2000. **100**(7): 2495.
7. Branger C., Meouche W., Margaillan A. Recent advances on ion-imprinted polymers. *React. Funct. Polym.* 2013. **73**(6): 859.
8. Fain V.Ya. *9,10-Antraquinones and their use*. (Moscow: Tsentr fotokhimii, 1999). [in Russian].
9. Rinehart R.W. Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium with Alizarin red S. *Anal. Chem.* 1954. **26**(11): 1820.
10. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* 1985. **57**(4): 603.
11. Parfitt G.D., Rochester C.H. *Adsorption from solution at the solid/liquid interface*. (San Diego: Academic press, 1983).
12. Stumm W. *Chemistry of the solid-water interface*. (New York: John Wiley & Sons, 1992).
13. Kawabe I. Lanthanide tetrad effect in the Ln³⁺ ionic radii and refined spin-pairing energy theory. *Geochem. J.* 1992. **26**(6): 309.
14. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. **31**(7): 2271.
15. Majdan M., Gladysz-Plaska A., Pikus S., Sternik D., Maryuk O., Zieba E., Sadowski P. Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the zeolite A. *J. Mol. Str.* 2004. **702**: 95.
16. Kawabe I., Ohta A., Ishii S., Tokumura M., Miyauchi K. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides. *Geochem. J.* 1999. **33**(3): 167.
17. Monecke T., Kempe U., Monecke J., Sala M., Wolf D. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from graniterelated rare metal deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2002. **66**(7): 1185.

18. Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.* 2002. **182**(1): 57.
19. Takahashi Y., Tada A., Shimizu H. Distribution pattern of rare earth ions between water and montmorillonite and its relation to the sorbed species of the ions. *Anal. Sci.* 2004. **20**(9): 1301.
20. Wan Y., Liu C. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin. *Colloids Surf. A.* 2006. **290**(1–3): 112.
21. Tertre E., Hofmann A., Berger G. Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach”. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2008. **72**(4): 1043.
22. Cormack P.A.G., Elorza A.Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterization. *J. Chromatogr. B.* 2004. **804**(1): 173.

Поступила 03.07.2017, принята 25.01.2018