



УДК 541.64:543.544

## Сорбция золота полимерным сорбентом, модифицированным дитизоном

Азизов А.А., Алиев И.А., Якубова У.И.

*Бакинский государственный университет, Азербайджан, Баку*

Поступила в редакцию 5.06.2012 г.

---

### Аннотация

Синтезирован новый полимерный сорбент в результате химической модификации дитизоном фосфохлорированного ПБ. Сорбент имеет сшитую структуру и проявляет комплексообразующие свойства. Проведены исследования полученного сорбента методом ИК-спектроскопии, а также изучены сорбционные свойства последнего по отношению к золоту.

**Ключевые слова:** сорбент, извлечение, золото

A new chelating polymer sorbent on the basis of phosphochlorylated polybutadiene by the chemically modification with dithizone has been synthesized. Sorbent has cross-linked structure and shows complexing property. The synthesized sorbent has been investigated by IR spectroscopy and its sorption properties towards gold were studied.

**Keywords:** sorbent, sorption, gold

---

### Введение

В последние годы значительные успехи достигнуты в использовании различных органических и неорганических сорбентов для избирательного концентрирования элементов. Наиболее перспективными с точки зрения эффективности, быстроты и простоты выполнения являются полимерные хелатные сорбенты (ПХС)[1-2].

Полимерные хелатные сорбенты характеризуются наличием в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатов и ионных ассоциатов. Сорбция комплексообразующих сорбентов осуществляется, главным образом, за счет комплексообразования благородных металлов с функциональными группами сорбентов. Как известно, золото способно образовывать в сильноокислых растворах с азот-, серосодержащими лигандами комплексы, более устойчивые по сравнению с другими металлами [3-4]. Комплексообразующие сорбенты представляют собой полимерные матрицы с химически закрепленными функциональными группами. При ковалентном модифицировании полимерных хелатных сорбентов в состав матрицы вводят функциональную группу, отвечающую за взаимодействие с ионами элементов и химически связанную с матрицей. Избирательность сорбентов зависит от природы и состояния функциональных групп в растворе. Большое влияние на

---

сорбционные свойства и селективность сорбентов оказывают способы синтеза ПХС. Наиболее распространенным способом химического закрепления комплексобразующих групп является способ полимераналогичных превращений с использованием различных матриц [5-7].

Основная задача при получении сорбентов с комплексобразующими группами заключается в выборе условий и механизмов иммобилизации функциональных групп в матрице.

В настоящей работе обсуждается синтез нового полимерного хелатного сорбента с ковалентным закреплением комплексобразующих реагентов, результаты исследований последнего методом ИК- спектроскопии. представлены данные по изучению сорбционного концентрирования в зависимости от кислотности среды и времени, а также равновесные характеристики сорбции золота.

## Эксперимент

Фосфохлорирование сорбента осуществлено в соответствии с методикой[9]. В качестве исходного полимера использован синтетический полибутadiен марки СКД, который очищали путем растворения в бензоле и осаждения в изопропиловом спирте. Для реакции фосфохлорирования был использован  $PCl_3$  и  $CCl_4$  (который был выбран в качестве растворителя) были очищены атмосферной разгонкой при 75,3 и 76,8<sup>0</sup>С соответственно. Для модификации фосфохлорированного полимера был использован 2%-ный раствор дитизона в хлороформе.

Полученный сорбент представляет собой порошок черного цвета, нерастворимый в воде, кислотах и органических растворителях. диаметр элементарной гранулы не менее 250 мкм.

Раствор золота соответствующей концентрации (1 мг/мл), приготовлен растворением точной навески металла в «царской водке».

Концентрацию золота (III) в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре «Perkin Elmer 300».

Количества фосфора и серы в получаемых сорбентах анализировались методом РФА на приборе XRF-1800.

Инфракрасные спектры образцов записаны при температуре 20 <sup>0</sup>С в диапазоне частот 4000-500 см<sup>-1</sup> в режиме отражения при разделяющей способности 8 см<sup>-1</sup>. Перед записью спектров образцы раскладывают тонким слоем на прокаленном KBr.

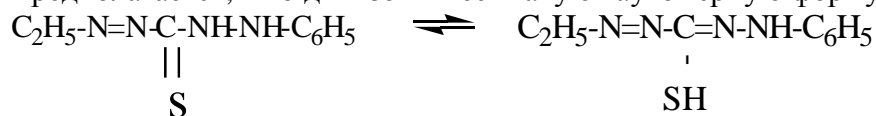
Для изучения зависимости сорбции золота от кислотности среды были выбраны 1, 2, 3, 4, 5М растворы HCl соответственно. Сорбцию в статических условиях проводили путем перемешивания модельного раствора с сорбентом при соотношении объема раствора (V, мл) к массе сорбента (m, г) V:m= 2000. Время контакта фаз при изучении кинетики сорбции варьировалось от нескольких минут до нескольких суток. Определение концентрации золота в растворе после сорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).

Для определения сорбционных характеристик сорбции золота опыт был проведен при оптимальных условиях (кислотность среды, температура раствора и время сорбции). С этой целью была подготовлена серия растворов с постепенно возрастающей концентрацией золота, к которым добавлялась одинаковая навеска сорбента.

## Обсуждение результатов

Известно, что реакция фосfoxлорирования протекает по радикальному механизму с раскрытием двойной связи в полибутадиене [9]. В результате обработки фосfoxлорированных образцов серосодержащими модификаторами, имеющими в своем составе подвижные протоны, образуется модификат, обладающим комплексообразующими свойствами. По результатам спектрального анализа сорбентов количество фосфора составляет 9%, что указывает на то, что имеет место замещение почти в каждом звене мономера. В сорбенте количество серы также составило 8%. Это обеспечивает почти равную количественную замену дитизона фосфодихлоридным фрагментом в сорбенте в результате замещения подвижного атома водорода в дитизоне.

Предполагается, что дитизон имеет такую таутомерную форму:



Благодаря подвижному атому водорода он атакует атом хлора. В результате отщепления молекулярного HCl успешно завершается замещение хлора в шитом полимере. Отщепленный пар газовидного HCl в реакционной колбе определили по окрашиванию лакмусовой бумаги до красного цвета. ИК спектры полученных образцов также подтверждают замещение в полимере.

С целью получения дополнительных данных о структуре и механизме комплексообразования золота с полимерным сорбентом были сняты ИК-спектры поглощения синтезированного нами сорбента, полученного в результате химической модификации фосfoxлорированного полибутадиена до и после сорбции золота (рис 1, а, б).

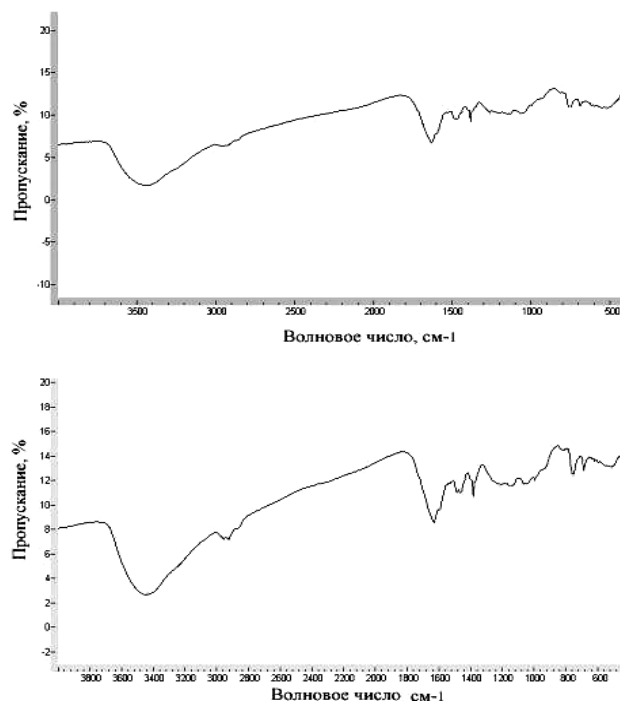


Рис. 1. ИК спектры синтезированного сорбента: а) модифицированный сорбент; б) модифицированный сорбент после сорбции

Ранее нами проведено ИК-спектроскопическое исследование фосфохлорированного полибутадиена и продуктов его гидролиза[9].

Данные ИК спектров фосфорорганической кислоты, в том числе фосфорсодержащих полимеров неоднозначны[8]. В соответствии с литературными данными [8-9] в области  $1150\text{ см}^{-1}$  ( $1069\text{ см}^{-1}$ ) P=O группа идентифицируется с полосой поглощения со средней интенсивностью. Полоса поглощения в области при  $1630\text{ см}^{-1}$  характерная для N=N говорит о наличии дитизоновых групп в фосфорилированном полимере (рис.1,а). Присутствие полосы поглощения  $\nu$  (N-H) в области  $3436\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu$  (S=C)  $1210\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu$  (N-C-N)  $1570\text{ см}^{-1}$  также доказывает присоединение дитизона к фосфорсодержащей группе в результате отщепления HCl.

При анализе спектров привлекает на себя внимание взаимодействие сорбента с ионами золота, что приводит к незначительным изменениям в спектре. В области  $1440\text{-}1209\text{ см}^{-1}$ , где могут находиться симметричные и асимметричные колебания S=C группы, наблюдается слабое увеличение интенсивности полосы поглощения. Появление новых полос или смещение максимумов поглощения не наблюдаются (рис.1,б). Это объясняется тем, что при этом Au (III) не восстанавливается политиомочевинной до Au(I), который мог бы связаться на сорбенте Au-S между мягким основанием - тионной серы и мягкой кислотой – тетрахлораурат-ионом.

Это дает возможность предположить, что полученный сорбент в результате модификации дитизоном, благодаря присутствию комплексообразующей серы проявляет способность к комплексообразованию, так как из-за простого способа элюирования золота тиомочевинной может быть использован в сорбционных процессах.

Нами была исследована зависимость сорбции золота от концентрации соляной кислоты в растворе в статических условиях. Полученные данные (рис. 2) показывают, что количественное извлечение золота (III) наблюдается при кислотности 1М HCl. Снижение сорбционной емкости сорбента при переходе в область больших концентраций соляной кислоты, вероятно, объясняется конкурирующим влиянием хлорид-ионов.

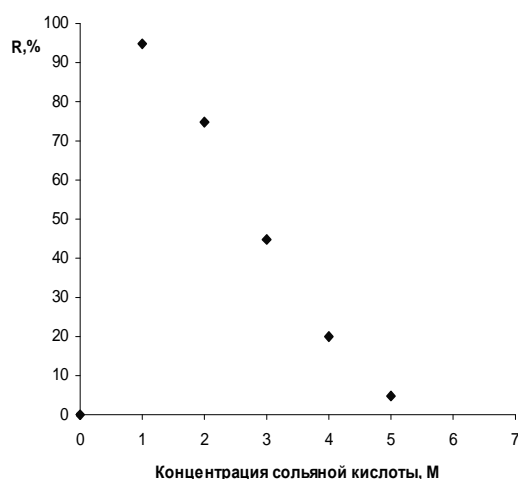


Рис. 2. Зависимость степени извлечения золота (III) от кислотности среды ( $C_{\text{Me}}=50\text{ мг/л}$ ;  $V:m=2000$ ;  $50\text{ мг}$  сорбента; время контакта 3 час.)

Данные по сорбции золота из раствора 1М HCl в зависимости от времени контакта раствора с сорбентом в статических условиях (рис. 3) показали, что сорбент, полученный в результате химической модификации дитизоном, имеет

хорошие кинетические характеристики. Скорость извлечения характеризуется высокими значениями: время установления равновесия не превышает 30 мин.

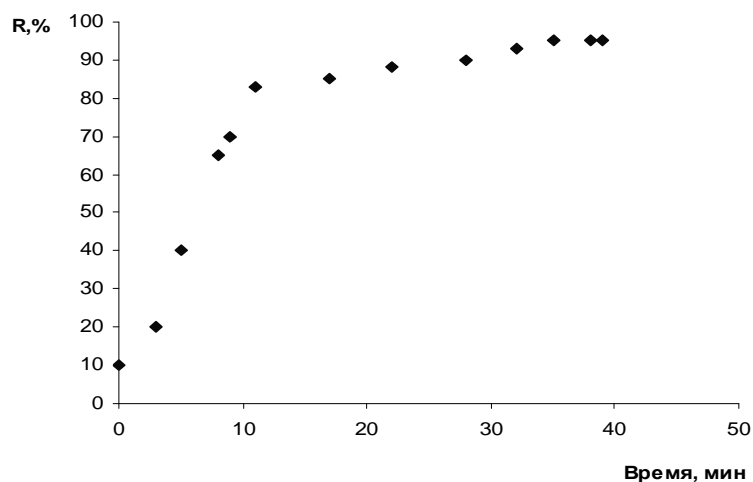


Рис. 3. Кинетическая зависимость извлечения золота (III)  
( $C_{me}=10\text{мг/мл}$ ;  $V:m= 1000$ ; 50мг сорбента;  $C_{HCl}=1\text{М}$ )

Определены равновесные (изотерма сорбции, коэффициент распределения) характеристики сорбции золота полученным нами сорбентом.

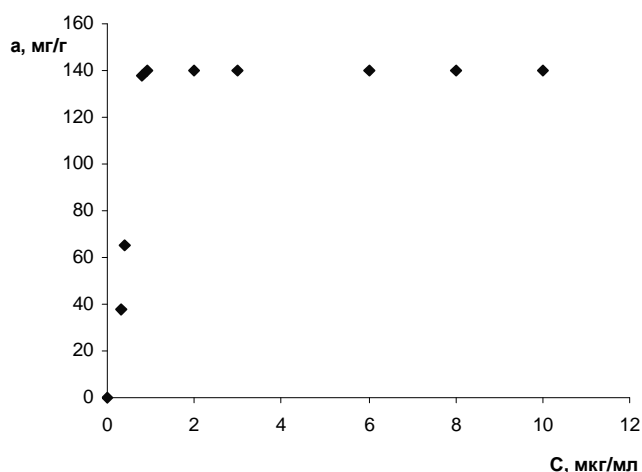


Рис. 4. Изотерма сорбции золота сорбентом, химически модифицированным дитизоном (50мг сорбента;  $C_{HCl}=1\text{М}$ ;  $V=50\text{ мл}$ ; время контакта 7 суток)

Изотерма сорбции золота (рис. 4) имеет линейный характер в интервале 0-1 мкг/мл, на линейном участке изотермы коэффициент распределения золота ( $K_d$ , мл/г) составляет  $(1\pm 0,5)10^5$  мл/г, безразмерный коэффициент распределения ( $\Gamma$ , мл/мл)- $10^4$  мл/мл.

Полученные результаты показывают, что синтезированный нами новый сорбент эффективен при извлечении низких концентраций золота.

## Заключение

Изучали ИК спектры синтезированного нами сорбента в результате химической модификации дитизоном фосфохлорированного ПБ до и после сорбции золота. При анализе спектров показали, что взаимодействие сорбента с ионами золота, приводит к незначительным изменениям в спектре. Появление новых полос или смещение максимумов поглощения не наблюдаются. Это объясняется тем, что при сорбции Au (III) не восстанавливается полицианомочевинной до Au(I).

Изучение сорбции золото из солянокислых растворов различного состава полимерным сорбентом показывает, что полученный в результате химической модификации дитизоном сорбент может быть использован при 1М кислотности. Скорость извлечение микроколичеств золото характеризуется высокими значениями: время установления равновесия не превышает 30 мин.

## Список литературы

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов// М.: Наука, 1980. С. 190
2. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты// М.: Наука, 1984. С. 173
3. Мясоедова Г.В. Комплексообразующие сорбенты: синтез, свойства и применение в неорганическом анализе// Дис. докт. хим. Наук. М.: ГЕОХИ РАН, 1988.
4. Chanda M., Rempel G.L. React. Funct. Polymers. 1998. V. 36. №1. P. 51.
5. Bilba D., Bejan D., Tofan L// Croatica Chemica Acta. 1998. V.71. №1. P.155.
6. Херинг Р. Хелатообразующие ионнообменники// М.: Мир, 1971. 208 с.
7. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы)// М.: Химия, 1980. С. 336
8. Ласкорин Б.Н., Феодорова Л.А., Логвиненко И.А., Ступин Н.П. Исследование фосфорсодержащих ионитов методом инфракрасной спектроскопии// ЖПХ, 1969, Т. 42, №3, С. 522-529.
9. Азизов А.А., Рагимов Р.А., Алосманов Р.М., Акперов О.Н. Способ получения сорбентов –PO(OH)<sub>2</sub> группы фосфоновой кислоты// Азербайджанская Республика. Государственное агентство для Стандартов, Метрология и Патент. Патент. Изобретение. I 2005 01 42.

**Азизов Абдулсаид Абдулгамид** - проф. Кафедры Высокомолекулярной соединений, д.х.н., Бакинский Государственный Университет, Баку, тел. (994)-537-17-30

**Алиев Исмаил** - проф. Кафедры органической химии, д.х.н., Бакинский Государственный Университет, Баку

**Якубова Улкер Ибрагим.** - аспирант кафедры высокомолекулярной соединений, Бакинский Государственный Университет, Баку

**Azizov Abdulsaid A.** - the professor of department of High Molecular compounds chemistry, Baku State University, Baku

**Aliyev Ismail** - the professor of department of organic chemistry, Baku State University, Baku

**Yaqubova Ulker I.** - The assistant of High Molecular compounds chemistry, Baku State University, Baku, e-mail [ulkeraliyeva081@rambler.ru](mailto:ulkeraliyeva081@rambler.ru)