Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

Получение нановолоконного сорбента на основе ПАН для концентрирования некоторых тяжелых металлов

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Груновой Юлии Валерьевны

| Научный руководитель: | | |
|-----------------------|---------------|---------------|
| д.х.н., профессор | подпись, дата | С.Ю.Доронин |
| Зав. кафедрой: | | |
| д.х.н., доцент | подпись, дата | Т.Ю. Русанова |

Введение

Ha сегодняшний загрязнение объектов окружающей день, среды тяжелыми металлами является одной из основных проблем в связи с быстрым ростом мировой промышленности и непосредственным влиянием загрязнений на здоровье людей. Так, при попадании тяжелых металлов в организм человека с концентрацией выше ПДК и накоплении их в тканях, могут проявляться симптомы отравления, к которым относят, в частности, обезвоживание, тошноту, рвоту, боли в животе, головокружение, отсутствие координации в мышцах, разрушение нервной системы у маленьких детей, раздражение легких, слизистой глаз, кожные высыпания, легочную недостаточность и повреждение печени.

Источниками тяжелых металлов выступают различные промышленные предприятия, например гальваническое производство, металлические отделки, текстиль, аккумуляторы, свинцовая плавка, горнодобывающая, обшивочная, керамическая и стекольная промышленности. К общим промышленным загрязнителям можно отнести свинец, хром, кобальт, никель, ртуть, кадмий, мышьяк и медь. Отсутствие их биодеградации и способность накапливаться в объектах окружающей среды, вызывая серьезные последствия, обуславливает актуальность их определения на уровне ПДК и ниже. Среди чувствительных методов определения тяжелых металлов выделяют атомно-абсорбционную спектроскопию, спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентрый анализ, и другие. Однако, в ряде случаев необходимо предварительное сорбционное концентрирование ионов тяжелых металлов, таким образом, стоит задача выбора оптимального сорбента, способного требованиям обладать высокой сорбционной отвечать заданным И способностью к ионам тяжелых металлов. Такими сорбентами могут быть нетканые материалы (НМ), которым в последнее десятилетие уделяется особое внимание. Благодаря уникальным свойствам НМ их применение крайне широко: в тканевой инженерии, системах доставки лекарств, в качестве нановолоконных мембран для тонкой фильтрации и защитной одежды.

Наиболее простым и универсальным способом получения НМ в настоящий момент является метод электроформования, который позволяет варьировать параметры формования и контролировать некоторые характеристики, получаемых наноматериалов. НМ, полученные этим способом, позволяют получать нановолокна, у которых высокая пористость, большая площадь поверхности на единицу массы, высокая газопроницаемость.

Сорбционное концентрирование ионов металлов из растворов может быть достигнуто с использованием соединений, содержащих функциональные группы, такие как амино-, карбокси-, остатки фосфорной кислоты, имидазолин, тиоамидогруппы, амидоксимы и т.д., которые обладают способностью к комплексообразованию с ионами металлов. Среди них, группы амидоксима имеют высокую склонность к образованию прочных комплексов с широким спектром ионов тяжелых металлов: лантаноидов, актиноидов, переходных и редкоземельных элементов.

Использование НМ является привлекательной альтернативой традиционным методам сорбционного концентрирования благодаря их высокой удельной поверхности, что приводит к увеличению сорбционной емкости по сравнению с другими типами материалов, таких как глинистые сорбенты, смолы, пены и т.д.

Актуальность работы. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов является одной из актуальных задач аналитической химии, в связи с высокой токсичностью тяжелых металлов, отсутствием их биодеградации и способностью накапливаться в объектах окружающей среды.

Целью настоящей работы явилось получение нетканого материала на основе полиакрилонитрила (ПАН) с помощью комбинированной техники электроформования нановолокна и химической модификации его нитрильной группы в амидоксим, а также исследование сорбционных свойств полученного материала по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Структура работы. Бакалаврская работа общим объемом 49 страниц машинописного текста состоит из введения, двух основных глав: 1 глава –

литературный обзор; 2 глава – экспериментальная часть (5 разделов) и заключения.

Практическая значимость: получение высокоэффективного сорбента для сорбционного концентрирования ионов тяжелых металлов.

Основное содержание работы

Первый раздел — литературный обзор по способам получения и модификации нетканых материалов различной природы.

Анализ литературных данных глубиной в 20 лет показал, что изучению сорбционных свойств нетканых материалов, полученных методом формования из полимеров различной природы, уделяется большое внимание.

Только за последние 5 лет представлено более 50 различных иностранных публикаций, что указывает на актуальность и новизну данной темы во всем мире. Все работы зарубежных исследователей посвящены изучению сорбционных свойств нетканых материалов по отношению к тяжелым металлам, которые, в свою очередь, представляют опасность для здоровья людей. В качестве основы для НМ использовались самые разнообразные природные и синтетические полимеры: хитозан, целлюлоза, ацетат целлюлозы, ПВС, ПАН, ПЭТФ, ПЭО, ПВДФ, а также их композиты.

Второй раздел – экспериментальная часть, включает в себя следующие подразделы:

- 2.1. Реагенты и аппаратура
- 2.2. Методы исследования
- 2.3. Получение нетканого материала на основе полиакрилонитрила методом электроформования и изучение его физико химических свойств
- 2.4. Ковалентная модификация нетканого материала солянокислым гидроксиламином в присутствии карбоната натрия
- 2.5. Исследование сорбционных свойств модифицированного нетканого материала амидоксима полиакрилонитрила (ПАН-оксим) по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+}
 - 2.5.1. Изучение кинетики сорбции
 - 2.5.2. Построение изотерм сорбции при различных рН

2.5.3. Изучение десорбции ионов Pb^{2+} и Cu^{2+}

Методика получения нетканого материала на основе ПАН

Для получения НМ на основе ПАН применяли бескапиллярный метод электроформования из гальванической ванны на приборе Elmarco "Nanospider NS Lab 200".

Готовый формовочный раствор помещали в гальваническую ванну и процесс формования осуществляли в ранее установленных оптимальных условиях.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучали морфологию полученных образцов материала ПАН. Установлено (рисунок 1), что НМ имеет нановолоконную структуру.

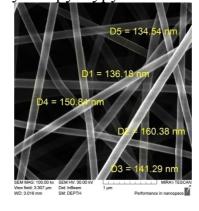


Рисунок 1 — Электронная микрофотография ПАН нановолокон, полученных методом электроформования на приборе Elmarco "Nanospider NS Lab 200"

Ковалентная модификация нетканого материала солянокислым гидроксиламином в присутствии карбоната натрия

В качестве модификатора в настоящей работе применяли солянокислый гидроксиламин в присутствии безводного карбоната натрия, так как среди возможных образующихся при модификации функциональных групп (карбоксилатных, сульфонатных, тиольных, фосфатных), группы амидоксима имеют высокую склонность к образованию прочных комплексов с широким спектром ионов тяжелых металлов: лантаноидов, актиноидов, переходных и редкоземельных металлов.

Модификация осуществлялась по следующей схеме:

Процесс модификации полученного материала контролировали степенью его конверсии (%), вычисляемой по формуле:

$$C_n = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \frac{M_0}{M_1} \times 100$$

где W_0 — масса ПАН нановолокна до модификации; W_1 — масса ПАН нановолокна после модификации; M_1 — молекулярная масса гидроксиламина (33 г/моль); M_0 — молекулярная масса акрилонитрила (53 г/моль).

Для определения оптимальных концентраций модифицирующих реагентов варьировали их соотношения: 1) 0,1 : 0,05 M; 2) 0,2 : 0,1 M; 3) 0,3 : 0,15 M; 4) 0,5 : 0,25 M. Реагенты NH₂OH·HCl и Na₂CO₃ были взяты в соотношении 2 : 1, с оптимальными концентрациями 0,5 : 0,25 M соответственно, в связи с увеличением скорости реакции и достижением оптимальной степени конверсии за минимальный временной интервал.

При определении оптимальных условий модификации учитывали прочность нетканого материала и изменение его структуры в зависимости от степени его конверсии (таблица 1). Так, при увеличении времени при модификации ПАН и концентрации гидроксиламина, степень конверсии нановолокна возрастала, в результате чего материал изменял свою окраску от белой до желто-коричневой. При этом повышалась его хрупкость.

Таблица 1 — Зависимость качества нетканого материала от времени реакции, степени конверсии и концентрации модифицирующих реагентов

| Конверсия, % | | c(NH ₂ OH·HCl), M | | | |
|--------------|-----|------------------------------|--------------|--------------|--|
| | | 0,2 | 0,3 | 0,5 | |
| | 40 | 0 | 0 | 0 | |
| | 60 | 0 | 0 | 10 (мягкий) | |
| | 80 | 0 | 3 (мягкий) | 22 (мягкий) | |
| | 100 | 0 | 21 (мягкий) | 45 (хрупкий) | |
| | 120 | 0,5 | 40 (хрупкий) | _ | |

Таким образом, при варьировании концентраций реагентов установлено, что при увеличении времени реакции, а, следовательно, и степени конверсии, материал становился более хрупким. Поэтому наиболее оптимальным значением степени конверсии НМ (C_n) для изучения его сорбционных свойств по отношению к тяжелым металлам выбрана величина $C_n \sim 20$ %.

Реакцию между гидроксиламином и нитрильной группой полиакрилонитрила контролировали ИК-Фурье-спектроскопически (рисунок 2). На основании справочных величин волновых чисел и полученных ИК-спектров определены значения волновых чисел и соответствующие им функциональные группы: $-C\equiv N$, >C=O, >C=N-, >N-H, >N-O-.

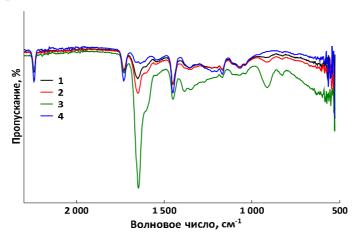


Рисунок 2 – ИК – спектры ПАН и ПАН-оксима. $c(\text{NH}_2\text{OH·HCl}) = 0,3 \text{ M}; c(\text{NH}_2\text{OH·HCl}) :$ $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 : 1$; Время модификации: I- 60 : 2- 80 : 3- 100 минут; 4- 663 модификации С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) определены диаметры волокон модицированного материала ПАН (рисунок 3).

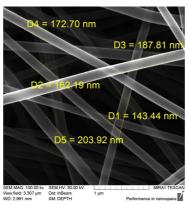


Рисунок 3 – Электронная микрофотография ПАН нановолокон после проведения реакции модификации (ПАН-оксим)

В результате установлено, что диаметры нановолокон после модификации незначительно увеличились по сравнению с диаметрами нановолокон исходного НМ, рисунок 1.

Исследование сорбционных свойств модифицированного нетканого материала амидоксима полиакрилонитрила

по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+}

После проведения модификации НМ основной задачей исследования явилось изучение сорбционных свойств модифицированного нетканого материала (ПАН-оксима) по отношению к ионам тяжелых металлов на примере Pb^{2+} и Cu^{2+} . Для этой цели определяли концентрации ионов металлов до и после сорбции на НМ методом спектрофотометрии с использованием градуировочных графиков A-c ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Определение концентрации ионов свинца осуществляли с аналитическим реагентом — ПАР, который образует с ионами свинца устойчивый хелатный комплекс при $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм.

Градуировочный график для определения ионов свинца представлен на рисунке 5.

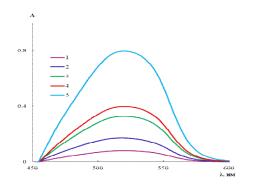


Рисунок 4 — Электронные спектры поглощения системы: $\Pi AP + Pb^{2+}$. Содержание Pb^{2+} : $I - 2 \cdot 10^{-6}$; $2 - 4 \cdot 10^{-6}$; $3 - 8 \cdot 10^{-6}$; $4 - 1 \cdot 10^{-5}$; $5 - 2 \cdot 10^{-5}$, M. $c(\Pi AP) = 8 \cdot 10^{-5}$ M

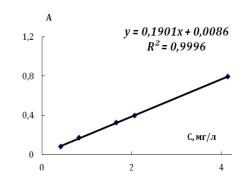


Рисунок 5 — Градуировочный график для ионов Pb^{2+}

Остаточные концентрации Pb^{2+} в растворе после сорбции рассчитывали по уравнению градуировочного графика. Аликвотную часть исследуемого раствора переносили в пробирку объемом 10 мл, далее добавляли раствор ПАР, ацетатно-аммиачный буфер (рH = 10) и доводили до общего объема (10 мл)

дистиллированной водой. Растворы фотометрировали при $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм относительно холостого раствора ПАР.

Определение концентрации ионов меди осуществляли методом дифференциальной фотометрии с аналитическим реагентом – «Тетра», который образует с ионами меди устойчивый хелатный комплекс при $\lambda_{\text{макс}} = 535$ нм.

Градуировочный график представлен на рисунке 7.

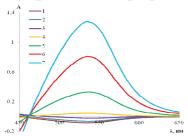


Рисунок 6 — Электронные спектры поглощения системы: «Тетра» + Cu^{2^+} . $c(\mathrm{Cu}^{2^+})$: $I = 1,56 \cdot 10^{-6}; 2 = 3,91 \cdot 10^{-6}; 3 = 7,81 \cdot 10^{-6}; 4 = 1,17 \cdot 10^{-5}; 5 = 1,56 \cdot 10^{-5}; 6 = 3,91 \cdot 10^{-5}; 7 = 7,81 \cdot 10^{-5}; 8 = 1,17 \cdot 10^{-4}, M.$ $c(\mathrm{«Tetpa»}) = 1,4 \cdot 10^{-3} \mathrm{M}$

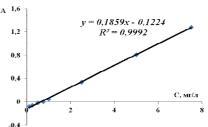


Рисунок 7 — Градуировочный график для ионов Cu^{2+}

Для оценки остаточной концентрации ионов Cu^{2^+} после сорбции, аликвотную часть исследуемого раствора, переносили в центрифужную пробирку объемом 10 мл, добавляли реактив «Тетра» и доводили до общего объема (10 мл) дистиллированной водой. Растворы фотометрировали при $\lambda_{\mathrm{макс}} = 535$ нм относительно выбранного раствора сравнения $c(\mathrm{Cu}^{2^+}) = 1,17 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{M}$.

С помощью электронной микрофотографии было показано изменение диаметра нановолокон после сорбции (рисунок 8).

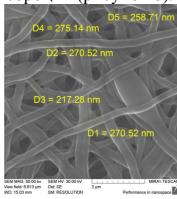


Рисунок 8 — Электронная микрофотография ПАН-оксим нановолокон после проведения реакций модификации и сорбции

Наблюдалось изменение формы волокон и увеличение их размеров по сравнению с исходным и модифицированным материалами (рисунок 1, рисунок 3), что обусловлено хемосорбцией ионов Pb²⁺ за счет реакции комплексообразования иона с функциональными группами ПАН-оксима.

Изучение кинетики сорбции

Одной из основных задач исследования сорбционного процесса на ПАНоксиме явилось изучение его кинетики. Для этого образцы ПАН-оксима заливали растворами солей Pb^{2+} и Cu^{2+} с концентрацией 20 мг/л.

Через установленные промежутки времени отбирали аликвоты и фотометрически определяли концентрации в остаточных растворах. Далее рассчитывали значения сорбционной емкости и по полученным результатам строилась зависимость сорбционной ёмкости Q, мг/г от времени T, ч:

$$Q = \frac{(C_{o} - C_{i})V}{m}, \,_{M\Gamma/\Gamma},$$

где c_0 — исходная концентрация ионов металла (мг/л); c_i — конечная концентрация ионов металла (мг/л); V — объем раствора (л); m — количество используемого сорбента (г).

В результате, кинетические кривые сорбции (рисунок 9) показали, что равновесное значение сорбции достигается для ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} в течение 8 часов. При этом из рисунка 9 видно, что в начальный этап времени скорость сорбции достаточно высока, но при достижении области равновесия снижается.

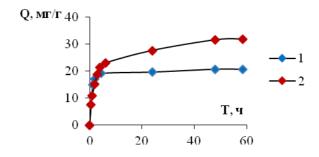


Рисунок 9 — Кинетические кривые сорбции исследуемых ионов металлов:

$$1 - Pb^{2+}$$
; $2 - Cu^{2+}$. $c(Cu^{2+}, Pb^{2+}) = 20$ мг/л

Построение изотерм сорбции при различных рН

Образцы исследуемого материала (ПАН-оксим) помещали в растворы солей Pb^{2+} и Cu^{2+} с фиксированными значениями pH = 5 - 7 и выдерживали в них при комнатной температуре в течение 24 ч. Кислотность среды создавали с помощью ацетатно—аммиачных буферных растворов с pH = 5, 6 и 7.

На основании спектрофотометрических и расчетных данных построены изотермы сорбции (рисунок 10, рисунок 11), отражающие зависимость сорбционной ёмкости (мг/г) от концентрации ионов металлов (мг/л).

При более высоких концентрациях Pb^{2+} и Cu^{2+} в растворе изотермы постепенно выходят на насыщение (плато). В результате установлено, что зависимости имеют вид изотермы Лэнгмюра.

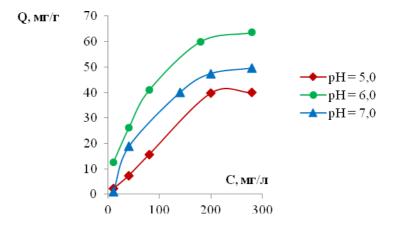


Рисунок 10 — Сравнительная характеристика сорбционной способности нетканого материала ПАН-оксим по отношению к Pb²⁺ в различных средах

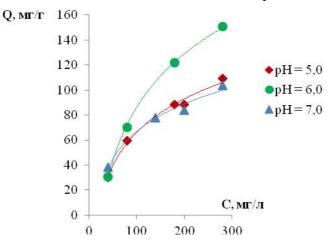


Рисунок 11 — Сравнительная характеристика сорбционной способности нетканого материала ПАН-оксим по отношению к Cu^{2+} в различных средах

Величина рН оказывает значительное влияние на свойства веществ и механизмы протекания процессов, поэтому одна из задач настоящей работы заключалась в исследовании сорбционных свойств модифицированного нетканого материала по отношению к ионам металлов Pb^{2+} и Cu^{2+} в зависимости от pH.

Исходя из диаграмм распределения кислотно—основных форм гидроокисей свинца и меди, представленных на рисунках 12 и 13, для ионов свинца при рH = 5 наиболее характерно существование в виде Pb^{2+} , при рH = 6 возможно существование двух форм $(Pb^{2+}u\ Pb(OH)^+)$ из которых превалирует Pb^{2+} , при рH = 7 наиболее вероятна форма $Pb(OH)^+$.

Для меди в среде с pH = 5 возможно существование в виде $[Cu(H_2O)_4]^{2^+}$, а при pH = 6 возможны две формы $[Cu(H_2O)_4]^{2^+}$, $[Cu(H_2O)_3(OH^-]^+$ с преобладанием первой, в случае с pH = 7 возможно нахождение всех трех форм $[Cu(H_2O)_4]^{2^+}$, $[Cu(H_2O)_3(OH)^-]^+$, $[Cu(H_2O)_2(OH^-)_2]$, но наиболее вероятна $[Cu(H_2O)_3(OH)^-]^+$. Поэтому предполагалось, что при pH = 5 и 6 сорбционная емкость материала по отношению к ионам Pb $^{2^+}$ и Cu $^{2^+}$ будет выше, чем при pH = 7 в связи с представленными формами существования ионов в данных средах.

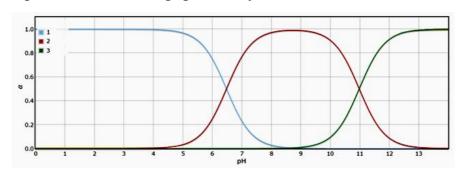


Рисунок 12 — Диаграмма распределения кислотно-основных форм гидроокиси свинца: $1 - Pb^{2+}$; $2 - Pb(OH)^+$; $3 - Pb(OH)_2$

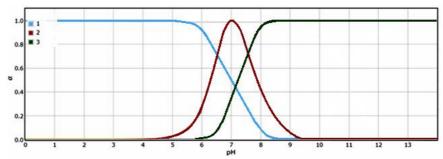


Рисунок 13 — Диаграмма распределения кислотно-основных форм меди: $1 - [Cu(H_2O)_4]^{2+}; 2 - [Cu(H_2O)_3(OH)^-]^+; 3 - [Cu(H_2O)_2(OH^-)_2]$

В результате эксперимента была получена следующая зависимость. При pH = 6 наблюдалась наибольшая величина сорбционной емкости модифицированным материалом ПАН-оксим, чем из растворов с pH = 5 и 7 (рисунок 18, 19) как для Pb^{2+} , так и для Cu^{2+} .

При значении pH = 6 металл в растворе преобладает в форме Pb^{2+} , а при pH = 7 большая часть ионов Pb^{2+} связывается в положительно заряженный комплекс $Pb(OH)^+$, вследствие чего осложняется процесс сорбции металла. Низкие показатели сорбционной емкости металла при pH = 5 объясняются увеличением кислотности среды, а следовательно возникновением конкурирующего действия между ионами Pb^{2+} и H^+ .

В случае сорбции меди на ПАН-оксим наблюдалась похожая закономерность при варьировании значений рН.

Изучение десорбции ионов Pb²⁺ и Cu²

Экспериментально осуществлена десорбция ионов металлов с ПАН-оксима, для оценки перспективы многоразового его применения в качестве сорбента тяжелых металлов.

Для этого нетканые материалы ПАН-оксима с известным количеством сорбированных ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} помещали в раствор азотной кислоты и перемешивали. Концентрацию HNO_3 варьировали от 0,01 M до 1 M.

Затем отбирали аликвоты исследуемых растворов (HNO₃ + Pb²⁺; HNO₃ + Cu²⁺), которые предварительно нейтрализовали до pH \sim 7 (по индикаторной бумаге). Приготовленные таким образом растворы фотометрировали после добавления соответствующих реактивов, как было описано выше, и по построенным ранее градуировочным графикам (рисунок 5, рисунок 7) находили концентрации перешедших в раствор ионов Pb²⁺ и Cu²⁺.

Степень десорбции (D, %) определяли согласно:

где $c_{\rm g}$ — концентрация десорбированного металла, мг/л; $c_{\rm c}$ — концентрация металла сорбированного на материал, мг/л.

В результате установлено, что десорбция напрямую зависит от концентрации десорбирующего реагента HNO₃ (рисунок 14).

Таким образом, в результате эксперимента установлено, что HNO_3 с концентрацией 1 М более эффективна в процессе десорбции, так как позволяет за короткое время выделить сорбированные металлы и восстановить сорбционные свойства нетканого материала.

Исходя из этого, НМ ПАН-оксим обладают высоким потенциалом применения в качестве фильтров многоразового использования для очистки (доочистки) различных вод, а также в качестве сорбента для твердофазной экстракции тяжелых металлов.

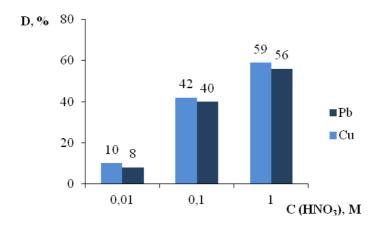


Рисунок 14 — Диаграмма зависимости степени десорбции от концентрации десорбирующего агента

Заключение

- 1. В ходе работы с помощью бескапиллярного метода электроформования получен высокоэффективный сорбент нетканый материал на основе полиакрилонитрила, ковалентно-модифицированный гидроксиламином в присутствии безводного карбоната натрия.
- 2. ИК-спектроскопически исследовано влияние концентрации гидроксиламина $(0,2-0,5\ \mathrm{M})$ и времени модификации $(0-120\ \mathrm{мин})$ на степень конверсии нитрильных групп полиакрилонитрила в амидоксимные и механические свойства нановолокна. Оптимальная степень конверсии (C_n) для получения эластичного нетканого материала составила $\sim 20\ \%$.
- 3. Исследованы сорбционные свойства нетканого материала на основе ковалентно-модифицированного полиакрилонитрила (ПАН-оксима) по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} при различных рН. Показано, что концентрирование тяжелых металлов ПАН-оксимом является хемосорбцией (комплексообразование с функциональными амидоксимными группами), что подтверждается полученными изотермами сорбции, которые имеют классический Лэнгмюровский вид. Сорбционная емкость ПАН-оксима для Pb^{2+} и Cu^{2+} составила (62 ± 2) и (151 ± 3) мг/г соответственно.
- 4. Изучена десорбция ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} с ПАН-оксима при варьировании концентрации десорбирующего агента HNO_3 . Установлена оптимальная концентрация HNO_3 1 M, позволяющая за минимальный промежуток времени десорбировать из матрицы HM и восстанавливать его сорбционные свойства. В связи с этим показано, что нетканые материалы Π AH-оксим обладают высоким потенциалом их применения в качестве фильтров многоразового использования для очистки (доочистки) различных вод, а также для твердофазной экстракции тяжелых металлов из водных сред.