

«Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті» КеАҚ

ӘОЖ: 546.63 (043)

Қолжазба құқығында

МАЛИМБАЕВА ЗАМИРА БАҚЫТЖАНКЫЗЫ

**Гидрометаллургияда празеодимді және неодимді алу
технологиясының тәжірибелік негізі**

8D05301 - Химия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
х.ғ.д., проф. Жұмаділов Т.Қ.
х.ғ.к., қауымд. проф. м.а.
Сапарбекова И.С.
х.ғ.д., проф.

Суберляг О.В.

(Украина)

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2025

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	5
КІРІСПЕ	6
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	10
1.1 Празеодим және неодим металдары туралы мәліметтер	10
1.2 Сирек жер металдарын өндіру әдістері	15
1.3 Ионалмастырғыш шайырлар	16
1.4 Интерполимерлік жүйелер	21
1.5 Молекулалық таңбалы полимерлер	22
1.5.1 Молекулалық импринтинг әдісі	22
1.5.2 Молекулалық таңбалы полимерлерді қолдану аясы	24
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	26
2.1 Бастапқы материалдардың, ерітінділердің және реагенттердің сипаттамасы	26
2.2 Псевдоматрица және МТП синтезі	27
2.2.1 Псевдоматрица және МТП синтезіне мономерлер даярлау	27
2.2.2 Синтезделген псевдоматрица мен МТП-ны тазалау	28
2.2.3 Синтезделген псевдоматрица мен МТП-ның сорбциясын тексеру	28
2.3 Құрылғылар мен жабдықтар және зерттеулердің жүргізілуі	29
2.4 Алынған мәліметтерді статистикалық өңдеу	33
3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ	34
3.1 Ерітіндіде иониттер мен гидрогельдердің қатысында жүретін процестер	34
3.1.1 Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері	34
3.1.2 КУ-2-8-AB-17-8 интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері	38
3.1.3 ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері	40
3.1.4 ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері	42
3.2 Неодим иондарын сұрыпты бөлу	44
3.2.1 Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимер жүйесінің көмегімен неодим иондарын бөлу	44
3.2.2 ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесімен неодим иондарын бөлу	57
3.2.3 ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесімен неодим иондарын бөлу	58
3.3 Гидрогельдер мен иониттер матрицасынан неодим иондарының десорбциясы	62
3.3.1 Неодим иондарының этил спиртімен десорбциясының ерекшеліктері	62
3.3.2 Неодим иондарының азот қышқылымен десорбциясының ерекшеліктері	65

3.4	Празеодим иондарын сұрыпты бөлу	66
3.4.1	ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесімен празеодим иондарын бөлу	66
3.4.2	ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесімен празеодим иондарын бөлу	69
3.5	Гидрогельдер матрицасынан празеодим иондарының десорбциясы	72
3.5.1	Празеодим иондарының этил спиртiмен десорбциясының ерекшелiктерi	72
3.5.2	Празеодим иондарының азот қышқылымен десорбциясының ерекшелiктерi	73
3.6	Өнеркәсіптік иониттер мен гидрогельдер негізінде аралас ерітінділерден неодим және празеодим иондарын бөлу	75
3.6.1	Әртүрлі қасиеттерге ие ионалмастырғыштар негізінде құрылған интерполимерлік жүйелермен аралас ерітінділерден неодим және празеодим иондарын бөлу ерекшеліктері	75
3.6.2	КУ-2-8(Na^+) және АВ-17-8(Cl^-) өнеркәсіптік иониттерінің негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен неодим және празеодим иондарын сұрыпты бөлудің ерекшеліктері	79
3.7	Псевдоматрица синтезінің дәстүрлі сызықтық полимерлер алудан ерекшеліктері	92
3.7.1	Торлаушы агенттің әртүрлі мөлшерінде синтезделген псевдоматрицалардың ерекшеліктері	92
3.8	Неодим иондарын сіңіруге бағытталған молекулалық таңбалы полимерлер синтезі	95
3.8.1	Синтезделген МТП-ның неодим иондарын сіңіру қабілеті	95
3.8.2	Синтезделген МТП-ның сирек жер металдардың иондарын сіңіру қабілеті	97
	ҚОРЫТЫНДЫ	99
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	101

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Бұл диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сәйкес сілтемелер пайдаланылған:

МемСТ 7.1-84 Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Құжаттың библиографиялық сипаттамасы. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері

МемСТ8.417 – 81 Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі.Физикалық шама бірліктері

МемСТ 7.1-84 Дереккөздерге сілтеме жасау

МемСТ 4517-87. Реактивтер. Талдау кезінде қолданылатын қосалқы реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері

МемСТ 23932-90 Е. Зертханалық шыны ыдыс және жабдық

МемСТ 25336-82. Зертханалық шыны ыдыстар мен жабдықтар. Түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері

МемСТ 24104-2001 Зертханалық таразы. Жалпы техникалық талаптар

МемСТ 7584-77. Зертханалық сүзгі қағазы

МемСТ 6709-72 Дистилденген су

МемСТ 12.1.008-76 Еңбек қауіпсіздігі стандарттарының жүйесі.

Биологиялық қауіпсіздік. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

4ВП – 4-винилпиридин

AB-17-8 – күшті негіздік анионит

ИҚ спектроскопия – инфрақызыл спектроскопия

ИСЭ – ион - селективті электродтар

ИП – интерполимерлі жүйе

K_i – ісіну коэффициенті

KУ-2-8 – әмбебап күшті қышқылдық катионит

МАҚ – метакрил қышқылы

МАТ 1 – диэтиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген

псевдоматрица

МАТ 2 – моноэтиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген

псевдоматрица

МИТ – молекулалық импринтинг технологиялары

МТП – молекулалық таңбалы полимер

ПАҚ – полиакрил қышқылы

ПМАҚ – полиметакрил қышқылы

П4ВП – поли-4-винилпиридин

pH – ерітінділер көрсеткіші

C – концентрация (моль/л)

C_0 – бастапқы концентрация (моль/л)

СЖМ – сирек жер металдары

ЭГДМА – этиленгликольдиметакрилат

λ – толқын ұзындығы, нм

ν – жиілік, см^{-1}

τ – уақыт, минут және сағат

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс неодим және празеодим иондарына жоғары селективті интерполимерлі жүйелерді құруға, гидрогельдер мен иониттердің өзара активтену жағдайларын, неодим және празеодим иондарының сорбциясын, полимерлі гидрогель мен иониттер матрицасынан сорбцияланған иондардың десорбциясын зерттеуге, сонымен қатар, аралас ерітінділерден сирек жер металдардың иондарын сұрыпты бөлудің оңтайлы шарттарын зерттеуге бағытталған.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Сирек жер металдар (СЖМ) әлемдік экономикадағы жетекші салалардың сұранысына ие шикізаттың аса маңызды түрлеріне жатады, ол "жасыл" энергетикаға көшу, цифрлық технологияларды, қорғаныс, аэроғарыш, медицина бағыттары мен жоғары технологиялы өзге де бағыттарды дамытуда маңызы зор. Бүгінгі күні әлемде СЖМ-ның дәлелденген қоры шамамен 132 млн тоннаны құрайды. Шамамен 90 % СЖМ Қытайда, АҚШ-та және Аустралияда өндіріледі. Салыстырмалы түрде алғанда Вьетнам, Бразилия, Ресей мен Үндістанда да ірі ресурстар бар.

Статистика мәліметтеріне сүйенсек соңғы жылдары СЖМ әлемдік өндірісі 300 мың тоннаны (шамамен 9,4 млрд АҚШ доллары) құрады. Бұл ретте әлемнің кейбір елдері, оның ішінде АҚШ, іс жүзінде ішкі қайта өңдеу қуаттары болмағандықтан, өз шикізатының 90 %-дан астамын одан әрі қайта өңдеу үшін Қытайға жібереді. СЖМ-ды әлемдік тұтыну динамикасына жүргізілген талдауда 2028 жылға қарай СЖМ-ға жаһандық сұраныс көлемі 7,8-8% орташа жылдық өсу қарқынымен 420 мың тоннаға жетуі мүмкін екенін көрсетіп отыр, бұл шамамен 13,1 млрд АҚШ долларын құрайды. Келесі онжылдықтарда СЖМ-ға сұраныс қарыштап өсетін болады, себебі энергетикалық технологиялар нарығы он есеге жуық өседі деген болжам бар.

Президент Қасым-Жомарт Тоқаев Қазақстанның сирек жер металдарын "Жаңа мұнайға» теңеп, оларды өндіру мен өңдеуге аса қатты мән беріп отыр. Бүгінгі күні Қазақстанда 124-ке жуық сирек металдар және сирек жер металдар кен орындары анықталды. Қазақстан кен орындарының басым бөлігіндегі кен кешенді болып келеді. Алайда отандық кәсіпорындардың көпшілігінің технологиялары негізгі компоненттерді алуға бағытталған. Бұл ретте СЖМ-ның көптеген түрлері үйінділерге түседі, олардың көлемі үнемі өсу үстінде және пайдаланылмайды. Қазіргі уақытта өнеркәсіптік ерітінділерден металл иондарын селективті бөлудің және алудың жаңа технологияларын жасауға арналған түбегейлі жаңа идеялар жоқ. Жүргізілген зерттеулердің ғылыми жаңалығы әлемдік практикада алғаш рет неодим мен празеодим иондарын сұрыпты бөлу және алу үшін неғұрлым жоғары сорбциялық қасиеттерге ие және неодим, празеодим иондарына қатысты сұрыптылығы бар өнеркәсіптік иониттер мен гидрогельдердің негізінде жаңа полимерлік жүйелер құру болжанатындығында болып отыр.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты

Неодим және празеодим иондарына сұрыпты интерполимерлі жүйелер құру; аталған сирек жер металдары иондарының әрқайсысының оңтайлы сорбциялану шарттарын анықтау.

Осы мақсатқа жету үшін келесі **міндеттер** жүктелді:

– Өнеркәсіптік иониттер мен гидрогельдердің (ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП, КУ-2-8, АВ-17-8, Amberlite IR-120) электрохимиялық сипаттамаларын зерттеу; аталған иониттер мен гидрогельдер негізінде ПАҚ-П4ВП, ПМАҚ-П4ВП, КУ-2-8-АВ-17-8, Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлі жүйелерін құру;

– Құрылған ПАҚ-П4ВП, ПМАҚ-П4ВП, КУ-2-8-АВ-17-8, Amberlite IR120-АВ-17-8, Lewatit CNP-АВ-17-8 интерполимерлі жүйелердің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктерін зерттеу;

– Жеке полимерлі иониттер мен гидрогельдер негізінде құрылған интерполимерлі жүйелердің неодим және празеодим иондарына қатысты сорбциясының оңтайлы шарттарын анықтау;

– Жеке полимерлі гидрогельдер мен иониттерден құрылған интерполимерлі жүйелердің аталған металл иондарына қатысты полимерлі тізбекті байланыстыру дәрежесін және тиімді динамикалық сыйымдылығын зерттеу;

– Аралас ерітінділерден интерполимерлі жүйелермен аталған металдар иондарын бөлудің оңтайлы шарттарын анықтау;

– Жеке полимерлі гидрогельдер мен иониттерге металл иондарының таралу және бөлу коэффициенттерін зерттеу.

Зерттеу нысандары: ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП гидрогельдері, КУ-2-8, АВ-17-8, Amberlite IR-120 иониттері, неодим (III) нитраты ерітінділері, празеодим (III) нитраты ерітінділері, неодим (III) сульфаты ерітінділері.

Зерттеу пәні: сирек тігілетін полимерлі гидрогельдер полиакрил қышқылы, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин және иониттер КУ-2-8, АВ-17-8, Amberlite IR-120, Lewatit CNP LF, интерполимерлі жүйелер, сорбция, десорбция.

Зерттеу жұмысының теориялық және практикалық маңызы

Диссертациялық жұмыс полимерлі гидрогельдер мен иониттер негізінде құрылған интерполимерлі жүйелердің көмегімен өнеркәсіптік қалдық ерітінділерден неодим және празеодим иондарын бөлу мүмкіндігін арттырады. Жұмысты орындау нәтижесінде неодим және празеодим иондарына қатысты жоғары сұрыпты интерполимерлік жүйелер құрылды. Полиакрил қышқылы, полиметакрил қышқылы, поли-4-винилпиридин, Amberlite IR-120, КУ-2-8, АВ-17-8, Lewatit CNP LF гидрогельдері мен иониттер негізінде жасалған интерполимерлі жүйелер неодим және празеодим иондарын өнеркәсіптік ерітінділерден металл иондарын бөлу технологиясында қолдану үшін ұсынылуы мүмкін.

Зерттеу нысандары: неодим (Nd^{3+}) және празеодим (Pr^{3+}) тұздары, интерполимерлі жүйелер, өндірістік иониттер КУ-2-8, АВ-17-8, Amberlite IR120, полимерлі гидрогельдер ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП.

Ғылыми жаңалығы

Атқарылған жұмыстардың нәтижесінде алғаш рет неодим және празеодим иондарына жоғары сұрыпты интерполимерлі жүйелер құрылды. Псевдоматрицалар мен молекулалық таңбалы полимерлер синтезделді. Алынған псевдоматрицалар мен молекулалық таңбалы полимерлердің сорбциялық қасиеттері неодим тұздарының ерітінділерінде зерттелді.

Автордың жеке үлесі әдеби зерттеулерді талдау, диссертациялық жұмыстың эксперименттік бөлігін орындау, сонымен қатар алынған эксперименттік мәліметтер мен қорытындыларды жалпылау және түсіндірумен тұжырымдалады.

Диссертация тақырыбының ғылымның басым бағыттарымен байланысы

Диссертациялық жұмыс «Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, полимерлер синтезі және физикахимиясы зертханасында «Гидрометаллургияның өнеркәсіптік ерітінділерінен сирек жер металдар иондарын топтап бөліп алу технологиясын жасау» (AP05131451, 2018 – 2020ж.ж.) және «Функционалды полимерлер мен молекулалық импринтингтің қашықтықтан өзара әрекеттесу әсеріне негізделген сирек кездесетін металдар иондарын алудың түбегейлі жаңа әдістерін жасау» (AP08856668, 2020-2022ж.ж.) мемлекеттік гранттық қаржыландыру бағдарламалары аясында орындалды.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар

- Жеке гидрогельдер (ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП) мен иониттердің (КУ-2-8, AmberliteIR120, АВ-17-8) сулы ортада электрохимиялық және конформациялық өзгерістері зерттелді. ИП жүйелердің өзара активтену барысында құрамындағы ион алмастырғыштардың функционалды топтарының модификациялану дәрежесі потенциометрлік титрлеу әдісімен анықталды: Amberlite IR120 ионитінің модификациялану дәрежесі 20%, ал АВ-17-8 ионитінің модификациялану дәрежесі 60%-ды құрады.

- Қышқылдық және негіздік қасиетті иониттердің белгілі бір қатынасында бастапқы иониттермен салыстырғанда металл иондарының сорбциясының айтарлықтай жоғарылауы байқалды. Празеодим иондарына қатысты қарқынды сорбция ПАҚ : П4ВП=3:3 қатынаста өзара әрекеттесудің 48 сағатынан кейін празеодимнің бастапқы концентрациясы 6,4 мг/л-ге дейін, ал ПАҚ үшін 35,2 мг/л-ге дейін және П4ВП үшін 46,8 мг/л-ге дейін төмендейді. Неодим иондарына қатысты қарқынды сорбция Amberlite IR120-AB-17-8=5:1 қатынаста өзара әрекеттесудің 48 сағатынан кейін байқалады, неодимнің бастапқы концентрациясы 57,68 мг/л-ге дейін, ал Amberlite IR120 үшін 61,59 мг/л-ге дейін және АВ-17-8 үшін 77,98 мг/л-ге дейін төмендейді.

- Интерполимерлік жүйелердегі неодим және празеодим иондарына қатысты полимерлік тізбекті байланыстырудың жиынтық дәрежесі гидрогель мен иониттердің мынадай ара қатынасы кезінде ең жоғары мәнге ие болатыны анықталды: неодим ионы үшін Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимерлі жүйесі үшін 5:1 қатынасында ИП жұп үшін 3,23%, жеке катионит үшін 2,89%, жеке анионит үшін 1,80%, ал празеодим ионы үшін ПАҚ-П4ВП интергелді жүйесі

үшін 3:3 қатынасында ИП жұп үшін 3,5%, жеке катионит үшін 1,75%, жеке анионит үшін 1,45% құрады.

- Өртүрлі қасиеттерге ие гидрогельдер мен ионалмастырғыштар негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен Pr (III) иондарынан Nd (III) иондарын оңтайлы бөліп алу әдісі анықталды. ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінде барлық қатынасында празеодим иондарының таралу коэффициенті неодиммен салыстырғанда жоғары болатыны дәлелденді. ИП 5:1 молярлық қатынасында $K_d(\text{Pr})=7,26$ мл/мг, $K_d(\text{Nd}) = 2,87$ мл/мг. Масималды бөлу коэффициенті $\beta_{\text{Sc/Lu}}=4,269$

- Этиленгликольдиметакрилат және диэтиленгликольдиметакрилат негізінде синтезделген псевдоматрица және молекулық таңбалы полимерлердің неодим ионына қатысты сорбциялық қасиеттерін анықтау және сирек жер металдардың иондарын сіңіру қабілетін анықтау нәтижелері.

Алынған нәтижелер рН-метрия, кондуктометрия, ИҚ спектроскопия, термогравиметрия, SEM-EDS, атом-эмиссионды спектральді әдіс көрсеткіштерімен дәлелденді.

Жұмыстың талқылануы мен жариялануы. Диссертациялық зерттеу жұмысының негізгі нәтижелері 12 басылымда жарық көрді, оның ішінде: Web of Science және Scopus мәліметтер базасына енгізілген халықаралық ғылыми журналдарда 2 мақала (Chemistry and Chemical Technology, процентиль 33 және Polymers, процентиль 76), ҚР ҒЖБМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдарда 5 мақала, халықаралық ғылыми конференцияларда 5 баяндама тезистері жарияланды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертация үш бөлімнен, қорытындыдан, 150 түпнұсқасынан тұратын ғылыми-техникалық әдебиеттер тізімінен құралған. Жұмыс 111 беттен, 59 суреттен және 18 кестеден тұрады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Празеодим және неодим металдары туралы мәліметтер

Заманауи технологиялардың қарыштап дамуы медицина, машина өндірісі, информатика, телекоммуникациялар, қоршаған орта және өмір туралы ғылымдардан бастап өмірдің көптеген аспектілеріне әсер етті. Сирек жер металдары (СЖМ) мұнда маңызды рөл атқарады, өйткені олар әртүрлі ерекше физикалық-химиялық, каталитикалық, электрлік, магниттік және оптикалық қасиеттерге ие болуы себебінен интеллектуалды және жасыл технологиялардан бастап өнеркәсіптік шикізатқа дейін әртүрлі салаларда маңызды рөл атқарады [1]. СЖМ 17 элементтен тұрады, оның ішінде La-нан Lu-ге дейін 15 лантанид, одан кейін Sc және Y орналасқан. Сонымен қатар, лантанидтерді жеңіл сирек жер металдарына (La-нан Eu-ге дейінгі) және ауыр сирек жер металдарына (Gd-ден Lu-ге дейін) жіктеуге болады [2, 3].

Кейбір сирек жер металдары өте сирек таралмаған және акцессорлы минералдар түрінде граниттерде, пегматиттерде, гнейстерде және метаморфтық, магмалық жыныстарда көп кездеседі. Химиялық элементтердің периодтық жүйесінің бірде бір тобы сирек жер металдар тобы тәрізді ұқсас қасиеттер көрсетпейді. Көбінесе, олардың барлығы үш валентті катиондар түзеді, дегенмен, екі және төрт валентті тотығу дәрежелерін көрсететін қосылыстары да белгілі. Үш валентті иондардың тиімді иондық радиусы La^{3+} -тен ($0,031\text{\AA}$) Lu^{3+} -ке ($0,861\text{\AA}$) дейін біртіндеп төмендейді [4]. Олардың химиялық және кейбір физикалық қасиеттерінің ұқсастығы атомдарының сыртқы электронды деңгейлерінің бірдей құрылымымен түсіндіріледі. Барлығы күмістей ақ түсті, тотығу дәрежелері +3-ке тең [5]. Сирек жер металдар табиғатта элементар металдар ретінде емес, тек минералдардың химиялық құрамының бір бөлігі ретінде ғана кездеседі. Осы себепті сирек жер металдарын алу кешенді тәсіл арқылы жүзеге асырылуы қажет. Құрамында СЖМ бар минералдардың көптігіне қарамастан (200-ден астам) оларды өндіруге бастнезит, ксенотим және монацит минералдары ғана қолайлы. Бастнезит кендерінің құрамы негізінен сирек жер элементтері қатарының басына жақын орналасқан La, Ce, Pr және Nd-нен тұрады. Олар шамамен 30% La, 50% Ce, 4% Pr және 15% Nd болады, қалған элементтерге 1% тиесілі. Монациттердің құрамы ұқсас, бірақ құрамында Gd-ден Lu дейін азырақ, ал La және Ce көбірек кездеседі. Ксенотим кендерінде 60%-ға дейін иттрий бар, ал қалғандары негізінен Gd-дан Lu-ға дейінгі қатардың жартысында салыстырмалы түрде аз мөлшерде шоғырланған [6].

Соңғы онжылдықта сирек жер металдары еленбейтін шикізат көздерінен өте маңызды тауарлардың біріне айналды. Үнемі өсіп келе жатқан сұраныс барлық континенттердегі ресурстарды барлауға алып келді. Дегенменде, СЖМ саласын реттейтін арнайы шарттардың болуын, мұндай ресурстарды әлеуетті пайдалану туралы идеяларды, мұқият бағалауды талап етеді. Қоршаған ортаға әсер етумен және белгісіз инвестициялармен байланысты өткен қателіктер сирек кездесетін металдарды өндіру және байыту саласының еркін нарықтағы дамушы сала ретінде қалыптасуына кедергі келтірді [7].

Сирек жер металдар табиғатта қосылыс түрінде кездеседі. Жер қыртысында берік оксидтер, галогенді қосылыстар, сульфидтер түзеді. Сирек жер элементтері (металдар, қорытпалар және химиялық қосылыстар түрінде) техниканың әртүрлі салаларында қолданысқа ие: кара металлургия, шыны және керамика өндірісі, атом, электр жарығы, теледидар және лазер технологиялары, химия өнеркәсібі, медицина және ауыл шаруашылығында қолданылады. Лантаноидтардың, олардың қорытпалары мен қосылыстарының қасиеттері зерттеле келе, олардың қолдану аясы әлі де кеңейіп келеді. Сирек жер металдары көбінесе қосылыстар мен қорытпалар түрінде қолданылады. Сирек кездесетін жер қорытпасы - бұл металл. Бұл қорытпаның негізгі компоненттері церий, неодим және лантан болып табылады. Сирек кездесетін металдар алынатын шикізат құрамына және қорытпаның тағайындалуына байланысты құрамы айтарлықтай өзгеруі мүмкін.

Әлем ғалымдары [8,9] фотоэлектромагнетизмде, соның ішінде сәулелену көздерінде, лазерлік ортада, сцинтилляциялық кристалдарды және магниттік материалдарды қоса алғанда қолдану аясының кеңдігіне байланысты СЖМ-ын маңызды ресурстар ретінде қарастырады. Қолданбалар металлургия, мұнай, ауыл шаруашылығы, тоқыма және электроника өнеркәсібінде де СЖМ-ы кездеседі [10,11]. Алайда бұл металдарға сұраныстың артуы олардың қалпына келмейтіндер деп аталатын бастапқы ресурстарының күрт азаюына әкелді. АҚШ-тың геологиялық қызметі [12] және Лю мен Чэнь [8,р. 119] әлемдегі бастапқы және қайталама СЖМ қорлары шамамен 132 миллион тоннаны құрайтынын болжап отыр, ал Қытай кем дегенде 70% көрсеткішпен көш бастап тұр. Өсіп келе жатқан жаһандық сұранысты және қоршаған ортаны қорғау ережелерін қанағаттандыру үшін баламалы көздерден СЖМ-ын тиімді қайта өңдеу шараларын әзірлеу өте маңызды [13-17].

Өнеркәсібі дамыған және дамушы елдердің көпшілігінде электронды және электр жабдықтарының қалдықтарын кәдеге жарату, шұғыл назар аударуды қажет ететін жоғары басымдықтағы салаға айналды. Бір жағынан бұл кен орындарының құрамында СЖМ сияқты құнды ресурстар болса, екінші жағынан өлімге әкелетін құрамымен қоршаған ортаға зиянды.

Бастапқы және қайталама көздерден СЖМ-ын алу және қайта өңдеу зерттеулер мен әзірлемелер негізінде бүкіл әлем назарын аударды. Гидрометаллургия саласы СЖМ-ын алудың негізгі әдісі ретінде пайдаланылады [18] және әдетте осы процесс үш кезеңнен тұрады: металдарды қатты минералдардан/рудалардан сулы фазаға өткізу (сілтісіздендіру), СЖМ иондарын қажетсіз сулы ластаушы заттардан бөлу үшін еріткішпен экстракциялау және металдарды сулы фазадан (таза) қатты қосылыстар түрінде алу [19,20]. Басқа әдістер, соның ішінде фракциялық тұндыру және ион алмасуы бағалы СЖМ-ын алу үшін де қолданылады [21-25]. Бұл әдістерді таңдау әртүрлі себептерге байланысты, мысалы, химиялық заттар мен жабдықтардың қолжетімділігі, олардың құны, бөлу және тазарту тиімділігі, энергия шығыны, өндірілетін жанама өнімдердің түрлері және олардың ауқымдылығы [26]. Жоғарыда аталған әдістердің ішінде ион алмасу ерекше тиімді және перспективалы болып көрінеді. Оның көптеген артықшылықтары бар: пайдалану оңай, қымбат емес,

айтарлықтай инвестицияны қажет етпейді, жоғары бөлу қабілетін қамтамасыз етеді және зиянды заттардың (газ тәрізді, органикалық) шығарындылары аз [27].

Қалдық шахталық сулардағы СЖМ концентрациясы табиғи суларға қарағанда 5 есеге дейін жоғары болуы мүмкін, бұл оларды бөліп алуға мүмкіндік туғызады. Ион алмасу суды тазартуда, тау-кен өнеркәсібінде және ауыл шаруашылығында ерекше ластаушы заттарды жоюдың ең көп қолданылатын әдістерінің бірі болып табылады. Иониттер көмегімен СЖМ-ын қалпына келтіру үшін, дұрыс функционалдық топты таңдау өте маңызды, әсіресе жеке немесе жеңіл және ауыр болып топтастырылған бөліктерге бөлу қажет болса [28].

Неодим - бұл химиялық элемент, орташа реактивті, алтын реңктері бар күміс-ақ түсті сирек кездесетін металл. Лантаноидтар тобына жатады. Атомдық нөмірі 60, оның қасиеттері празеодимдікіне өте ұқсас, сондықтан екеуін ұзақ уақыт бөлу мүмкін болмады. Ауамен әсер еткенде металдың беті тотығып, бетінде сарғыш қабат қалады, ол қабыршақтанады. Элементтің металдық формасы алтыбұрышты құрылымға ие, үлес салмағы $7,004 \text{ г/см}^3$. Сонымен қатар, неодимнің 863°C температура шамасында түзілетін көлемді центрлеген текше құрылымына ие аллотропиялық түр өзгерісі бар. Неодимнің табиғи изотоптары ^{142}Nd (27%), ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd және екі радиоизотобы ^{144}Nd және ^{150}Nd бар. Элементте барлығы 24 басқа да синтетикалық радиоизотоптар бар, олардың ең тұрақтысы ^{144}Nd (α ыдырауы және жартылай ыдырау периоды $2,29 \times 10^{15}$ жыл) және ^{150}Nd (қос β ыдырау және $t_{1/2}$ шамамен 7×10^{18} жыл) [29]. Неодимді 1885 жылы австриялық химик Карл Ауэр фон Вельсбах ашқан. Ол дидимді - химиялық қасиеттерінің тым жақын болуына байланысты қиын бөлінетін және бұрын жеке химиялық элемент болып саналған екі сирек кездесетін металдардың қоспасын неодим және празеодимге бөлді. Неодимді таза түрде, празеодим қоспаларынан дербес алу, тек 1925 жылы мүмкін болды.

Жер қыртысындағы неодимнің құрамы (әр түрлі деректер бойынша) - 25-37 г/т, мұхит суында - $9,2 \cdot 10^{-6}$ мг/л [30]. Әлемдегі сирек кездесетін элементтердің жалпы шикізат базасы шамамен 130 миллион тоннаны құрайды. ҚХР-на оның 52 миллион тоннаға жуығы тиесілі. Қытай сирек жер элементтеріне деген әлемдік сұраныстың 92-94% қанағаттандырады. Сирек жер элементтерін бөлу кезінде неодим жеңіл лантаноидтермен бірге шоғырланады және празеодиммен бірге шығарылады. Pr (III) және Nd (III) қосылыстарының қоспасын дидим деп атайды. Металл неодимді сусыз галогендерден олардың балқымасының электролизі немесе кальцийтермиялық өңдеу арқылы алынады. NdF_3 немесе NdCl_3 балқымасының электролизі (Li, K, Ca, Ba галогенидтерінің қоспаларымен) 1000°C және токтың катод тығыздығы $4,7 \text{ А/см}^2$ болғанда жүргізіледі; анод және катод материалы — графит. 99,34%-ға дейін таза металды сусыз хлоридтері мен фторидтерінен кальцийтермиялық әдіспен алады. Неодим кесек түрінде шығарылады.

Неодим металлы парамагнитті. Жоғары тазалықтағы неодим металы суықта бұзылмай жақсы деформацияланады. Аралық тазартқыштарды пайдаланып отыру қалыңдығы 0,5мм аспайтын жұқа таспаларды алуға мүмкіндік береді.

Химиялық қасиеттері басқа сирек жер металдардың қасиеттеріне ұқсас болып келеді. Ауада өзінің сұр түсті жұқа тотығымен қапталады. Ауада өртегенде Nd_2O_3 тотықтырғышы пайда болады. Неодим гидрид NdH_3 , нитрид NdN және карбид NdC_2 түзе алады. Сонымен қатар, галогендермен, халькогендермен, т.б. элементтермен әрекеттесе алады. Балқымасы көптеген металдармен қосылыстар түзеді [31].

Көптеген лантаноидтер сияқты, неодим бастапқыда александрит немесе неодим шыны деп аталатын әйнекті бояу үшін пайдаланылды. Олар күн сәулесі мен жасанды жарықтандыру кезінде әйнектің түсін қызыл-күлгіннен сарыға, одан әрі ақ флуоресцентті жағдайда көкке немесе трихроматикалық жарықта жасылға өзгерте алады. Түстің өзгеруі неодимнің күрт сіңіру жолақтарымен түсіндіріледі, бұл жарықтандыруға байланысты әртүрлі түстердің пайда болуына әкеледі. Элементтің өткір жолақтары неодим қосылған әйнекті спектрлік сызықтарды калибрлеуді қажет ететін астрономиялық қолданбаларға қолайлы етеді. Неодим сонымен қатар темір қоспалары арқылы қарапайым шыныға берілетін жасыл реңкті азайту үшін қолданылады. Элементтің бұрын айтылған тағы бір қолданылуы - оны дәнекерлеушілер мен шыны үрлеушілерге арналған қауіпсіздік көзілдірігін жасау үшін дидим шынысындағы празеодиммен бірге пайдалану. Бұл әйнек одан әрі үй-жайдағы суретке түсіру үшін түсті жақсартатын сүзгілерде немесе неодим сары жарықты сүзіп, ақшылырақ жарық беретін қыздыру шамдарында қолданылады. Әйнек түнде жарқырауды азайтатын автомобильдің артқы көрініс айналарында да қолданылады [32].

Элементтің басқа қолданбалары жел турбиналық генераторларда немесе гибридті және электр көліктеріндегі электр қозғалтқыштарында қолданылатын неодим-темір-бор магниттері. Құрамында Nd бар магниттер магниттік резонансты бейнелеуде (МРТ) немесе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ тұрақты магниттерінде қолданылатын NdFeB жүйелерін қамтиды, бұл элемент коммерциялық және әскери лазерлерде қолданылатын неодим иттрий алюминий гранаттарында (Nd:YAG) да қолданылады [32, р. 10].

Неодим органикалық полимерлеу катализаторы ретінде де қолданылады. Мысалы, диендер, стирол, пропилен және изопреннің полимерленуі. Ең маңызды қолдану саласы синтетикалық резеңке алуда қолданылатын бутадиендер өндірісі болып табылады. Неодим көпсалалы ерітінділер және фосфаторганикалық ерітінділер түрінде де қолданылады [33].

Неодим-самарий, церий, лантан және басқа металдар сияқты лантаноидтар тобынан ең көп қолданылатын металдардың бірі. Неодимді қолданудың өте маңызды бағыттары:

- арнайы құрылымдық қорытпалар мен болаттарды легирлеу (жоғары сапалы болаттарды модификациялау), неодим 1,5% қоспа түрінде таза титанның беріктігін бір жарым есе арттырады, сондықтан оны легирлеу үшін қолданылады;

- қуатты тұрақты магниттер өндірісі (неодим-иттрий-кобальт, неодим-темір-бор);

- неодим қосылыстары ауыл шаруашылығында қолданылады (өңгіштігін, өнімділігін арттыру үшін тұқымдарды өңдеу);
- неодим оксиді сызықтық жылу кеңеюінің өте төмен коэффициенті бар диэлектрик ретінде және неодим әйнегін өндіру үшін қолданылады;
- неодим фториді талшықты оптика үшін жоғары сапалы талшықты жарық өткізгіштерін алу үшін қолданылады;
- неодим теллуриді - бұл өте жақсы термоэлектрлік материал және термоэлектрлік қорытпалардың құрамдас бөлігі, ол жоғары беріктік береді және электрофизикалық сипаттамаларын жақсартады;
- мұнай-химия өндірісінде синтетикалық каучук өндірісінде СКД-НД катализатор қызметін атқарады (неодим катализаторындағы дивинил синтетикалық каучук).

Соңғы онжылдық ішінде ғылым мен өндірісте неодим ерекше қызығушылық танытып отыр, өйткені олар жоғары температурада суперөткізгіштер, қайталама батареялар, магнитті, люминесцентті және лазерлік материалдар сияқты функционалды материалдарда микро қоспалар ретінде кеңінен қолданылады.

Празеодим - лантаноидтар тобының химиялық элементі, күміс түсті металл. Празеодимді 1885 жылы австриялық химик Карл Ауэр фон Вельсбах ашқан. Ол 1839 жылы швед химигі Карл Мосандер ашқан дидим элементін жақын физикалық және химиялық қасиеттері бар екі элементтің қоспасы екенін анықтап, неодим және празеодим деп атаған. Жер қыртысындағы празеодимнің мөлшері - 9 г/т, мұхит суларындағы мөлшері - $2,6 \cdot 10^{-6}$ мг/л [30, с. 5].

Празеодим басқа сирек жер металдармен қоспа түрінде кездеседі. Экстракциялық және хроматографиялық бөліну және бөлшек кристалдану кезінде празеодим жеңіл лантаноидтармен бірге шоғырланады және неодиммен бірге бөлінеді. Әрі қарай, празеодим неодимнен бөлініп, 850°C температурада металлотермиялық немесе электролиз арқылы таза металға ауыстырылады. 98,84%-ға дейін таза металды кальцийтермиялық әдіспен алады. Празеодим кесек түрінде шығарылады.

Празеодим металы парамагнитті. Басқа сирек металдар тәрізді химиялық белсенді болып келеді. Минералды қышқылдарда (тұз қышқылы, күкірт қышқылы, азот қышқылы) ериді, бірақ фосфор қышқылында нәтижесінде фторидті және фосфатты қабықпен қапталуына байланысты нашар ериді. Ауада оңай тотығады. Өртегенде Pr_6O_{11} тотықтырғышы пайда болады. Бөлме температурасында сутекті сіңіреді, ал 250-300°C температураға дейін қыздырғанда онымен жылдам әрекеттеседі. Сонымен қатар, нитрид PrN , карбидтер PrC_2 , Pr_2C_3 , PrC түзеді. Балқымасы көптеген металдармен қосылыстар түзеді.

Празеодимді қолданудың өте маңызды бағыттары:

- празеодим иондары толқын ұзындығы 1,05 мкм (инфракызыл сәуле) лазерлік сәулеленуді қоздыру үшін қолданылады;
- фториді лазерлік материал ретінде қолданылады;

- оксиді әйнекті қайнату үшін қолданылады, шыныға бозғылт жасыл түс береді;
- монотеллуридті сирек жер металдарға негізделген кейбір термоэлектрлік қорытпалардың қасиеттерін (ЭМО, кедергі, беріктік) реттеу үшін аз мөлшерде қолданылады;
- тұздары ЯМР-да ығыстырушы реагент ретінде қолданылады;
- празеодим қорытпалары германий мен кремниймен өте өткізгіш материалдар ретінде қолданылады;
- празеодим магниттік өзектерді өндіру және катодтардың тиімділігін арттыру үшін қолданылады (электровакуумдық техника) [34].

1.2 Сирек жер металдарын өндіру әдістері

Жоғары технологиялық материалдарды өндіру мен зерттеуде сирек кездесетін металдардың таза болуы өте маңызды. Сирек кездесетін металдардың тазалығы функционалдық материалдар мен конструкциялық материалдардың өнімділігіне әсер ететін негізгі фактор болып табылады. Тазалығы төмен сирек жер металдар үздіксіз құю процесі барысында саптаманың бітелуіне және жұмысының тұрақсыздануына әкелуі мүмкін. Атап айтқанда, магнитострикциялық материалдар мен шашыратқыш мақсатты материалдар 99,99% жоғары сирек жер металдарының тазалығын талап етеді [35,36]. Соңғы жылдары тазалығы жоғары сирек жер металдарын дайындау және тазарту көптеген мемлекеттердің ғалымдары мен сарапшыларының назарын аударды. АҚШ, Жапонияның және басқа елдердің тиісті мекемелері тіпті СЖМ өнімдерін әскери технологиялар мен жоғары технологиялық өнеркәсіптерді дамытудың негізгі стратегиялық элементтері ретінде тізімдеді. Ғылым мен техниканың дамуында, ауыл шаруашылығында, тіпті күнделікті өмірде де тазалығы жоғары сирек жер металдары маңызды рөл атқарады [37,38].

Алайда, жоғары тазалықтағы сирек жер металдарына қол жеткізу өте күрделі процесті қажет етеді. Сирек жер металдарының қолдану аясының кеңеюі таза сирек жер металдарына сұраныстың артуына ықпал етті. Бұл сұраныс оларды дайындау технологиясының қарқынды дамуына түрткі болды. Қазіргі уақытта балқытылған тұзды электролиздеу және металдардың термиялық тотықсыздануы сирек кездесетін металдарды алудың кең таралған әдістері болып табылады. Негізінде бұл екі әдіс сирек жер элементтерінің барлық түрлерін алуға мүмкіндік береді. La, Ce, Pr және Nd сияқты жеңіл сирек жер металдары негізгі капиталға инвестиция, шикізат және энергия тұтыну сияқты экономикалық шығындар факторларын ескере отырып, балқытылған тұзды электролиздеу арқылы өндіріледі [39]. Металдардың термиялық тотықсыздану әдісі жоғары балқу және қайнау температурасы бар Gd, Tb және Y сияқты ауыр сирек жер металдарын алу үшін қолайлы.

Пирометаллургия өте көп мөлшерде суды тұтынуды және қауіпті қалдықтарды өндіруді азайту үшін балама әдіс ретінде пайдаланылып келеді, алайда бұл әдіс үлкен көлемдегі энергияны қажет етеді және әлі де зерттеу сатысында [40]. Пирометаллургия электрондық қалдықтардан металдарды алу

үшін белгіленген термиялық өңдеу ретінде ерекшеленеді [41]. Осы артықшылықтарға қарамастан, кейбір пирометаллургиялық процестер әлі де химиялық өңдеулерді қажет етеді және қалдықтар бөлінеді. Пирометаллургиялық өңдеу масштабтылықты қамтамасыз етеді және азырақ химиялық заттарды (жалынға қарсы заттар, фурандар және фенолдар) қамтыса да [42], ол диоксиндер, көмірқышқыл газы және сынап сияқты ұшқыш металдар [43] және басқа зиянды заттарды атмосфераға бөліп шығарады.

Гидрометаллургия – металдарды алудың химиялық тәсілі, тұндыру және ион алмастырғыш шайырларды қолдану арқылы металл алуда жоғары тиімділікті көрсетеді. Алайда, тұндыру арқылы металды алу көбінесе қайталама тұнбаның пайда болуына әкеледі [44]. Мұнда әдетте сұйық қалдықтар көлемі көп бөлінеді және қоршаған ортаға айтарлықтай зиянды әсер етеді. Гидрометаллургиялық әдістердің бірнеше түрлері бар, соның ішінде сұйық метал экстракциясы, балқытылған шлактар экстракциясы, суперкритикалық сұйықтықты экстракция және т.б. [45]. Дәстүрлі процедуралар адсорбция, ион алмасу, тұндыру, еріткіш экстракциялау немесе сұйық мембрана арқылы бөлу [46,47]. Гидрометаллургиялық процесс төмендегідей бағыттағы бірқатар химиялық операцияларды қамтиды:

- рудадан немесе қалдықтардан бір немесе бірнеше мақсатты элементтерді шаймалау (әдетте механикалық немесе термиялық алдын ала өңдеуден кейінгі бастапқы қадам) [48];

- қоспаларды жою арқылы ерітіндіні тазарту;

- мақсатты элементтерді алу [49].

Таңдалған әдіске қарамастан, СЖМ экстракциясы тазартудан кейін шаймалау және бөлу процестерін қамтиды [50]. Металдарды шаймалау процесіне тотығу-тотықсыздану потенциалы, сілтілеу кинетикасы, шаймалау агентінің түрі, бөлшектердің мөлшері, рН, температура және араластыру сияқты әртүрлі факторлар әсер етуі мүмкін [51]. Сонымен қатар, бірнеше зерттеулер металдарды электролиз және адсорбция әдістерімен алу қалдық түзілу мәселесін шеше алатынын көрсетті [52]. СЖМ өндірісі көбінесе экологиялық мәселелерді тудырады.

1.3 Ионалмастырғыш шайырлар

Қазіргі уақытта гидрометаллургиядағы сирек кездесетін және басқа элементтерді шоғырландыру және алу технологиялары ион алмастырғыштарды қолдануға негізделген. Ионалмастырғыш шайырлар - қышқылдық немесе негіздік функционалды топтары ион алмасу қабілеттеріне ие, құрамында үш өлшемді гельді және макрокеуекті құрылымдары бар жоғары молекулалы синтетикалық қосылыстар [53]. Ион алмасуға қатыса алатын функционалды топтары бар торлаушы агентпен байланыстырылған сополимерлерге негізделген модульденген құрылымы бар ион алмастырғыш шайырлар әмбебап материалдар болып табылады. Функционалды топтың табиғатына байланысты қышқылдық немесе негіздік алмасу қабілетінің әртүрлі қарқындылығына байланысты

шайырлар катионды немесе анионды болуы мүмкін. Осыған сәйкес оларды төрт негізгі топқа бөлуге болады:

- 1) күшті қышқылдық алмасу қабілеті бар катионды шайырлар;
- 2) әлсіз қышқылдық алмасу қабілеті бар катиондық шайырлар;
- 3) күшті негіздік алмасу қабілеті бар анионды шайырлар;
- 4) әлсіз негіздік алмасу қабілеті бар анионды шайырлар.

Бірінші санат үшін жалпы функционалды топ сульфо тобы болғанымен, шайырлардың екінші категориясы әдетте әлдеқайда әлсіз қышқылдығы бар карбоксил топтарын алып жүреді. Анионды шайырлар үшін күшті және әлсіз негіздік алмасу қасиеттерін жиі сәйкесінше төрттік аммоний топтары және аммоний топтары қамтамасыз етеді. Шайырлар арасындағы тағы бір ерекшелендіретін фактор кеуектілікті бақылайтын торлау дәрежесі болып табылады. Әдетте, торлаудың жоғары пайызы макрокеуекті құрылымдарға әкеледі, торлаудың төмен пайызы бар шайырлар микрокеуекті гель құрылымын көрсетеді. Кеуектің көлеміне, химиялық құрылымына және құрамына байланысты ион алмастырғыш шайырлар әртүрлі салаларда пайдаланылады [54]. Оларды полимеризациялау немесе поликонденсациялау әдістерімен алады [55-57]. Ионалмастырғыш шайыр - ерімейтін матрица (немесе тірек құрылымы), әдетте, кішкентай моншақ түрінде (диаметрі 0,5-1 мм), ақ немесе сарғыш түске ие, органикалық қосылыстардан жасалған макромолекулалар. Шарлар әдетте кеуекті, бұл бетінің ауданы үлкен болуын қамтамасыз етеді. Басқа иондардың бөлінуімен қатар иондарды байланыстыру процесі де жүреді. Сондықтан процесс ион алмасу деп аталады [58]. Ионалмастырғыш шайырлар қатты, ерімейтін, электролит ерітінділер мен органикалық еріткіштерде шектеулі ісінетін полимерлер [59]. Олар су және органикалық ерітінділерінде иондық алмасуға қабілетті. Синтетикалық ион алмастырғыш шайырлар органикалық иониттер болып табылады. Органикалық матрица стирол, дивинилбензол, акриламид және т.б. сияқты органикалық молекулалардың мономерлерінен полимерлеу немесе поликонденсациялау әдісімен алынады. Қазіргі ион алмасу шайырлары, әдетте, жоғары ион алмасу қабілетіне және тұрақтылыққа ие болып келеді [60-62]. Ион алмастырғыш шайырларды көбінесе келесі қасиеттермен сипаттауға болады:

- сыйымдылық: шайыр массасының бірлігіне ауыстырылатын / сақталуы мүмкін иондар санын білдіреді. Әдетте шайырдың грамына иондардың миллиграммдарымен көрсетіледі (мг/г);

- ісіну: еріткішпен жанасқанда шайырлар ісінуі мүмкін (көлемінің ұлғаюы). Шайырдың ісінуі оның химиялық құрамына, полимер құрылымына және торлануына байланысты. Торланудың жоғары дәрежесі бар шайырлар, әдетте, төменірек торлану дәрежесі бар шайырлармен салыстырғанда ісіну үрдісін азырақ көрсетеді. Ісіну әдетте белгілі бір еріткіш әсер еткенде шайырдың көлемінің немесе салмағының пайыздық ұлғаюы ретінде көрсетіледі;

- сұрыптылық: шайырдың белгілі бір иондарды басқаларға қарағанда таңдамалы адсорбциялау немесе алмасу мүмкіндігін немесе артықшылығын

білдіреді. Бұл ерітіндіден белгілі бір иондарды бөлу немесе жою кезінде шайырдың тиімділігін анықтайтын негізгі қасиет;

- тұрақтылық: шайырдың тұтастығын түйіршіктердің механикалық және химиялық тұрақтылығымен сипаттауға болады.

Шайыр бөлшектерінің кеуекті ортасы өнімнің тиімділігінің маңызды параметрлерінің бірі болып табылады. Бұл кеуектер олардың мөлшеріне байланысты әртүрлі функцияларды орындайды және фазалар арасындағы масса алмасуға жауапты негізгі сипаттама болып табылады, бұл бүкіл ион алмасу процесінің жүруін қамтамасыз етеді. Кеуек өлшемдерінің үш негізгі түрі бар [63]:

- микрокеуектер: ені 2 нм-ден аз саңылау, олар әдетте үлкенірек кеуектердің соңында кездеседі және олардың негізгі сипаттамасы қабырға потенциалдарының болуы болып табылады. Бұл олардың ішіндегі бөлшектердің қатты қабырғаларына тартылғанын білдіреді, сондықтан олар белсенді бөліктермен жанасады;

- мезокеуектер: ені 2-ден 50 нм-ге дейін болатын бұл орташа өлшемді кеуектер капиллярлық конденсацияны тежеу қызметін атқарады және микрокеуектердің алдында орналасады;

- макрокеуектер: ені 50 нм-ден асатын саңылаулар, бұл ең үлкен кеуек өлшемдері, олардың негізгі мақсаты молекулалардың бөлшекке енуіне, содан кейін басқа кішірек арналар арқылы қайта таралуына негізгі жол болу.

Ионалмастырғыш шайырлар бөлу, тазарту және зарарсыздандыру сияқты әртүрлі процестерде кеңінен қолданылады. Ең көп таралған қолдану аясы металл иондарын алу және суды тазарту [64-67]. Мысалы, ион алмастырғыш шайырлар суды тазартудың көптеген мақсаттарында қолданылады. Осы мақсаттардың ішінде қолданылған шайырлардың көлемі бойынша ең маңыздысы суды жұмсарту және минералсыздандыру болып табылады. Суды жұмсарту табиғи және синтетикалық өнімдердің кең ауқымын пайдалана отырып, бір ғасыр немесе одан да көп уақыт бойы коммерциялық мақсатта қолданылып келеді. Тазартылған суды қолданудың әртүрлілігі көбейген сайын суды жұмсарту және минералсыздандыру қажеттілігі де арта түсті. Деминерализация 1920 жылдары синтетикалық анионалмастырғыш шайырлар ашылғаннан бері ғана қолданыла бастады. Олардың пайдалылығы кремнезем және көмірқышқыл газы сияқты әлсіз қышқыл қосылыстарды, сондай-ақ минералды қышқылдарды кетіре алатын күшті негіздік анион алмастырғыш шайырларды ойлап табу арқылы айтарлықтай өсті. Бұл ион алмасу процесін өте жоғары тазалықтағы суды алудың қарапайым әдісі ретінде пайдалануға болады. Жалпы, өнеркәсіптік және тұрмыстық талаптар артқан сайын су сапасының техникалық сипаттамалары қаталдай түседі және оларды қамтамасыз ететін ережелер де қатал бола бастайды. Демек, белгілі бір мақсатта қолдану үшін шайыр түрлерін таңдау барған сайын күрделене түсуде [68]. Ион алмастырғыш шайырлар суды жұмсарту үшін катиондарын натрий иондарымен (мүмкін аниондарды хлорид иондарымен) ауыстыру арқылы қолданылады. Оларды суды

минералсыздандыру үшін де қолдануға болады, мұнда катиондар H^+ иондарымен, ал аниондар OH^- иондарымен алмастырылады [69].

Ион алмастырғыш шайырлар моншақ түрінде ғана емес, олар көбінесе мембраналар түрінде де шығарылады [70,71]. Мембраналары жоғары тігісті жасалған ионалмастырғыш шайырлардан иондардың өтуі электродиализ үшін қолданылады [72].

Ионалмастырғыш шайырлар функционалды топтарындағы ерекшеліктеріне байланысты негізгі төрт түрге жіктеледі:

1) сульфокышқылдар тобының қатысуымен болатын күшті қышқылды, мысалы, натрий полистирол сульфонаты;

2) төрттік амин топтарының қатысуымен болатын күшті негізді, мысалы, триметиламмоний топтары;

3) карбон қышқылдары тобының қатысуымен болатын әлсіз қышқылды;

4) бірінші, екінші немесе үшінші амин топтары қатысуымен болатын әлсіз негізді (полиэтилен, полиаминдер).

Аниониттер мен катиониттер - ион алмасу процестерінде кеңінен қолданылатын шайыр түрлері [73]. Процесс барысында анионды шайырлар теріс зарядталған иондарды, катионды шайырлар оң зарядталған иондарды тартады.

Анион алмастырғыш шайырлар. Формуласы: $R-OH$. Анион алмастырғыштар күшті негізді немесе әлсіз негізді болуы мүмкін. Күшті негіздік анионды шайырлар pH кең диапазонында теріс зарядты сақтайды, ал әлсіз негіздік анионды шайырлар жоғары pH деңгейінде бейтараптандырылады. Әлсіз негіздік шайырлар жоғары pH кезінде зарядтарын сақтамайды, өйткені олар протондануға ұшырайды. Дегенмен, олар тамаша механикалық және химиялық тұрақтылыққа ие. Бұл жоғары ион алмасу жылдамдығымен үйлескенде, әлсіз негізді анионалмастырғыштарды органикалық тұздар үшін өте қолайлы етеді. Анионды шайырлар үшін регенерация әдетте шайырды сулы натрий гидроксиді сияқты күшті сілтілі ерітіндімен өңдеуді қамтиды. Регенерация кезінде регенерациялайтын химиялық зат шайыр арқылы өтеді де байланысқан теріс иондар шайылып, шайырдың алмасу қабілетін жаңартады [74].

Катионалмастырғыш шайырлар. Формула: $R-H$. Катион алмасу әдісі судағы қаттылықты жояды, бірақ онда қышқылдықты тудырады, ол қышқылдық суды тазалаудың келесі сатысында анион алмасу процесін жүргізу арқылы жойылады. Анионды шайырлар сияқты, катионды шайырлардағы регенерация күшті қышқыл ерітіндісін, мысалы, тұз қышқылының сулы ерітіндісін қолдануды қамтиды. Регенерация кезінде регенерациялаушы химиялық зат шайырдан өтіп, шайырдың алмасу қабілетін жаңарта отырып, байланысқан оң иондарды жояды [63,р. 329].

Ион алмасу процестері металдар бөлу және тазарту үшін де қолданылады [75-86], оның ішінде уранды плутонийден және басқа 26 актиноидтарды, сондай-ақ лантан, торий, неодим, иттербий, самарий және лютеций бір-бірінен және басқа лантаноидтардан бөлу үшін пайдаланылады. Сирек кездесетін металдардың екі қатары бар: лантаноидтар мен актиноидтар. Әр қатарға кіретін металдар ұқсас физикалық және химиялық қасиеттерге ие. Көптеген жылдар

бойы ион алмасу әдісі металл иондарын іс жүзінде көп мөлшерде бөлуде жалғыз таптырмас әдіс болды [87-94]. Шайырларды қолданудың бұл нұсқасын 1940 жылы Ф.Спеддинг жасаған. Одан әрі, еріткішпен экстракция жоғары тазалықты өнімдерді алуды болжайтын жағдайларды қоспағанда, негізінен ион алмасу шайырларын пайдалану арқылы жүзеге асырылды.

Қазіргі таңда металлургия Dowex, Ambersep, Amberlite, Paragon, Lewatit, Purolite, Purotech, Jupiter сынды компаниялардың ионалмастырғыш шайырларымен жұмыс атқарады. Алайда сирек кездесетін металдарға селективті ион алмастырғыш шайырлардың түрі өте аз. Ион алмастырғыштар нақты иондарды алудың жоғары деңгейімен ерекшеленбейді, ал олардың қалпына келуі өте күрделі процесс. Сондай-ақ, ион алмастырғыш шайырларды қолдану бір металды селективті бөлуге бағытталғанын ескеру қажет, ал өнеркәсіптік ерітінділерде көптеген құнды компоненттер болады.

Гидрометаллургияның өнеркәсіптік ерітінділерінен неодимді, празеодимді, рений мен скандийді бөліп алу үшін Қазақстан Республикасында шетелде өндірілген синтетикалық ион алмастырғыш шайырлар кеңінен қолданылады. Қазіргі заманауи ион алмастырғыш шайырлар жоғары алмасу сыйымдылығына және жұмыс тұрақтылығына ие. Айта кету керек, ион алмастырғыш шайырлар суда ісінуге қабілетті, бұл гидратацияға қабілетті гидрофильді бекітілген топтардың болуына байланысты. Алайда, ион алмасу шайырларының шексіз ісінуіне, яғни еруіне, көлденең байланыстар кедергі келтіреді. Иониттерді синтездеу кезінде енгізілген торлаушы агенттің көлемі арқылы көлденең байланыстың түзілу мүмкіндігі айқындалады. Әдетте бір зарядты иондар, әсіресе сутегі мен гидроксил иондары ең үлкен ісінуге әкеледі; көп зарядты қарсы иондар кейбір қысылуға және түйін көлемінің төмендеуіне әкеледі [95].

Ең көп таралғаны тігілген полистиролдан алынған ион алмастырғыш шайырлар. Полистирол ең көп қолданылатын тасымалдаушы реагент болып табылады, өйткені ол суспензиялы полимерлеуден алынған түйіршіктер түрінде де қол жетімді болып келеді. Ароматты орынбасушылармен оңай байланыса алады және кейіннен қолдануға кедергі келтіруі мүмкін басқа реакцияға қабілетті буындарға ие емес. Көптеген полистирол реагенттерінде $1,0\text{--}4,0\text{ ммоль г}^{-1}$ функционалдық топтар бар. Функционалданудың жоғары дәрежесі реагенттің белсенділігін көрсетпейді, өйткені барлық функционалдық топтар реакцияға қабілетті болуы мүмкін емес [96]. Нақты ион алмасу аймақтары полимерлеу процесінен кейін енгізіледі. Тігу үлкен маңызға ие, полистирол жағдайында ол аз мөлшерде дивинилбензолмен стиролды сополимерлеу арқылы енгізіледі. Тігіс шайырдың ион алмасу сыйымдылығының төмендеуіне және ион алмасу процесін жүргізуге кететін уақыттың ұлғаюына әкеледі, бірақ шайырдың сапасы артады.

Қолданыстағы сорбциялық әдістерге балама қышқылдық және негіздік сипаттағы сирек тігілетін полимерлі гидрогельдерге негізделген интергельді жүйелер болып табылады. Интергельдік жүйелердің негізінде гидрогельдердің "қашықтан әсер ету эффектісі" (Жұмаділов эффектісі) жатыр [97].

1.4 Интерполимерлік жүйелер

Түбегейлі жаңа ғылыми бағыт - селективті полимерлер алуға негізделген интергелдік жүйелер құру болып табылады. Бұл бағыт 2004 жылдан бастап «А. Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары Институтында» дамып келеді [97, с. 1435].

Интергелдік жүйелер мен көп компонентті жүйелер арасындағы айырмашылық макроскопиялық гельдер қатысатын компоненттердің қашықтықтан өзара әрекеттесуі [98-100].

Селективті полимерлер мен интергелдік жүйелерді әзірлеу үшін гидрогельдер арасындағы қашықтықтан өзара әрекеттесу процесі қызығушылық тудырады.

Гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесу құбылысын жүйелі зерттеу келесі тұжырымдарға әкелді:

- Қышқылдық және негіздік қасиеттерге ие заттардың қашықтықтан өзара әрекеттесуі нәтижесінде гидрогельдердің өзара активтенуі жүреді, бұл екі гидрогельде де иондалған топтардың жоғары тығыздығы бар және олардың тығыздығы белсенді емес гидрогельдерге қарағанда әлдеқайда жоғары [101, 102];

- Түйінаралық тізбектердегі иондалған топтардың едәуір бөлігі қарама-қарсы иондарсыз болады [103]. Осылайша, қашықтықтан өзара әрекеттесуге қатысатын гидрогельдердің метастабильді күйі қалыптасады;

- Полимерлік гидрогельдердің "қашықтан әсер ету эффектісі" - бұл өзара байланысқан макромолекулалардың реакциялық қабілеттілігін басқарудың жаңа құралы [104].

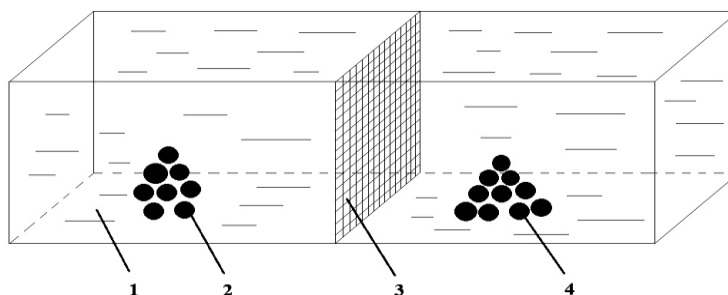
Барлық осы нәтижелер интергелдік жүйелердің жоғары селективті полимер құрылымдарын құрудағы жоғары әлеуетін көрсетеді [105].

Интергелді жүйелердің басты ерекшелігі-ерітіндідегі гидрогельдер арасында тікелей байланыстың болмауы. Басқаша айтқанда, интергел жүйелеріндегі қышқыл және негізгі сипаттағы полимерлі гидрогельдердің өзара әрекеттесуі қашықтан жүреді.

Гидрогельдер әр түрлі реакцияларда мономерден немесе макромолекулалардан қалыптасады. Мысалы олар бір типті мономер болып құрылған тордың ішінде бір мономер полимерленген болуы мүмкін. Гидрогельдердің әр түрлі типтері, ол жүйенің қасиеттерінің әр түрлі болуына септігін тигізеді. Олардың қасиеттері (ісіну, механикалық қасиеті, бұзылу) оларды қолдану аймағын анықтау үшін маңызды. Гидрогельдер құрамында судың көптігіне байланысты олардың механикалық қасиеті төмен болады. Гидрогельдің механикалық қасиеті гельдік желінің құрылу кезіндегі полимерлену шартына байланысты. Осылайша, еріткіштің көп мөлшері полимерлену кезінде құрылып келе жатқан гель желісінің тұйықталуына әкелуі мүмкін; рН өзгеруі, сонымен қатар реакция басында температура мен жарық жылдамдылығының өзгеруі гидрогель қасиетінің өзгеруіне әкеледі. Гельдің суды сіңіруі (ісіну) гидрогельдің ішіндегі заттардың тасымалдануына және

диффузиясына ықпалын тигізеді. Гидрогельдің бұзылуы әртүрлі процестердің нәтижесінде болады.

1-суретте полиакрил қышқылы мен поли-4-винилпиридин гидрогельдерінің мысалында интергелдік жүйеде жүретін химиялық реакциялар көрсетілген.



Сурет 1 - Интерполимерлі жүйе: ерітінді (1); қышқыл гидрогель (2); мембрана (3) және негіздік гидрогель (4)

Полимерлі гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуінің нәтижесінде олардың өзара активтенуі жүреді, ерітінділердің электрохимиялық қасиеттері айтарлықтай өзгереді, сонымен қатар макромолекулалардың конформациялық және сорбциялық қасиеттерінде де өзгерістер байқалады. Бұл өзара әрекеттесулер екі гидрогельдің түйінаралық байланыстарында бірдей зарядталған функционалды топтардың пайда болуына әкеледі, олар өз кезегінде электростатика заңдарына сәйкес бір-бірінен алшақтап, макромолекулалық шумақтың ашылуына әкеледі [106].

1.5 Молекулалық таңбалы полимерлер

1.5.1 Молекулалық импринтинг әдісі

Молекулалық импринтинг - арнайы енгізілген шаблон молекулаларының қатысуымен функционалды мономерлердің полимерленуіне негізделген молекулалық таңбалары бар материалдарды алу әдісі.

Молекулалық таңбалы полимер (МТП) - бұл арнайы молекулалық импринтинг техникасын қолдана отырып өңделген полимер, мұнда полимер матрицасында таңдалған шаблон молекула үлгісіне жақын қуыстар пайда болады. Бұл процесс, әдетте, мономерлердің полимерленуін шаблон молекуласының қатысуымен басталады, нәтижесінде қосымша қуыстар пайда болады. Мұндай полимерлер бастапқы молекулаға ұқсас және оларды химиялық бөліну, катализ, молекулалық сенсорлар және т. б. салаларда қолдануға болады. Аналитикалық мақсаттар үшін қолданылатын сорбциялық материалдарға қойылатын негізгі талаптардың бірі олардың жоғары сұрыптылығы болып табылатыны белгілі. Әдетте, бұл міндет полимерде ион алмастырғыш шайырлар сияқты селективтілігі бар функционалды топтарды қалыптастыру арқылы немесе иммуносорбенттер жағдайында полимерге антиденелер енгізу арқылы шешіледі. Алайда, мұндай полимерлердің синтезі, әдетте, қымбат, ал кейбір жағдайларда берілген затты тиімді сіңіру үшін тиісті функционалды топтарды

немесе антиденелерді таңдау мүмкін емес. Тиімді шешім нұсқаларының бірі - наноденгейдегі мақсатты сорбатқа құрылымдалатын полимерлік жүйелер негізінде жоғары селективті сорбенттер құру. Мұндай жүйелердің типтік мысалы – МТП [107-110].

Молекулалық импринтинг - талданған объектінің шаблонын полимерлермен байланыстырудың тиімді әдісі. Бұл полимерлерді танудың молекулалық сипаттамалары шаблон молекулалары полимерлерге беретін байланыстырушы заттардың мөлшеріне, формасына тікелей байланысты. Комплементарлық ұғымы таңбалы шаблонға өлшемі мен формасы бойынша сәйкестігін, сонымен қатар таңбалы шаблон молекуласының функционалды топтарымен өзара әрекеттесуге қабілетті қосымша функционалды топтардың болуын қамтиды. МТП селективтілігінің негізінде молекулалық тану жатыр. Молекулалық тану дегеніміз - ковалентті емес өзара әрекеттесу арқылы екі немесе одан да көп молекулалар арасындағы селективті байланыс түзілу.

Молекулалық тану - супрамолекулалық химияның негізгі ұғымдарының бірі. Молекулалар арасындағы әдеттегі байланыстан ол селективтілігімен ерекшеленеді. Молекулалық тану бір молекулада (рецептор) басқа молекуламен (лиганда) селективті байланыс аймағының болуына негізделген.

«Молекулалық тану» термині екі немесе одан да көп молекулалар арасындағы коваленттік емес байланыстарды қалыптастыру арқылы нақты өзара әрекеттесуді білдіреді. Мысалы, сутектік байланыс, металл иондарымен координациялық байланыстардың түзілуі, гидрофобты күштер, ван-дер-ваальс өзара әрекеттесуі, галогендік байланыстар, электростатикалық және электромагниттік әсерлер. Осы тікелей әрекеттесулерден басқа, еріткіш ерітіндідегі молекулалық ыдырауды басқаруда жанама рөл атқара алады.

Молекулалық тану ақпаратты жинауды және сақтауды (молекулалық деңгейде) және оқуды (супрамолекулалық деңгейде) қамтиды. Сондықтан ол биологиялық жүйелерде маңызды рөл атқарады. Антиденелер мен ферменттерде байланыстырудың селективтілігі ақуыздың белсенді орталығында, ДНҚ мен РНҚ - да аминқышқылдарының қалдықтарының нақты жиынтығымен және орналасуымен анықталады. Химия мен молекулалық биологияның заманауи әдістері олигопептидті және олигонуклеотидті тізбектерді құруға мүмкіндік береді.

Химиктер жасанды супрамолекулалық жүйелерді молекулалық танумен жобалауға және жасауға болатындығын көрсетті. Мұндай жүйенің ең алғашқы полимерлерінің бірі-белгілі бір катиондарды іріктеп байланыстыруға қабілетті Краун эфирлері. Алайда, содан бері бірнеше жасанды жүйелер құрылды [111, 112].

Молекулалық тануды статикалық молекулалық тану және динамикалық молекулалық тану деп бөлуге болады. Статикалық молекулалық тану құлпы пен кілттің өзара әрекеттесуімен салыстырылады. Бұл "қабылдаушы-қонақ" кешенін құру үшін "қабылдаушы молекула" мен "қонақ молекула" арасындағы 1:1 типті күрделі түзілу реакциясы. Кеңейтілген статикалық молекулалық тануға қол жеткізу үшін қонақ молекулаларына тән тану аймақтарын синтездеу қажет.

Динамикалық молекулалық тану жағдайында бірінші қонақты қабылдаушының бірінші байланыс аймағымен байланысы екінші қонақты қабылдаушының екінші байланыс аймағымен байланыс тұрақтысына әсер етеді [113,114]. Оң нәтижелі жүйелердің бірінші қонақты байланыстыру екінші қонақтың ассоциациясын арттырады. Теріс жүйелер үшін бірінші қонақты байланыстыру екінші қонақтың ассоциациясын төмендетеді. Молекулалық танудың бұл түрінің динамикалық сипаты аса маңызды, өйткені ол биологиялық жүйелердегі байланыстыруды реттеу механизмін қамтамасыз етеді. Молекулаларды динамикалық тану түзету механизмі арқылы бірнеше бәсекелес мақсаттарды ажырата білу қабілетін арттыруы мүмкін.

Полимер матрицаларын синтездеуде қолданылатын функционалды мономерлердің сипатына байланысты молекулалық тануға қабілетті барлық материалдарды органикалық және бейорганикалық деп бөлуге болады. Органикалық емес матрицалар әдетте поликонденсациялық әдістермен алынады, көбінесе функционалды топтармен байытылған силандарды мономерлер ретінде және тетраэтоксисиланды торлаушы агент ретінде қолданады.

1.5.2 Молекулалық таңбалы полимерлерді қолдану аясы

МТП көбінесе молекулалық импринтингпен қатты фазалық экстракция және қатты фазалық микроэкстракция арқылы үлгілерді алдын-ала шоғырландыру үшін бөлу агенті ретінде пайдаланылды. Соңғы жылдары МТП сенсорлар, жасанды антиденелер және катализаторлар ретінде жиі қолданыла бастады. МТП бөлу сорбенттері ретінде қолданылады, олар төрт кең санатқа бөлінеді [115-121]: экологиялық, биоаналитикалық, тамақ және фармацевтика. Эстрон, нонилфенол, сульфамеразин, фторхинолондар және триазиндер сияқты әртүрлі үлгілер қоршаған орта үлгілерінен (мысалы, өзендерден, ұңғымалардан, көлдерден, беттерден, қалдықтардан, су үлгілерінен және жағалаудағы шөгінділерден), биологиялық үлгілерден (мысалы, зәр, плазма, сарысу, қан) және немесе тамақ матрицаларынан (мысалы, шошқа еті, сүт, қызанақ, жұмыртқа) алынды.

МТП кейбір сенсорлық технологияларда тану элементтері ретінде кеңінен қолданылады, мысалы, кварцтың кристалды микробаланс сенсорлары [122], электрод типті сенсорлар [123,124] және оптикалық сенсорлар [125,126]. Мысалы, иондарды анықтау үшін полимерлі мембраналардан ион - селективті электродтар (ИСЭ) қолданылады, бірақ олар зарядталмаған молекулалармен тұрақсыз жұмыс істейді. Кинь және оның қызметкерлері [124,р. 1763] бұл шектеуді шеше алды. Зерттеу барысында сұрыпты және жоғары сезімтал бейтарап түрлерін жасаудың жаңа стратегиясы ұсынылды. Бұл жұмыс мақсатты заттың мөлшері із мөлшерінен аспайтын жағдайда, ИСЭ-ты қолдана отырып, иондық емес түрлерді табудың жаңа әдісі бола алады.

Қазіргі уақытта электрохимиялық импеданс спектроскопиясын қолдану кезінде ақуыздың мөлшерін 1 миллилитрден 1 субпикограммаға дейін тани алатын өткізгіш емес полимерлі жабындысы бар көміртекті нанотүтікшелер

алынды [126,р. 42].Олар ақуызды тануға арналған электронды наносенсорлардың мынадай шектеулерін шеше алады:

1) МТП пленкасы үлкен қалыңдығына байланысты шаблондармен байланыстыруға жауап ретінде пайда болатын белгілерді өшіре алады;

2) анықтау механизмдері сигналды тиімді түрлендіруге мүмкіндік бермейді;

3) сенсорлық платформалар жоғары сезімталдықты қамтамасыз етпейді.

Жоғарыда келтірілген материал молекулалық таңбалы полимерлерді синтездеу, зерттеу және қолдану саласында айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізілгенін көрсетеді. Молекулалық баспа полимерлері саласындағы жарияланымдар, олардың саны жыл сайын артып келуі молекулалық импринтинг технологиясының жедел ілгерілеуін көрсетеді. МТП-ға деген қызығушылық, ең алдымен, осы материалдардың ерекше қасиеттерінің оларды өндірудің қарапайымдылығы мен арзандығымен сирек үйлесуіне байланысты. Молекулалық таңбалы полимерлерді қолдану ғылыми зерттеулермен шектелмейді, олар химия, фармацевтика және биотехнология салаларында, ең алдымен соңғы өнімді тазарту кезеңдерінде енгізілуде. МТП-ны полимерлі химияда қолдану және дәрілік препараттарды әзірлеу үшін олардың хиральды қосылыстарды жоғары селективті бөлу қабілеті маңызды болып табылады. Төтенше жағдайларда (органикалық еріткіштерде, жоғары температура мен қысым кезінде) полимерлі материалдардың ерекше тұрақтылығы өнімді тазарту процедураларын жеңілдетеді. Каталитикалық қасиеттері бар МТП әртүрлі заттарды синтездеу кезінде қымбат ферменттерге балама бола алады. МТП сенсорларын әзірлеу және енгізу тану жүйелерінен тұрақсыз биологиялық элементтерді алып тастауға және көптеген жағдайларда табиғи рецепторлары қандай да бір себептермен қол жетімді емес аналогты анықтауға мүмкіндік береді. Пестицидтерден, эндокриндік деструкторлардан, фенолдардан және ауыр металдардан ауыз су мен ағынды суларды тазартудың МТП жүйесін құру мүмкіндігі өте маңызды.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Бастапқы материалдардың, ерітінділердің және реагенттердің сипаттамасы

Amberlite IR120 (Sigma-Oldrich, Германия) (H^+ формада) – күшті қышқылдық қасиетке ие катионит. Негізі стирол мен дивинилбензолдың сополимері. Функционалды тобы сульфотоп. Негізгі сипаттамалары: физикалық, химиялық және термиялық тұрғыда тұрақты, ион алмасу кинетикасы мен алмасу қабілеті жоғары. Сұйылтылған қышқылдар немесе негіздердің ерітінділерінде және басқа да еріткіштерде ерімейді.

Анионит АВ-17-8 (Азот, Черкаскы, Украина) – күшті негіздік қасиетке ие, көпфункционалды ион алмастырғыш шайыр. Негізі бензилтриметил аммонилі функционалды топтары бар дивинилбензол мен стиролдың сополимері. Ол жұмсарту технологиясында және суды минералсыздандыруда қолданылады. Осмотық тұрақтылығымен, сілтілерге, қышқылдарға, тотықтырғыштарға химиялық төзімділігімен ерекшеленеді, суда және органикалық еріткіштерде ерімейді.

Lewatit CNP LF (Sigma-Oldrich, Германия) – бұл макрокеуекті катионит, негізінен су мен басқа да ерітінділерден иондарды бөлуде жоғары тиімділікті және таңдамалы қасиеттерді қамтамасыз ететін ион алмастырғыш. Құрамындағы функционалды топтар катиондармен әрекеттесіп, оларды алмастыруға мүмкіндік береді. Бұл материал көбінесе су тазартуда, химиялық өндірістерде және экологиялық қолданбаларда пайдаланылады, себебі ол әртүрлі катиондармен жақсы әрекеттеседі және жоғары таңдамалы болуымен ерекшеленеді.

Өндірістік иониттердің сипаттамалары 1-кестеде берілген.

Кесте 1 – Өндірістік иониттердің сипаттамалары

Иониттер атауы	Матрицасы	Функционалды тобы	Иондық түрі	Тиімді түйіршік мөлшері	Жалпы алмасу сыйымдылығы
Amberlite IR120	стирол мен дивинилбензолдың сополимері	сульфонат	H^+	0,300-1,10мм	$\geq 1,8$ ммоль/ $см^3$
АВ-17-8	стирол мен дивинилбензолдың сополимері	төртіншілік триметиламмоний	OH^-	0,400-0,700мм	1,15 ммоль/ $см^3$
Lewatit CNP LF	көлденең байланысқан полиакрилат	карбон қышқылы	H^+	0,48 (+/-0,05) мм	4,3 экв/л

Зерттеуге келесі химиялық реагенттер қолданылды:

1. Концентрлі азот қышқылы (70%) (Sigma-Oldrich, Германия);
2. Неодим (III) сульфаты (Sigma-Oldrich, Германия);
3. Неодим нитраты гексагидраты (Sigma-Oldrich, Германия);
4. Празеодим нитраты гексагидраты (Sigma-Oldrich, Германия);

5. Металға индикатор реагент арсеназо III (Sigma-Oldrich, Германия)

6. Этил спирті (96%) (Sigma-Oldrich, Германия)

Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесінде элементтердің орналасуына сәйкес элементтер ұқсас қасиеттерді көрсете алатындығы белгілі. Қасиеттердің ұқсастығының негізгі факторларының бірі-иондық радиус. Ионның тұрақты заряды кезінде кестеде реттік санның өсуімен (демек, ядро заряды) иондық радиустың төмендеуі байқалады. Топтық экстракция үшін неодим және празеодим элементтері таңдалды. Таңдалған лантаноидтер үшін иондық радиус неодим ионы үшін 99 пм, ал празеодим үшін 101,3 пм мәндеріне ие.

2.2 Псевдоматрица және МТП синтезі

2.2.1 Псевдоматрица және МТП синтезіне мономерлер даярлау

Біріншіден, бірнеше функционалды топ арқылы мономермен өзара әрекеттесетін үлгілерді қолдану молекулалық танудың жоғары плементарлы ерекше бөлімдерінің пайда болуына әкеледі [127]. Егер қышқыл және негіз топтары бар үлгілер негіз немесе қышқыл мономерлердің қатысуымен молекулалық іздердің пайда болуын қамтамасыз етсе, мұндай әрекеттесулердің максималды саны қамтамасыз етіледі [128,129]. Екіншіден, шаблонның конфигурациясы шаблон молекуласы мен оның құрылымдық аналогтарын тиімді саралау үшін жеткілікті стерильді комплементарлықты қамтамасыз етеді [130].

Сонымен қатар, оңтайлы таңбалаудың маңызды критерийі молекулалық танудың тұрақты, құрылымдық интегралды қол жетімді аймақтарын алу болып табылады. Полимерлеу кезінде мономер - шаблон ассоциациясының тұтастығын сақтау және кейіннен шаблонмен өзара әрекеттесетін функционалды топтардың қатаң анықталған кеңістіктік бекітілуіне берік тігіс арқылы қол жеткізіледі.

Ковалентті емес басып шығару жұмыстарының көпшілігінде МТП синтезі үшін акрил және винил топтары бар функционалды және торлаушы мономерлері бар радикалды полимерлеу әдісі қолданылады, бұл олардың қол жетімділігінің әртүрлілігіне байланысты. Функционалды мономерлерді таңдағанда мынадай қасиеттерін ескерген жөн: функционалды мономер қышқыл болуы мүмкін, тұрақты заряды болуы мүмкін немесе зарядталмаған болуы мүмкін.

Функционалды мономерлер ретінде метакрил қышқылы (МАҚ) және 4-винилпиридин (4-ВП), торлаушы агент ретінде этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) және диэтиленгликольдиметакрилат (ДЭГДМА) таңдалды, бастамашы ретінде азобисизобутиронитрил (АИБН) қолданылды, тұрақтандырғыш ретінде гидроксипропилцеллюлоза (ГЭЦ) қолданылды, толуол көбік түзуші ретінде таңдалды. Реакция ортасы ретінде деионизацияланған су қолданылды. Құрамы реакция қоспасы келесідей: МАҚ:4ВП:ЭГДМА/ДЭГДМА=2:2:8. Синтез механикалық араластырғышы бар 500 мл дөңгелек түбі бар колбада жүргізілді. Компоненттер реакторға мынадай ретпен қосылды: 1) МАҚ 2) 4-ВП 3) ЭГДМА (7,5 және 15 мл) немесе ДЭГДМА (7,5 және 15 мл), 4) 10 мл толуол 5) мономерлік жүйе мөлшерінің 3% мөлшерінде

ГЭЦ (МАҚ+4ВП), 6) деионизацияланған су. Синтез үздіксіз механикалық араластырыла отырып, дөңгелек түбі бар колбада жүргізілді. Ең алдымен колбаға мономерлер МАҚ және 4ВП салынды. Содан кейін реттілік сақтала отырып металл тұзы, этиленгликольдиметакрилат, толуол, гидроксидэтиленцеллюлоза, деионизацияланған су қосылды. Механикалық араластыру жылдамдығы - минутына 250 айналым. Реакция бөлме температурасында 15 минут ішінде, содан кейін азот ағынында 70°C кезінде 6 сағат ішінде жүргізілді.

Шаблонсыз псевдоматрица дәл осындай шартпен және аталған реагенттермен, бірақ, мақсатты ионсыз (шаблон) синтезделді. Полимерлеуден кейін алынған псевдоматрицадан реакцияланбаған мономерлердің қоспалары мен қалдықтарын кетіру үшін иондалған сумен және ацетонмен мұқият жуылды. Алынған түйіршіктер 24 сағат бойы вакуумде кептірілді.

Полимеризация процесі нәтижесінде алынды:

- 1) Nd^{3+} шаблонды молекулалық таңбалы полимер;
- 2) Шаблонсыз псевдоматрица.

2.2.2 Синтезделген псевдоматрица мен МТП-ді тазалау

МТП алудың соңғы кезеңі молекулалық таңбалы полимерді шаблоннан босату. Үлгіні жою әдісі оның мономермен байланысының сипатына байланысты. Ковалентті импринтинг кезінде байланыстардың химиялық бұзылуы, ковалентті емес органикалық еріткіштердің қоспасымен бірнеше рет экстракция жүргізіледі (әдетте, сіркеқышқылы, метанол). Физика-химиялық және қолданбалы қасиеттерін өзгертпеу мақсатында кептірілген бөлшектер ұзақ уақыт бойы вакуум астында сақталды.

Соңғы онжылдықта МТП өндірісіндегі көптеген әзірлемелер мономерлердің орналасу ретін және полимерлердің құрылымын бақылау мақсатында полимерлеудің жаңа әдістері пайда болды. Алайда, жүргізілген зерттеулердің ішінде полимерлеуден кейін МТП шаблонын тиімді жоюда өте аз жетістіктер бар. Осы немқұрайлылықтың арқасында үлгіні алып тастау процесі қазіргі уақытта МТП өндірісіндегі шығымы аз, көп уақытты қажет ететін процесс болып табылады. Сонымен қатар, аналитикалық биотехнологиялық қосымшаларда МТП мүмкіндіктерін толық пайдалану үшін үлгіні жоюдың тиімді процесі қажет [131-139]. МТП-дің сұрыпты сорбциясын зерттеу мақсатында алдын ала полимер торларынан неодим иондарын тазарту жұмыстары жүргізілді. Тазарту мақсатында ацетон және ионсызданған су пайдаланылды.

2.2.3 Синтезделген псевдоматрица мен МТП-ның сорбциясын тексеру

Молекулалық таңбалы полимердің және шаблонсыз псевдоматрицаның (массасы 0,1 грамм) сорбциялық қасиеттерін зерттеу концентрациясы $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л болатын көлемі 100мл $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ерітіндісінде жүргізілді. МТП-ның Nd^{3+} ионына сұрыптылығын анықтау үшін концентрациялары $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарының ерітінділері дайындалды.

Ерітінділерде сирек жер металдар иондарының концентрациясы рН-метрия және кондуктометрия әдістерімен зерттелді. Өртүрлі валентті тұздарды зерттегенде эквивалентті электрөткізгіштікті қолданған дұрыс. Біздің жағдайда барлық тұздар ІІІ валентті болғандықтан қасиеттерін меншікті электрөткізгіштікпен сипаттаған жеткілікті. Таңдалып алынған тұздардың құрамындағы металл ионының радиустары сорбция процесіне тікелей әсер етеді.

2.3 Құрал-жабдықтар және зерттеулердің жүргізілуі

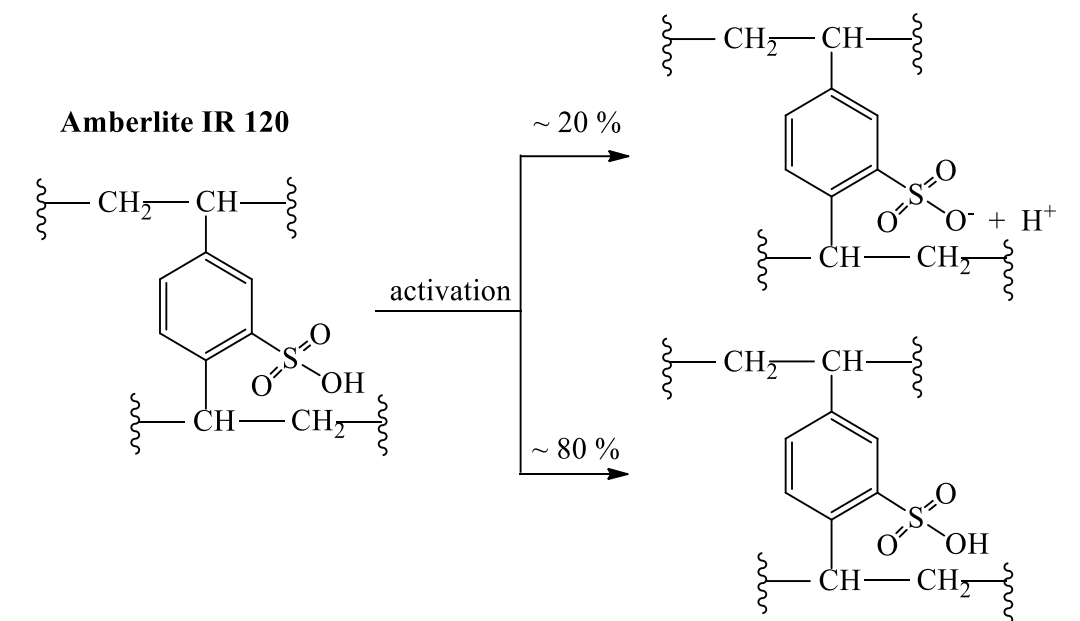
Келесі өлшеу құралдары мен техникалық жабдықтар пайдаланылды:

1. Аналитикалық электронды таразы Shimadzu AY220 (Жапония);
2. рН метр Metrohm 827 (Швейцария);
3. Кондуктометр Эксперт-002 (Ресей);
4. Спектрофотометр Jenway-6305 (Коул-Пармер, Ұлыбритания);
5. Плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды (ICP-OES) Optima 8300DV спектрометрі (Perkin Elmer, Waltham, MA, АҚШ);
6. 500-4000 см⁻¹ дейінгі толқындар аймағындағы Фурье таратқышы бар NICOLET 5700 спектрофотометрі (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, АҚШ);
8. TG 209 F3 Tarsus автосынамасы бар термогравиметриялық анализатор (NETZSCH, Германия);
10. FlexSEM 1000 Hitachi HT сканерлеуші электрондық микроскоп (Жапония).

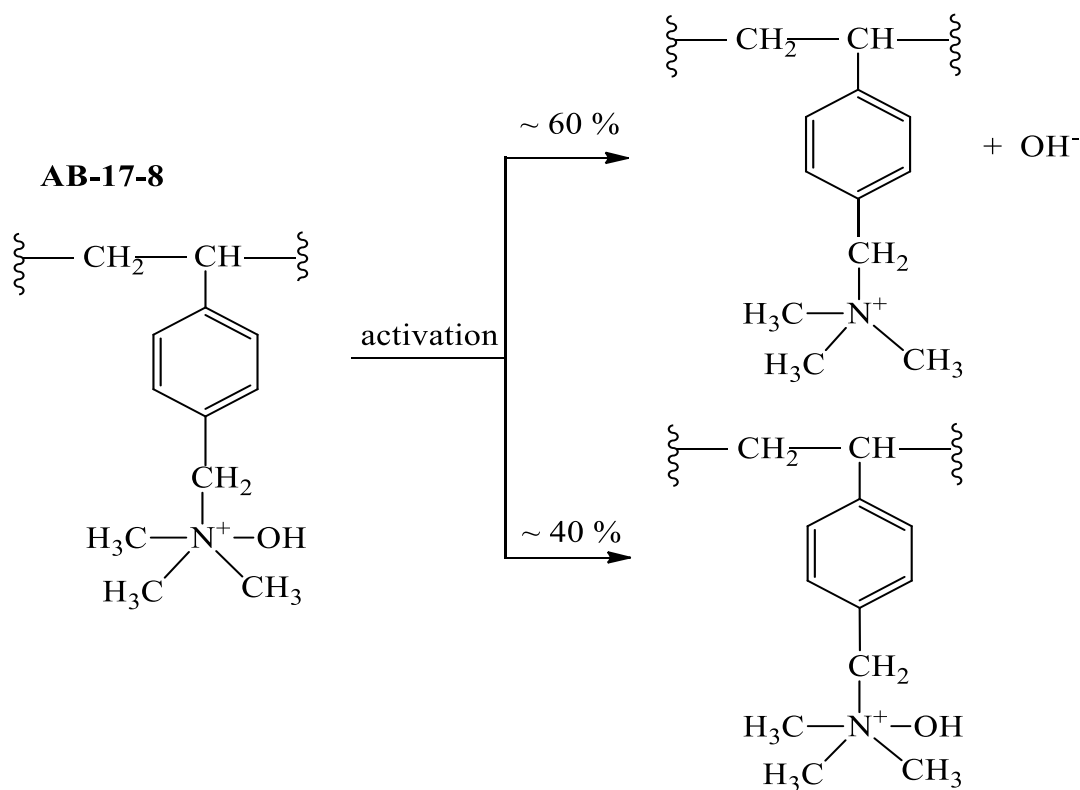
Жеке полимерлі иониттер мен гидрогельдердің электрохимиялық, көлемдік-гравиметриялық, сорбциялық қасиеттерін зерттеу мақсатында жұмыстар бөлме температурасында жүргізілді.

Интерполимерлі жүйелерді белсендіру. Алдын ала жүргізілген есептеулер негізінде әр ионалмастырғыштың өлшенген белгілі бір мөлшері полипропиленді торға орналастырылды. Ионалмастырғыштардың қашықтан өзара әрекеттесу әсерінен олардың конформациялық және электрохимиялық қасиеттерінің өзгеруіне байланысты жоғары иондалған күйге көшеді. Процесті жүзеге асыру үшін ион алмастырғыштары бар полипропилен сүзгілер бір-біріне қарама-қарсы шамамен 1-2 см қашықтықта дистилденген суы бар стаканға орналастырылды (3-сурет). Тәулік бойы гидрогельдердің полимерлік үлгілерінің массасы және су ерітінділерінің электрохимиялық қасиеттерін (меншікті электр өткізгіштігі, рН) өлшеу су ортасында гидрогельдер болмаған кезде жүргізілді. Қашықтан өзара әрекеттесу әсерінің механизмі Пирсон теориясымен расталады. Белсендірілген ион алмастырғыштардың функционалдық топтарының қышқылдық-негіздік параметрлері потенциометриялық титрлеу әдісімен анықталды. Белсендірілген полиқышқыл 0,01н тұз қышқылының стандартты ерітіндісіне салынды. 1 тәулік өткеннен кейін ерітінді тұрақты араластыра отырып, 0,1н натрий гидроксидінің стандартты ерітіндісімен титрленді. Натрий гидроксидінің әр 1-1,5 мл жұмсалған сайын ерітіндінің рН-ы тіркеліп отырды. Тәжірибе барысында титрлеу кезінде алынған қисықтан ерітінділердің сәйкес рН мәндері анықталып, модификациялану дәрежесі есептелді (кесте 2). Белсендірілген полинегіз 0,01н стандартты ерітіндісіне салынды. 1 тәулік

өткеннен кейін тұрақты араластыра отырып, 0,1н тұз қышқылының стандартты ерітіндісімен титрленіп, модификациялану дәрежелері есептелді. 2-суретте Amberlite IR120 және АВ-17-8 иониттерінің белсендіру нәтижесінде модификацияға ұшырау сызбанұсқасы көрсетілген.



(a)



(б)

Сурет 2 - Интерполимерлі жүйелерді белсендіру нәтижесінде Amberlite IR120 ионитінің (a) және АВ-17-8 (б) ионитінің модификациялануы

Кесте 2 – Белсендірілген ион алмастырғыштардың функционалдық топтарының модификациялану дәрежесі, %

Amberlite - AB-17-8, моль:моль	Amberlite IR120		AB-17-8	
	Модифиц. буын	Модифиц. ұшырамаған буын	Модифиц. буын	Модифиц. ұшырамаған буын
6:0	22,15±1,80	77,85±3,82	-	-
5:1	21,86±1,64	78,14±3,34	60,84±3,23	39,16±2,14
4:2	23,25±1,46	76,75±2,47	62,96±2,7	37,04±1,17
3:3	15,18±1,27	84,82±3,64	54,86±3,36	45,14±1,90
2:4	19,82±1,3	80,18±3,4	62,54±2,13	37,46±2,8
1:5	20,14±1,25	79,86±1,8	52,93±2,7	47,07±1,18
0:6	-	-	69,14±3,51	30,86±2,62

Ісіну дәрежесі гравиметриялық әдіс арқылы анықталды. Құрғақ және ісінген полимерлердің массасы SHIMADZU AY220 аналитикалық таразысында өлшеніп, төмендегі формула бойынша есептелді:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (1)$$

мұндағы, α – ісіну дәрежесі, %;

m_1 - құрғақ иониттің массасы, г;

m_2 - ісінген иониттің массасы, г.

Интерполимерлі жүйелердің сорбциялық қасиеттерін зерттеу. Неодим, празеодим иондарын ПАК, ПМАК, П4ВП, КУ-2-8, АВ-17-8, Amberlite IR120 жеке гидрогельдері және иониттерімен сорбциялау нитраттардың тиісті ерітінділерінен 2 тәулік ішінде жүргізілді (концентрациясы 100мг/л). Осы уақыт ішінде аликвоттар таңдалды. Ерітіндідегі сирек жер металдар иондарының қалдық концентрациясын анықтау үшін ерітінділерінің оптикалық тығыздығы Jenway-6305 спектрофотометрінде анықталды. Зерттеу үшін көлемі 50мл болатын өлшегіш колбаларға 1 мл-ден аликвоттар, 12 мл концентрациясы 0,015% арсеназо III және 2 мл концентрациясы 0,08М перхлор қышқылы ерітіндісі құйылды. Әрі қарай әр колба шекті белгісіне дейін дистильденген сумен толтырылып, 15-20 минуттан кейін оптикалық тығыздығы 650нм толқын ұзындығында өлшенді. Әрбір сигналға сәйкес аналитикалық сигнал мәнін алғаннан кейін, ерітіндінің концентрациясы градуирлеу график әдісімен есептелді.

Плазмамен индуктивті байланысқан атомды-эмиссионды спектроскопия әдісі Optima 8300DV спектрометрінде үлгідегі элементтерге сандық талдау жүргізу үшін пайдаланылды. Талдау жүргізу үшін зерттелетін ерітіндінің бір

бөлігін 2% HNO_3 – мен сұйылтып, дайын болған үлгілер 1 сағаттан кейін ICP-OES өлшенді.

Сорбенттердің ИҚ-спектрлері $500-4000 \text{ см}^{-1}$ дейінгі толқындар аймағындағы Фурье таратқышы бар NICOLET 5700 спектрофотометрінде тіркелді. Зерттелетін сорбент үлгілерін ұнтақтап, кептірілген калий бромидімен араластырып қоспа дайындалды. Қоспаны ішкі шағылысумен толық жанасатындай етіп орналастырып, сорбенттердің спектрлері жазылып алынды.

Ион алмастырғыштардың сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі үлгілерінің термодекструкциясы TG 209 F3 Tarsus автосынамасы бар термогравиметриялық анализаторында $45-650^\circ\text{C}$ температура аралығында масса өзгерісін анықтау арқылы зерттелді. Қыздыру жылдамдығы минутына 10°C температураны құрады.

Сорбцияға дейінгі және сорбциядан кейінгі ион алмастырғыштардың элементтік құрамын алу үшін SEM және EDS (Энергия диффузиялы рентгендік спектроскопия) талдаулары FlexSEM 1000 Hitachi HT сканерлеуші электрондық микроскобында жүргізілді.

Сору дәрежесі мына формула бойынша есептелді:

$$\eta = \frac{C_{\text{бас}} - C_{\text{қал}}}{C_{\text{бас}}} * 100\% \quad (2)$$

мұндағы, $C_{\text{бас}}$ - ерітіндідегі металдың бастапқы концентрациясы, мг/л;

$C_{\text{қал}}$ - ерітіндідегі металдың қалған концентрациясы, мг/л.

Полимер тізбегінің түйінаралық буындарының метал иондарымен байланысу дәрежесі келесі формула бойынша есептелді:

$$\theta = \frac{v_{\text{сорб}}}{v} * 100\% \quad (3)$$

Мұндағы, $v_{\text{сорб}}$ - сорбцияланған металдың мөлшері, моль;

v – полимердің мөлшері, моль.

Тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылық мына формула бойынша есептелді:

$$Q = \frac{v_{\text{сорб}}}{m_{\text{сорбент}}} \quad (4)$$

мұндағы, $v_{\text{сорб}}$ - сорбцияланған металдың мөлшері, моль;

$m_{\text{сорбент}}$ - сорбент массасы, г.

Аралас ерітінділерде металл иондарының таралу коэффициенті мына формула бойынша есептелді:

$$Kd = \frac{ZB}{B} * \frac{V}{m} \quad (5)$$

мұндағы, ZB-сорбцияланған металдың мөлшері, моль/л;

B – ерітіндіде қалған металдың мөлшері, моль/л;

V – ерітінді көлемі, л;
 m – сорбент массасы, г.

Аралас ерітінділерде металл иондарын бөлу коэффициенті мына формула бойынша есептелді:

$$\beta = \frac{Kd(A)}{Kd(B)} \quad (6)$$

мұндағы, $Kd(A)$ – бірінші металдың таралу коэффициенті, мл/мг;
 $Kd(B)$ – екінші металдың таралу коэффициенті, мл/мг.

Сорбциялық материалдың адсорбциялық сыйымдылығы мына формула бойынша есептелді:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) * V}{m} \quad (7)$$

мұндағы, q – Адсорбциялық сыйымдылық, мл/г;
 C_0 – бастапқы концентрация, мг/л;
 C_f – қалдық концентрация, мг/л;
 V – ерітінді көлемі, мл;
 m – сорбент массасы.

2.4 Алынған мәліметтерді статистикалық өңдеу

Статистикалық тәсілдердің барлығы математикалық ықтималдар теориясына негізделген. Осы тәсілдерді пайдалану арқылы негізгі метрологиялық сипаттамаларды есептеуге және олардың дәлдігін бағалауға болады. Диссертациялық жұмыста жүргізілген зерттеулер ең аз дегенде үш рет қайталанды. Зерттеу барысында алынған нәтижелердің орташа мәні $\pm$ стандартты ауытқу түрінде көрсетілді. Стандартты ауытқулар GraphPad Prism бағдарламалық құралының 7.0, Graph Pad Software Inc. нұсқасы арқылы төменде көрсетілген формула бойынша есептелді:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(a_i - a)^2}{n-1}} \quad (8)$$

мұндағы: S – стандартты ауытқу;
 a_i – анықталатын шама;
 a – орташа арифметикалық мәні;
 n – өлшеулер саны.

3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

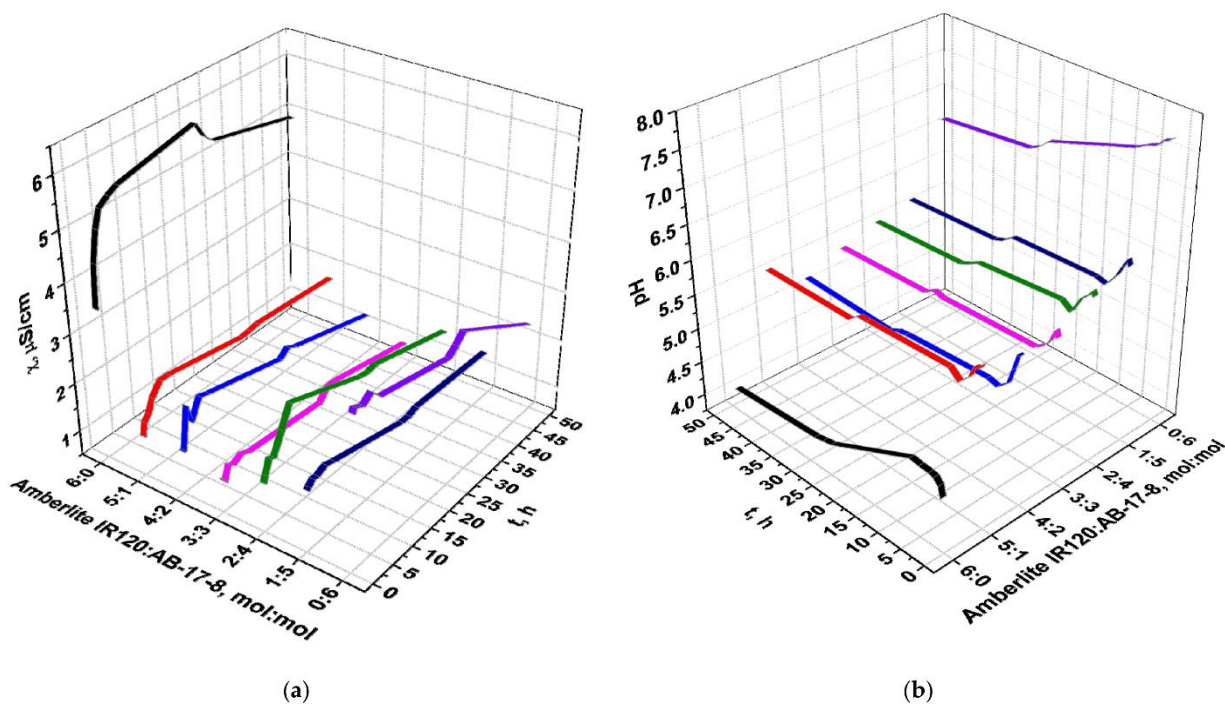
3.1 Ерітіндіде иониттер мен гидрогельдер қатысында жүретін процестер

3.1.1 Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері

Интерполимерлі жүйелердің көпкомпонентті жүйелерден айырмашылығы макроскопиялық ионалмастырғыштардың қатысуымен компоненттердің қашықтықтан әрекеттесуі. Нәтижесінде бастапқы иониттердің құрылымдары (Amberlite IR120 және AB-17-8 ион алмасу шайырларының жұмысында) олардың өзара белсендірілуіне байланысты жоғары иондалған күйге өтеді. Иониттердің қашықтықтан әрекеттесуінде байқалатын құбылыстар келесі қорытындыларға әкеледі:

- қышқылдық және негіздік ионалмастырғыштардың қашықтықтан әрекеттесуі нәтижесінде өзара активтелу жүзеге асады;
- иондалған топтардың едәуір бөлігі аралық тізбекте иондарсыз күйде болады;
- полимерлік гидрогельдердің «ұзақ қашықтықтан әсер ету эффектісі» торланған макромолекулалардың реакциялық қабілетін реттейтін негізгі құрал болып табылады.

Су ортасының электр өткізгіштігі мен pH-ның Amberlite IR120 молярлық мөлшеріне және уақытқа тәуелділігі 3-суретте келтірілген: (a) және (b).



Сурет 3 – Әртүрлі қатынастағы Amberlite IR120-AB-17 иониттерінің электрөткізгіштік (a) және pH көрсеткіштерінің (б) уақытқа тәуелділігі

Көрсетілген ион алмастырғыштың функционалды топтарының диссоциация процесі уақыт өте келе электр өткізгіштіктің жоғарылауына әкеледі, мұнда диссоциация процесінің тікелей нәтижесі зарядталған функционалды топтар мен протондардың пайда болуы болып табылады. 3-суреттен көріп отырғанымыздай, иониттің молярлық мөлшерінің артуы электр өткізгіштіктің жоғарылауын қамтамасыз етеді, ал электрхимиялық параметрдің едәуір ұлғаюы (70% - дан астам) Amberlite IR120 молярлық мөлшерінің 5-тен 6 мольге дейін жоғарылауымен байқалады. Мұндай күшті өсу су ортасында 6 моль Amberlite IR120 қатысуымен функционалды топтардың артық бөлінуінің салдары болып табылады. Ион алмасу шайырының функционалды топтарының едәуір бөлігі диссоциацияға ұшырайды, бұл электр өткізгіштіктің жоғарылауына әкеледі. Amberlite IR120 ионитінің қатысуымен H^+ иондарының концентрациясының өзгеруі уақыт өте келе катиониттің функционалды топтарының диссоциациялануына байланысты протондардың бөлінуін көрсетеді, бұл өз кезегінде сулы ортада ион алмастырғыштағы сутегі иондарының көбеюін көрсетеді. Электр өткізгіштіктің нақты мәліметтеріне сәйкес (параметр уақыт өте келе артады) өткізгіштіктің жоғарылау шыңдары 4 және 6 мольде байқалады. Amberlite IR120 протондардың ең күшті шығарылуы 6 моль ион алмастырғыштың қатысуымен жүреді. Сулы ортада АВ-17-8 ион алмастырғышының қатысуымен сутегі иондары концентрациясының өзгеру сипатын зерттеу нәтижелері бойынша эксперименттің басында (өзара әрекеттесу басталғаннан 5 минут өткен соң) сулы ортада болатын протондар тобының әсерінен туындаған рН-ның қатты жоғарылауы байқалады. рН төмендеуінің келесі құбылысы рН бастапқы мәндеріне (тепе-теңдік) оралумен су ортасында сутегі иондарының концентрациясының жоғарылауын көрсетеді. Алайда, рН 6 моль АВ-17-8 мөлшерінде жоғарылайды, бұл иондалған гетероатомдар мен бос протондардың көп болуына байланысты аниониттің иондалған күйін көрсетуі мүмкін.

Сулы ортадағы Amberlite IR120 және АВ-17-8 жеке ион алмасу құрылымдарының электрохимиялық әрекеті бір-бірінен ерекшеленеді. Су ортасында Amberlite IR120 катионитінің үлесінің артуы уақыт өте келе электр өткізгіштіктің жоғарылауына әкеледі, ал рН-ның төмендеуі функционалды топтардың диссоциациялануын көрсетеді (күшті диссоциация 6 моль катиониттің қатысуымен жүреді). Анион алмасу құрылымы болған кезде белгілі бір электр өткізгіштік уақыт өте келе төмендейді, бұл су молекулаларының диссоциациясы нәтижесінде пайда болған бос протондардың АВ-17-8 гетероатомымен байланысын көрсетеді, бұл бос су молекулаларының қосымша диссоциациясын тудырады. Аниониттің молярлық мөлшерінің жоғарылауы параметр мәндерінің жоғарылауына әкеледі. АВ-17-8 молярлық санында рН мәндерінің 1-ден 4 моль-ге дейін төмендеуі диссоциацияның ассоциация процесінен басым екендігін көрсетеді; молярлық мөлшердің одан әрі 5 және 6 моль дейін артуы сулы ортада H^+ концентрациясының төмендеуіне әкеледі, бұл протондардың жоғарылауын көрсетуі мүмкін [141].

Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимер жүйесіндегі иондану процесінің ерекшелігі - интерполимердің өзара әрекеттесуі нәтижесінде иондалған топтарда қарсы ионның болмауы, полимерлердің одан әрі өзара активтенуі және бастапқы полимерлерге полимерлі тізбектер бойында теңгерілмеген зарядтардың пайда болуы. Теңгерілмеген зарядтар Amberlite IR120 катион алмасу шайырының функционалды топтарының диссоциациясы кезінде протондардың шығуы нәтижесінде және осы жылжымалы иондардың сулы ортада АВ-17-8 анион алмасу шайырының гетероатомдарымен бірігуі нәтижесінде пайда болады, ал заряд АВ-17-8 тығыздығы Amberlite IR120 диссоциация дәрежесімен шектеледі. Бұл өзара әрекеттесулердің салдары екі полимер құрылымын ионизациялау болып табылады.

Қашықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде қарсы иондарсыз функционалды топтар пайда болады, бұл гидрофобты өзара әрекеттесумен тұрақтандырылған ішкі молекулалық байланыстардың бұзылуына ықпал етеді, өйткені анионит құрамындағы дивинилбензол гидрофобты фрагмент болып табылады. Әр макромолекуланың иондануының жоғары дәрежесі өзара активтену кезінде иондану және релаксация аудандарының ұлғаюына байланысты. Өзара активтендіру - бұл интерполимер жүйесіндегі катион мен аниониттердің бейтарап күйден белсенді күйге өтуін қамтамасыз ететін құбылыс.

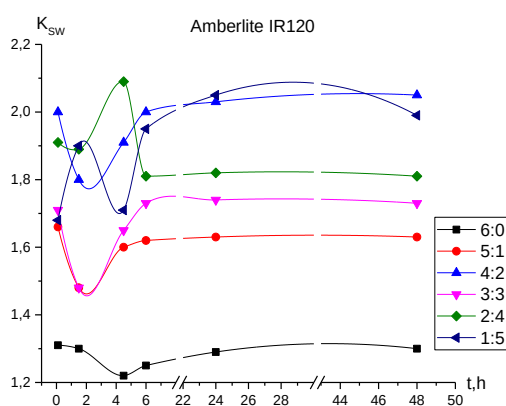
Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлік жүйесінің болуы су ортасының электр өткізгіштігіне айтарлықтай әсер етеді. Алынған мәліметтер Amberlite IR120 және АВ-17-8 бастапқы ион алмастырғыштарының конформациялық өзгерістеріне қашықтықтан өзара әрекеттесу құбылысының әсерін көрсетеді, интерполимер жұптарындағы макромолекулалардың құрылымындағы мұндай өзгерістер олардың электрохимиялық қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруіне әкеледі. Жеке ион алмастырғыштардың қатысуымен электрохимиялық параметрдің жоғарылауын (моль қатынасы 6:0 және 0:6) келесідей түсіндіруге болады: су ортасында протондар саны Amberlite IR120 функционалды топтарының диссоциациясы нәтижесінде шығарылады; су молекулаларының қосымша диссоциациясы кезінде бөлінген сутегі иондарымен АВ-17-8 анионитінің иондалуы кезінде протондар санының азаюынан болады. Барлық өзара әрекеттесу кезінде төмен өткізгіштік мәндері Amberlite IR120-АВ-17-8= 3:3 қатынасында байқалады. Электр өткізгіштіктің жоғары мәндері Amberlite IR120-АВ-17-8 = 4:2 және 2:4 қатынасында байқалады. Amberlite IR120 жеке құрылымында рН төмендеуі функционалды топтардың диссоциациялануын көрсетеді, ал жеке АВ-17-8 болған кезде рН жоғарылауы протонды гетероатоммен байланыстыруды көрсетеді. Amberlite IR120-АВ-17-8=4:2 интерполимерлері жұбындағы сутегі иондарының концентрациясының жоғары мәндері ассоциациядан диссоциацияның басым болуын көрсетуі мүмкін. Протондардың төмен концентрациясы 5:1 қатынасында байқалады, электр өткізгіштік деректерімен салыстырғанда бұл қатынас интерполимер жүйесіндегі бастапқы макромолекулалардың жоғары иондану аймағы деп айтуға болады.

Қашықтан өзара әрекеттесу құбылысы су ортасының электрохимиялық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлік

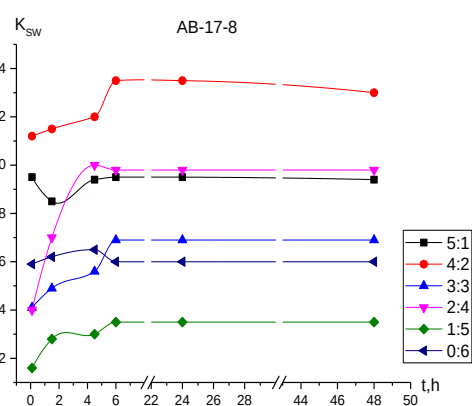
жүйесінің болуы бастапқы электрохимиялық параметрлердің, атап айтқанда интерполимерлер жұптарындағы меншікті электр өткізгіштік мәндерінің айтарлықтай өзгеруін қамтамасыз етеді (Amberlite IR120-AB-17-8 моль қатынасы 5:1-ден 1:5-ке дейін) жеке ион алмастырғыштармен салыстырғанда төмен (моль қатынасы 6:0 және 0:6). Бұл деректер ион алмастырғыштар құрылымындағы молекулааралық өзгерістер фактісін көрсетеді, онда әр макромолекулалық құрылымның иондалуы молекулааралық байланыстардың бұзылуына әкеледі. Amberlite IR120-AB-17-8=5:1 интергелдік жұптардағы протон концентрациясының салыстырмалы түрде төмен мәні функционалды топтардың диссоциациясы басым екендігін көрсетеді, нәтижесінде қосымша топтардың диссоциациясы және ионданудың соңғы дәрежесінде екі ионит те максималды иондалған күйде болады [141,р. 28].

Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимерлі жүйелердегі бастапқы компоненттердің ісіну дәрежесінің иониттердің молярлық қатынасына тәуелділігін зерттеу. Полимерлердің ісінуі кезінде алмасатын функционалды топтардың гидратациялануы олардың өткізгіштігін айтарлықтай арттырады. Бұл процесс полимер матрицасының созылуына себеп болады, нәтижесінде ион алмастырғыштардың сирек жер металдары иондарына қатысты сорбциялық қасиеті жоғарылайды.

Біздің зерттеуіміздің нәтижелері бойынша, Amberlite IR120 ионитінің интерполимер жүйесіндегі ісіну дәрежесі $K_i = 2,09$, ал интерполимер жүйесінен тыс $K_i = 1,22$ көрсетіп отыр. Сонымен қатар, AB-17-8 иониті интерполимер жүйесінде $K_i = 2,35$, ал жүйеден тыс $K_i = 1,6$ тең болды. Бұл мәліметтер Amberlite IR120 және AB-17-8 ион алмастырғыштарының ісіну дәрежесі мен олардың интерполимер жүйесіндегі қашықтан әрекеттесуі олардың электрохимиялық және конформациялық қасиеттерінің өзгеруіне ықпал етіп, сирек жер металдар иондарына қатысты сорбциялық қасиеттерінің артуына әкелетінін дәлелдейді.



а



б

Сурет 4 – Amberlite IR120 (а) және AB-17-8 (б) полимерлерінің ісіну коэффициенттері

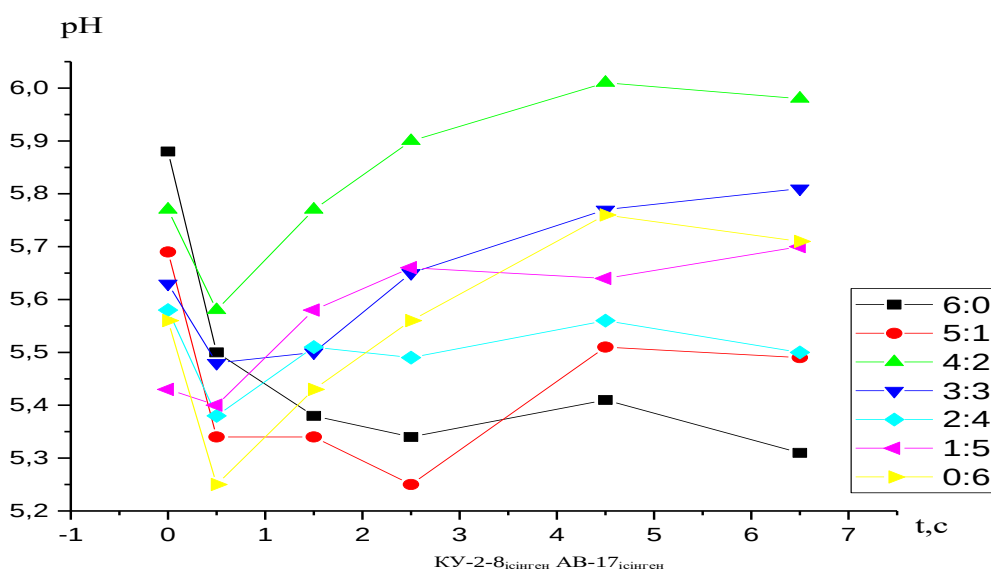
4-суретте мольдік қатынастары 6:0; 5:1; 4:2; 3:3, 2:4 және 1:5 Amberlite IR120 (4а-сурет) және АВ-17-8 (4b-сурет) полимерлерінің уақыт бойынша ісіну коэффициентінің өзгеруі көрсетілген. Алынған мәліметтер Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимер жүйесінде 2:4 қатынасында Amberlite IR120 ионитінің мксималды ісіну дәрежесі 4,5 сағат, ал 4:2 қатынасында АВ-17-8 ионитінің ісіну коэффициентінің ең жоғары мәні 6 сағат әрекеттесуден кейін тіркелген.

АВ-17-8 ион алмастырғыш шайырының ісіну дәрежесінің өсуі интерполимер жұбындағы катиониттің иондану дәрежесінің жоғарылауына және сирек жер металдар иондарына қатысты сорбциялық қасиеттерінің жақсаруына ықпал етеді.

3.1.2 КУ-2-8-АВ-17-8 интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері

Сулы ортада интерполимерлі жүйенің болуы әртүрлі процестердің жүруіне себепші болады. Ол процесстер өз кезегінде ерітіндінің электрохимиялық тепе-теңдігінің өзгеруіне әкеліп соғады.

5-суретте КУ-2-8 - АВ-17-8 интерполимер жүйесінің молярлық қатынастарында белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің рН көрсеткіштерінің өзгеруі көрсетілген [142].

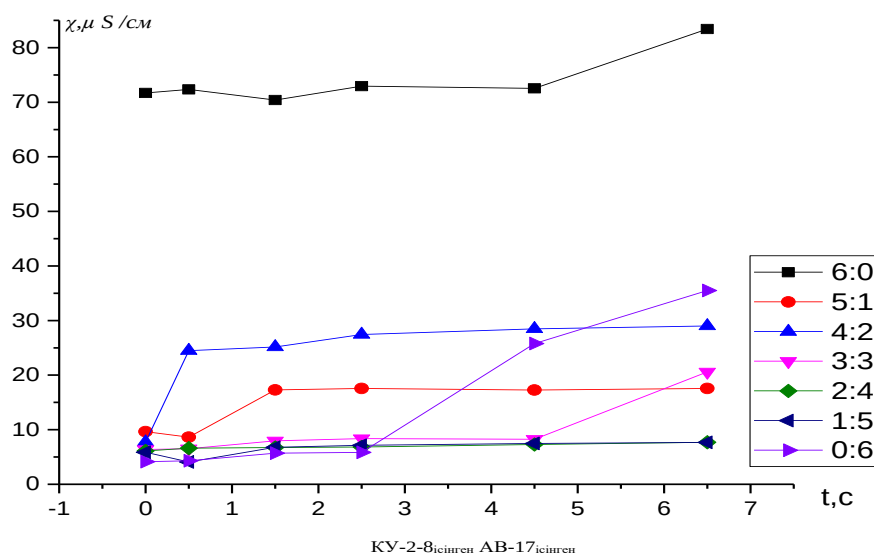


Сурет 5 – Әртүрлі қатынастағы КУ-2-8-АВ-17-8 иониттерінің рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Бұл жүйенің (КУ-2-8 - АВ-17-8=6:0 қатынасынан басқа) барлық қатынастарында рН көрсеткішінің өсуі байқалады. Бұл өз кезегінде ерітіндіде зарядталған сутек иондарының азайғанын көрсетеді. Бастапқы полиқышқылдың (КУ-2-8 - АВ-17-8=6:0) бастапқы кезеңде рН көрсеткішінің мәні жоғары мәнге ие болып, 6,5 сағат өткен соң ең төменгі көрсеткішке жеткен. Таза қышқылдың бүкіл уақыт аралығындағы рН мәнінің интервалы 5,31-5,88. Бұл процесс гидроксил иондарының басқа функционалды топтардан бөлінетін протондармен

бейтараптануға ұшырау себебінен жүйеде сутек ионының концентрациясы максималды мәнге ие болуымен түсіндірілуі мүмкін. Суреттегі тағы бір ерекшелік рН мәнінің төмендеуі 0,5 сағат өткенде барлық қатынастарда байқалады. Бұл процесті H^+ иондары шығымының көп болуымен, SO_3H – тобының диссоциациясымен және негіздік топтың ыдырау жылдамдығының төмендігімен түсіндіруге болады.

6-суретте КУ-2-8 - АВ-17-8 интерполимерлі жүйесінің әртүрлі молярлық қатынастарында белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің меншікті электрөткізгіштіктерінің өзгеруі көрсетілген [142].



Сурет 6 – Әртүрлі қатынастағы КУ-2-8-АВ-17 иониттерінің электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

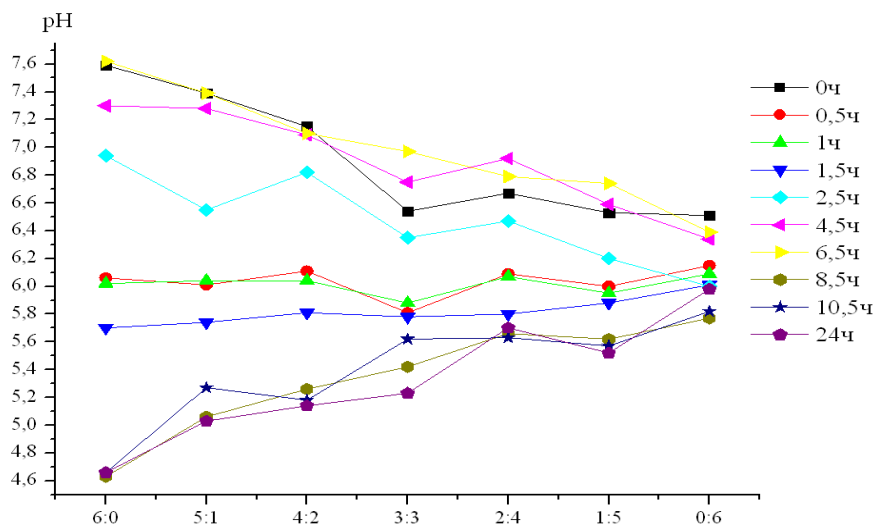
Алынған мәліметтерге сүйенсек, уақыт өте келе КУ-2-8-АВ-17-8 барлық қатынастарында электрөткізгіштік мәнінің жоғарылауы байқалады. Дегенмен, әр интерполимерлік жұпта электрөткізгіштіктегі зарядтардың қозғалысы әртүрлі екенін байқауға болады. Электрөткізгіштіктің ең төменгі көрсеткіші интерполимерлік жүйенің 1:5 қатынасында жарты сағат өткеннен соң тіркелді. Бұл құбылысты сульфотоптан диссоциация нәтижесінде бөлініп шыққан протонның төртіншілік аммонийлі функционалды топтан бөлінген гидроксотоппен байланысуымен түсіндіруге болады. Максималды электрөткізгіштіктің мәні заряд тасушылар концентрациясының жоғары (мұндай жағдайда ол сулы ортадағы H^+ ионы болуы мүмкін) екендігін дәлелдейді. Бірақ жүйеде H^+ ионын оңай қосып алып, зарядталған күйге өте алатын көпнегізді анионит бар. Бұл процесс иондалған бөлшектердің ерітіндідегі концентрациясының төмендеуіне ықпал етеді.

6-суреттегі мәліметтерге сүйенсек, КУ-2-8 - АВ-17-8=3:3 қатынасында 4,5 сағаттан соң максимум көрінеді. Бұл иониттердің қашықтықтан әрекеттесуі кезінде өзара активтелу жүзеге асып, нәтижесінде жоғары ионизацияланған күйге көшуімен түсіндіріледі. Максималды электрөткізгіштікті КУ-2-8-АВ-17-

8=6:0 қатынасы көрсетті. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 71,7-83,41 [142,6. 116].

3.1.3 ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері

7-суретте ПАҚ-ПМАК интерполимер жүйесінің молярлық қатынастарында белгілі бір уақыт аралығында ерітіндінің рН көрсеткіштерінің өзгеруі көрсетілген. Полиқышқыл басым болған сайын уақыт өте келе сутегі иондарының концентрациясының төмендеуі байқалады. Айқын минимумдар тек полиқышқылдың қатысуымен байқалады (ПАҚ-П4ВП=6:0). Таза полиакрил қышқылының өзі өзара әрекеттесудің бастапқы кезеңінде рН-ның максималды мәнін көрсетеді, ал 24 сағаттан кейін рН-ның минималды мәнін көрсетеді. Таза полиакрил қышқылының рН мәні бүкіл уақыт аралығында 4,6-7,6 аралықтарын қамтиды.



Сурет 7 - Әртүрлі қатынастағы ПАҚ-П4ВП гидрогельдерінің рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Жүйедегі рН тың ең төменгі мәні 8,5-24 сағат өткеннен кейін ПАҚ:П4ВП =6:0 қатынасы кезінде байқалады. Ортаның рН мәні төмендеген кезде H^+ иондарының концентрациясы артады, бұл электр өткізгіштіктің жоғарылауына әкеледі. Бұл осы жүйенің өткізгіштігі төмендегі мәліметтерге сәйкес келеді (сурет 10), 6:0 қатынасында 8,5-24 сағат уақыт аралығында электр өткізгіштіктің жоғары мәні байқалады. Артық H^+ иондарының пайда болуы жоғары ісіну жылдамдығына және $-COOH$ топтарының диссоциациясына, сондай-ақ негізгі топтардың ісіну жылдамдығының төмендігіне байланысты.

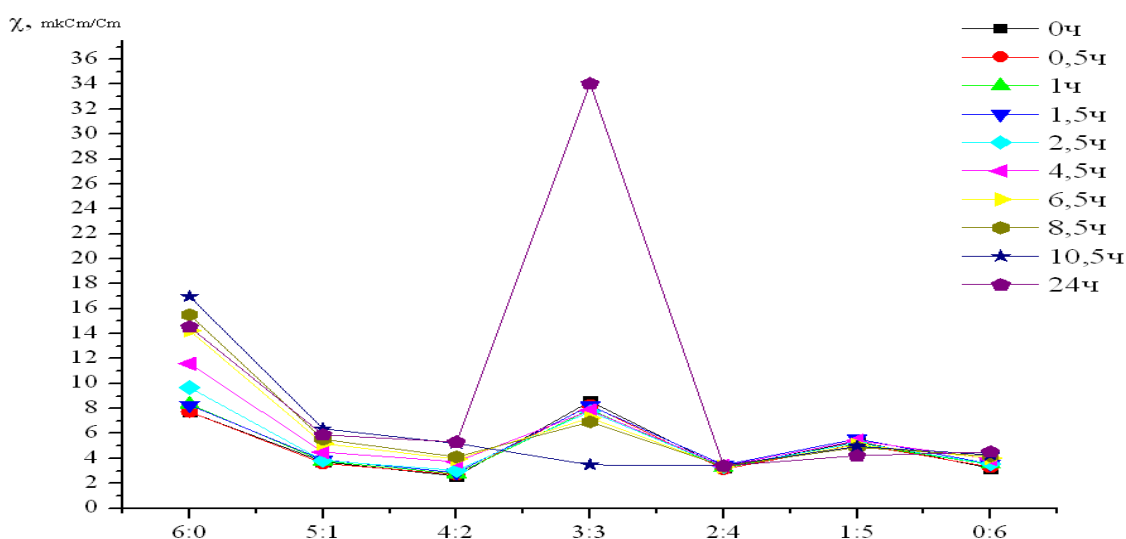
Сонымен қатар, интерполимер жүйесінің барлық қатынастарында рН минималды мәні өзара әрекеттесудің 24 сағатында байқалады. Интерполимер жүйесінің 5:1 және 4:2 және 3:3 қатынастарында өзара әрекеттесудің 6,5 сағатындағы рН максималды мәнін, ал 24 сағаттан кейін рН минималды мәнін көрсетеді.

Су ортасында OH^- иондар құрамының артуы ісінудің төмен жылдамдығымен және $-\text{COOH}$ топтардың төмен концентрациясымен, сондай-ақ ісінудің жоғары жылдамдығымен және негізгі функционалды топтардың H^+ иондарымен өзара әрекеттесуімен байланысты. Бұл екінші реакция болған жағдайда мүмкін, онда гидроксил аниондары ерітіндіге шығарылады. Сонымен қатар, үшінші реакция жүреді, нәтижесінде бос протон пиридин сақинасымен байланысады және ерітіндідегі оң зарядталған иондардың концентрациясы күрт төмендейді.

Бірақ өзара әрекеттесудің соңында барлық қатынастардағы рН мәні 8,5-24 сағат өткеннен кейін біртіндеп көтеріледі. рН жоғарылауы H_3O^+ иондарының концентрациясының төмендеуіне және OH^- иондарының көбеюіне әкеледі. ПАК-П4ВП =5:1, 4:2 және 3:3 қатынасы кезінде интергелдік жүйе үшін байқалатын сутегі концентрациясының төмен мәндерін және электр өткізгіштіктің жоғары мәндерін салыстыра отырып, осы моль коэффициенттерінде интергелдік жүйеде гидрогельдердің максималды активтенуі жүреді деп қорытынды жасауға болады.

Зерттеліп отырған интергел жүйесіндегі иондардың концентрациясы ісіну жылдамдығына және сулы ерітіндідегі гидрогельдердің концентрациясына тікелей байланысты. Ісіну және депротонизация жылдамдығы гидрогелдің табиғатына, байланыстырушы дәрежеге, дисперсияға және полимерлі гидрогельдердің морфологиясына байланысты.

8-суретте ерітінділердің электр өткізгіштігінің өзгеруінің уақыт өте келе гидрогельдердің моль қатынасына тәуелділігі көрсетілген. Қашықтан әрекеттесу кезінде минималды және максималды электр өткізгіштік аймақтары пайда болады, уақыт өте келе гидрогельдердің барлық қатынасы үшін ерітінділердің электр өткізгіштігі артады.



Сурет 8 – Әртүрлі қатынастағы ПАК-П4ВП гидрогельдерінің электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

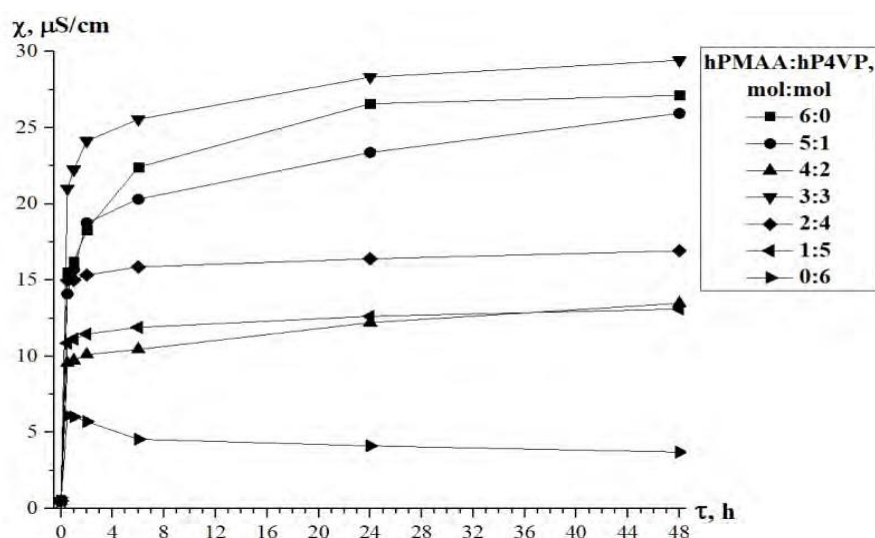
8-суреттен көріп отырғанымыздай, су ерітінділерінің минималды электр өткізгіштігі гидрогельдердің қашықтықтан әрекеттесуінің барлық уақыты үшін 2:4 қатынасында байқалады. Сондай-ақ меншікті электр өткізгіштіктің төмен мәндері ПАҚ-П4ВП=4:2 қатынасы кезінде қабылданады. Электр өткізгіштіктің максималды ауданы - гидрогельдің 3:3 қатынасы. Электр өткізгіштіктің ең жоғары мәндеріне 24 сағат өткеннен кейін қол жеткізіледі.

ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің ең аз электр өткізгіштігін карбоксил тобынан бөлінген протонның гетереатом винилпиридинмен байланысу нәтижесінде болуы мүмкін. Су ортасына батырылған кезде екі гидрогель де су молекулаларымен әрекеттесу нәтижесінде ісінуді бастайды. Карбонил топтары алдымен иондалады, содан кейін карбоксилатқа аниондар COO^- және сутегі иондары (протондар) H^+ ыдырайды.

Электр өткізгіштіктің жоғары мәні, өз кезегінде, екі гидрогельдің белгілі бір қатынасында карбоксил топтарының диссоциациясы протонды полинегіз азотының гетероатомдарымен байланыстыру процесінде басым болатындығын көрсетеді. Мұның себебі түйінаралық тізбектердегі байланыстардың конформациялық өзгеруі болуы мүмкін. Белгілі бір концентрацияда зарядталған NH^+ топтары молекула аралық тігістер түзуі мүмкін $\geq \text{N} \dots \text{H}^+ \dots \text{N} \equiv$, бұл макромолекулалық шарлардың бүктелуіне және протонның байланысуының төмендеуіне әкеледі [143].

3.1.4 ПМАҚ – П4ВП интерполимер жүйесінің сулы ортада өзара белсендірілу ерекшеліктері

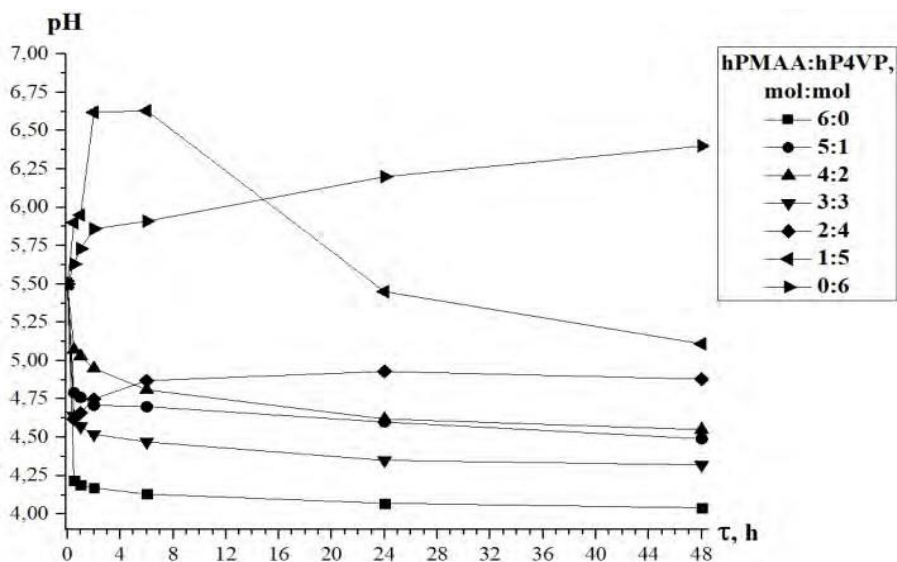
Гидрогельдер өзара әрекеттескен сайын ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінде сулы ерітінділердің электр өткізгіштігінде өзгерістер болады. Электрөткізгіштіктің уақытқа тәуелділігі 9-суретте көрсетілген [144].



Сурет 9 – Сулы ортада әртүрлі қатынастағы ПМАҚ-П4ВП гидрогельдерінің электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Деректерден көріп отырғанымыздай, электр өткізгіштіктің жоғарылауы ПМАҚ-П4ВП=3:3 қатынасында, қашықтан әрекеттесудің барлық уақытында жүріп, максималды мәнге 48 сағаттан кейін жеткенін байқауға болады. Өткізгіштіктің минималды мәндері тек әлсіз полинегіз, яғни, ПМАҚ-П4ВП= 0:6 жұбында тіркелген.

Электр өткізгіштіктің төмен және жоғары мәндері ионалмастырғыштардың иондану және диссоциация процестерімен тікелей байланысты. Карбоксил тобының диссоциациясы нәтижесінде сутек катионы бөлініп шығады, одан әрі байланысу винилпиридин молекуласындағы азот атомымен жүреді. Бұл төмен өткізгіштік мәндерінің негізгі себебі. Айта кету керек, электр өткізгіштіктің жоғары мәндері (мысалы, ПМАҚ-П4ВП=3:3) өзара белсендірілу нәтижесінде карбоксил топтарының диссоциация процесі протондар тобынан көп негізді гетероатоммен басым болатындығын көрсетеді. Өткізгіштіктің жоғары мәндері өзара белсендірудің жоғары дәрежесін көрсете алмайды [143,р. 47].



Сурет 10 – Сулы ортада әртүрлі қатынастағы ПМАҚ-П4ВП гидрогельдерінің pH көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Сутегі иондары концентрациясының уақытқа тәуелділігі 10-суретте көрсетілген [143,р. 47]. Суреттен көрініп тұрғандай, сутегі иондарының концентрациясының жоғарылауы ПМАҚ-П4ВП= 3:3 қатынасында жүреді. Бұл деректерді электр өткізгіштік мәндерімен салыстыру осы арақатынаста винилпиридин протондар тобынан гөрі карбоксил топтарының диссоциация процесі басым болады деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді.

H^+ иондарының концентрациясының едәуір төмендеуі ПМАҚ-П4ВП= 1:5 кезінде 6 сағат ішінде гидрогельдердің қашықтан әрекеттесуі кезінде болады. Нақты электр өткізгіштік жағдайында бұл қатынас электр өткізгіштік мәндерінің өте жоғары емес екенін көрсетеді. Мұндай өзара әрекеттесудің нәтижесі-антииондарсыз бірдей атаумен зарядталған топтардың пайда болуы. Нәтижесінде қышқыл және негізгі гидрогельдердің жоғары иондалған күйге

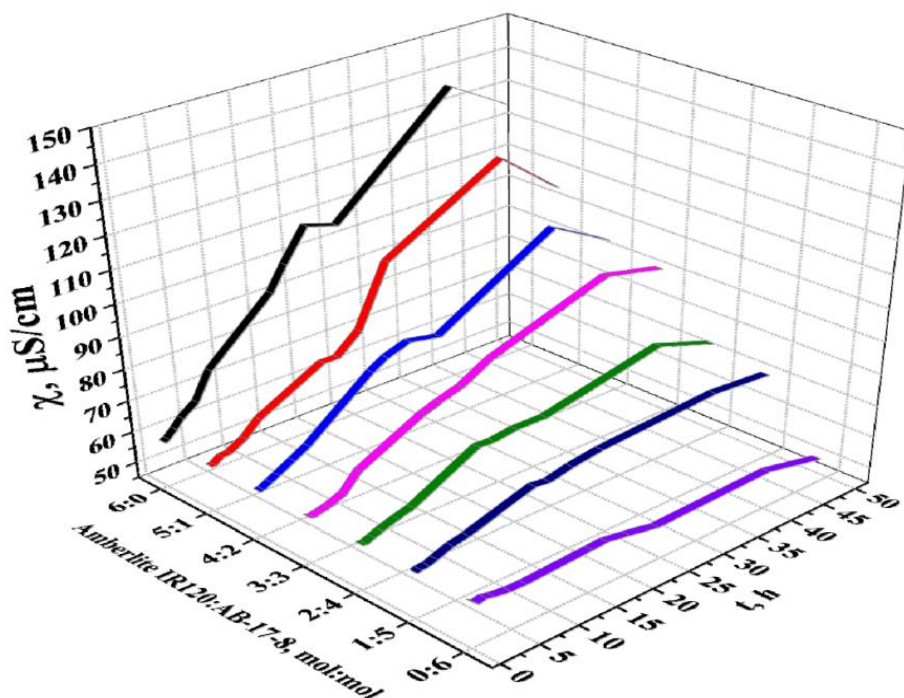
ауысуы. Протондардың максималды саны полиқышқылдың қатысуымен бөлінеді (ПМАҚ-П4ВП=6:0), бұл -COOH топтарының диссоциациясына тікелей байланысты.

Артық H^+ иондарының пайда болуы жоғары ісіну жылдамдығымен және -COOH топтарының диссоциациясымен, сондай-ақ негізгі топтардың жеткіліксіз ісіну жылдамдығымен және олардың төмен концентрациясымен байланысты. Су ортасында OH^- концентрациясының жоғарылауы ісінудің төмен жылдамдығымен және -COOH топтарының төмен концентрациясымен, сондай-ақ ісінудің жоғары жылдамдығымен және негізгі функционалды топтардың H^+ иондарымен әрекеттесуімен байланысты.

3.2 Неодим иондарын сұрыпты бөлу

3.2.1 Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимер жүйесімен неодим иондарын бөлу

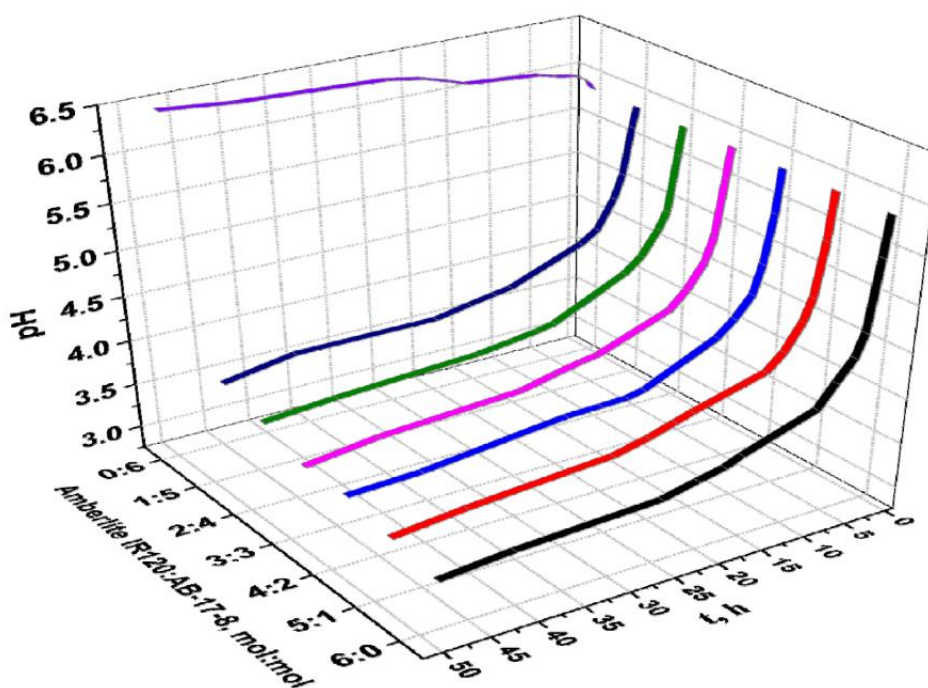
Мольдік қатынасы мен уақытына байланысты неодим (III) сульфаты ерітіндісінің нақты электрөткізгіштігі мен рН көрсеткіштері 11, 12-суреттерде көрсетілген [141,р. 28].



Сурет 11 – Неодим (III) сульфаты ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігінің ион алмастырғыштардың моль қатынасына және уақытқа тәуелділігі

Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимер жүйесінің қатысуымен неодим (III) сульфаты ерітіндісінің электр өткізгіштігінің айтарлықтай өзгеруін қамтамасыз етеді, атап айтқанда, барлық Amberlite IR120-AB-17-8 моль қатынасы үшін электрохимиялық параметр уақыт өте келе артады, 0:6 - дан басқа бұл жағдайда

протондардың нақты мөлшерінің бір бөлігі жеке АВ-17-8 анионитінің гетероатомымен байланысады. Amberlite IR120 жеке катион алмасу шайыры тұзды ерітіндіде иондалған кезде функционалды топтардың диссоциациялануына ұшырайды, содан кейін реакция ортасында протондар шығарылады - бұл электр өткізгіштіктің жоғарылауының негізгі себебі. Интерполимер жұптарындағы макромолекулалық полимерлі құрылымдар өзара активтенудің арқасында айтарлықтай конформациялық өзгерістерге ұшырайды және нәтижесінде құбылыс жоғары иондалған күйге өтеді. Электр өткізгіштіктің жоғары мәні Amberlite IR120 - АВ-17-8 = 5:1 қатынасында қашықтықтан әрекеттесудің барлық уақытында байқалады.



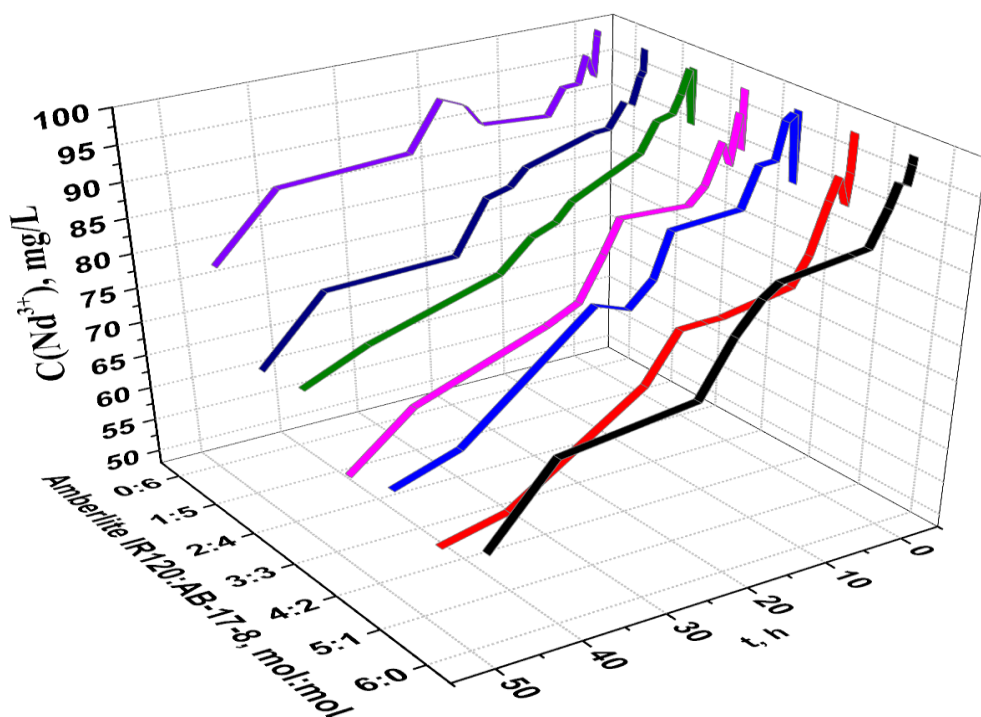
Сурет 12 – Неодим (III) сульфаты ерітіндісінің рН көрсеткіштерінің ион алмастырғыштардың моль қатынасына және уақытқа тәуелділігі

12-суреттегі мәліметтерге сүйенсек, жеке Amberlite IR120 макромолекуласының қатысуымен сирек кездесетін металл тұзының рН мәндерінің аздап сызықтық төмендеуі функционалды топтардың H^+ және OH^- топтарына бөлінуінің тікелей нәтижесі болып табылады. Жеке АВ-17-8 анионитінің қатысуымен мүлдем қарама-қарсы жағдай байқалады. рН төмендеуі протондардың бір бөлігі арқылы ион алмасу шайырының иондалуын, су молекулаларының пайда болуын көрсетеді, интерполимер жүйесінің компоненттері өзара әрекеттесу кезінде иондалады деп айтуға болады. Алынған мәліметтер Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимерлер жүйесіндегі барлық молярлық қатынастар үшін уақыт өте келе рН мәндерінің төмендеуін көрсетеді. Сутегі иондарының жоғары концентрациясы Amberlite IR120 - АВ-17-8 = 5:1 қатынасында байқалады. Протон концентрациясының жоғарылауы қашықтағы өзара әрекеттесу кезінде катиониттің функционалды топтарының қосымша

диссоциациясы нәтижесінде пайда болады деп қорытынды жасауға болады [133,р. 2305].

Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимер жүйесімен сорбция кезінде неодим иондарының иондық радиусының әсерін жоғарыда көрсетілген электрохимиялық қисықтардан байқауға болады (сурет 11,12). Неодим иондарының сорбциясы барлық моль қатынасы үшін электр өткізгіштіктің жоғарылауымен бірге жүреді (0:6 қоспағанда - жеке АВ-17-8 болған кезде электр өткізгіштік уақыт өте келе төмендейді) 40 сағатқа дейін, осы уақыттан кейін параметр аздап төмендейді. Сутегі иондарының концентрациясы уақыт өте келе 0:6 қатынасынан басқа барлық қатынастар үшін артады. рН мәндерінің төмендеуі диссоциация ассоциация процесінен басым болатын функционалды топтардың қосымша диссоциациялану фактісін көрсетеді [141,р. 28].

Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде Nd^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі ион алмастырғыштардың моль арақатынасына және уақытқа байланысты 13-суретте көрсетілген [141,р. 28].

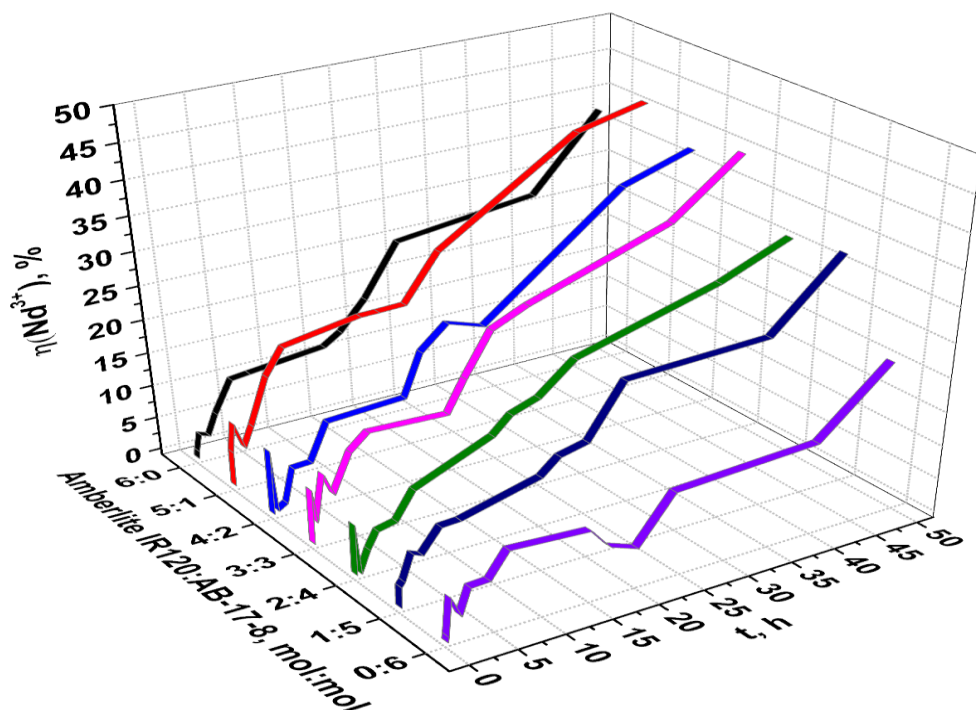


Сурет 13 - Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Nd^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі

Уақыт өте келе ерітіндінің концентрациясының төмендеуі интерполимер жүйемен неодим иондарының сіңуінің пайда болуын көрсетеді. Неодимнің қарқынды сорбциясы Amberlite IR120 - АВ-17-8=4:2 қатынасында өзара әрекеттесуден 10 минут өткеннен кейін пайда болғанын байқаймыз, ерітінді концентрациясы 100 мг/л-ден 90,31 мг/л-ге дейін төмендеген, Amberlite IR120 - АВ-17-8=6:0 қатынасы үшін концентрация 98,90 мг/л-ге дейін, ал Amberlite

IR120 - AB-17-8=0:6 қатынасы үшін 99,20 мг/л дейін төмендеген. Одан әрі дәл осы қатынаста концентрацияның қайта жоғарылау құбылысын байқауға болады, бұл релаксация әсерінен сорбцияланған сирек жер металы иондарының бір бөлігінің ерітіндіге қайта шығарылғанымен түсіндіріледі. 4,5 сағаттан бастап сорбцияның нақты максимумы интерполимерлі жүйенің 5:1 жұбында байқалады. Жоғарыда айтылғандай, бұл қатынас катионит пен аниониттің максималды иондану аймағы болып табылады. Жалпы сорбция процесінің қарқындылығы осы қатынаста өзара әрекеттесудің 48 сағатына дейін жүргенін байқаймыз, неодимнің бастапқы концентрациясы Amberlite IR120 - AB-17-8=5:1 қатынасында 55,68 мг/л-ге дейін, ал жеке катионит болған қатынаста - 61,59 мг/л-ге дейін және жеке анионит болған қатынаста 77,98 мг/л-ге дейін төмендеген [141, p. 28].

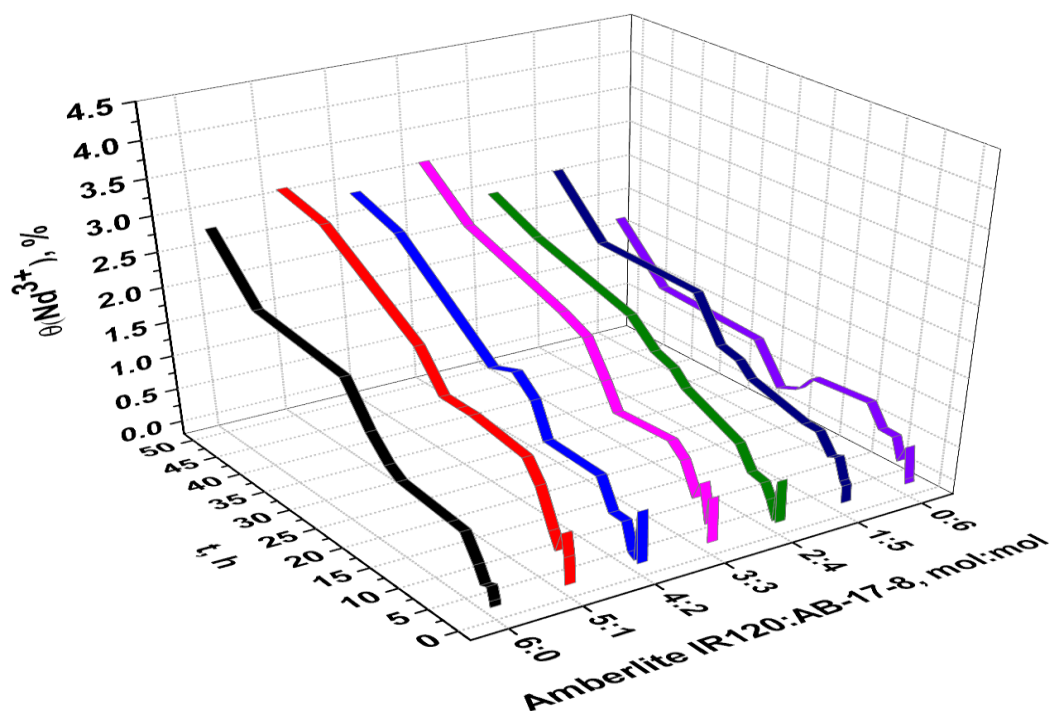
Amberlite IR120 - AB-17-8 интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Nd^{3+} иондарын сіңіру дәрежесі 14-суретте көрсетілген [141, p. 28].



Сурет 14 - Amberlite IR120 - AB-17-8 интерполимерлі жүйесімен сіңіру кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Nd^{3+} иондарын сору дәрежесі

Nd^{3+} иондарының шығарылу дәрежесі уақыт өте келе артады, бұл параметр максималды мәні бар қатынасы Amberlite IR120-AB-17-8= 5:1 болатындығы байқалады. Сору дәрежесінің едәуір ұлғаюы 24 сағаттан 48 сағатқа дейінгі уақыт аралығында, сорбцияның 27,43%-дан 42,32%-ға дейін ұлғаюы байқалады. Жеке Amberlite IR120 үшін өсім 25,48%-дан 38,41%-ға дейін, AB-17-8 үшін 12,00% - дан 22,02% -ға дейін көрсетіп тұр.

Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимерлік жүйесінің Nd^{3+} иондарына қатысты ион алмастырғыштардың молярлық қатынасына және уақытқа байланысты полимер тізбегінің байланысу дәрежесі 15-суретте көрсетілген [141, p. 28].



Сурет 15 - Amberlite IR120-AB-17-8 интерполимерлік жүйесімен сорбциялау кезінде Nd^{3+} иондарына қатысты полимер тізбегінің байланысу дәрежесінің ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына тәуелділігі

Интерполимер жүйесіндегі сорбция параметрінің елеулі ұлғаюы сорбция басталған сәттен бастап байқалады (0,1 сағат). Amberlite IR120 - AB-17-8=5:1 қатынасындағы байланыстыру дәрежесі 0,39% құрайды, ал Amberlite IR120 үшін ол 0,08%, ал AB-17-8 үшін 0,07%. Amberlite IR120 - AB-17-8=6:0 және Amberlite IR120 - AB-17-8=0:6 қатынастарымен салыстырғанда кейінгі күшті өсім өзара әрекеттесуден жарты сағат өткеннен кейін ақ байқалады, параметр Amberlite IR120 - AB-17-8=5:1 қатынасы үшін 0,72%-ды көрсетсе, жеке катионит үшін 0,27%, ал жеке анионит үшін 0,52% тіркелді. Интерполимерлік жүйенің дәл осы қатынасында өзара әрекеттесудің 15-ші сағатында неодим иондарының қарқынды байланысу дәрежелері анықталды. Интерполимер жұп үшін ол 1,58% құраса, жеке катионит үшін ол 0,92%, ал жеке анионит үшін 0,82%-ды құрап отыр. Сорбцияның аяқталуы (40 сағат) полимерлік тізбектің байланыстыру дәрежесі мәндерінің қатты айырмашылығымен бірге жүреді, Amberlite IR120 - AB-17-8=5:1 үшін байланыстыру дәрежесі 3,06%, ал Amberlite IR120 2,10% және AB-17-8 үшін 1.06%. Параметрдің максималды мәнге 48 сағаттан кейін жетеді, интерполимер жұбы үшін ол 3,23%, Amberlite IR120 үшін 2,89%, AB-17-8 үшін 1.80% [141, p. 28].

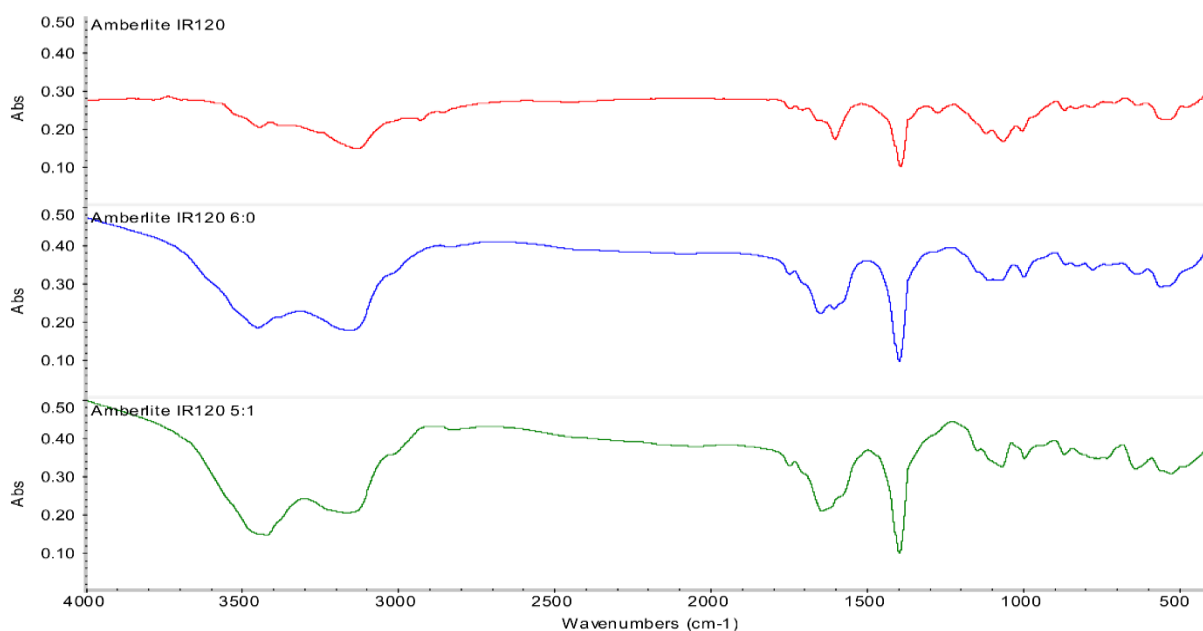
3-кестеде Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимерлік жүйенің неодим иондарына қатысты динамикалық алмасу сыйымдылығының мәндері көрсетілген.

Кесте 3 - Amberlite IR120 - АВ-17-8 интерполимерлік жүйесінің динамикалық алмасу сыйымдылығы (ммоль/мг)

Мольдік қатынас	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
Уақыт (сағ.)							
0,1	0,028	0	0	0,098	0	0	0,046
0,5	0,057	0,2	0,087	0,15	0	0	0,057
1,5	0,77	0,87	0,96	1,01	0,81	0,90	0,87
2,5	0,83	0,97	0,90	1,12	0,83	0,98	0,93
4,5	0,89	1,19	1,13	1,04	1,09	1,07	0,98
6,5	0,95	1,29	1,17	1,30	1,27	1,17	1,01
15	1,39	1,52	1,75	1,88	1,97	1,42	1,25
17	1,42	1,53	1,81	1,89	1,83	1,35	1,43
20	1,70	1,59	2,10	1,94	1,69	1,46	1,58
24	2,25	2,40	2,15	2,20	2,16	2,23	1,69
40	1,85	2,54	2,43	2,37	2,79	2,08	2,08
48	2,98	3,15	2,9	2,86	2,98	2,77	2,04

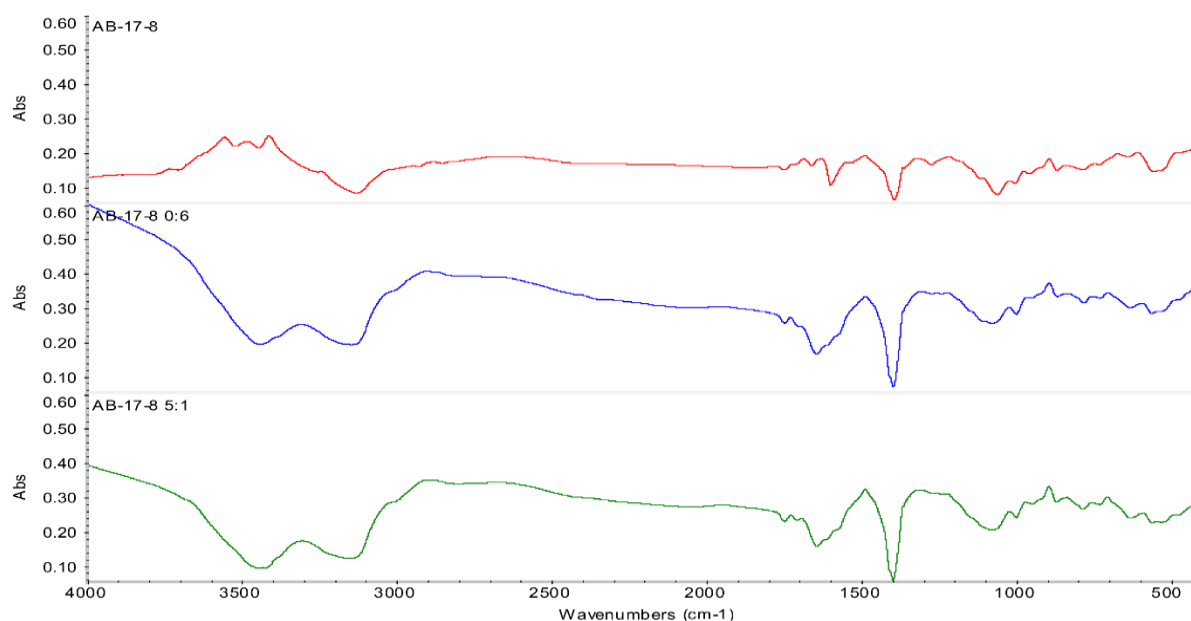
Катионалмастырғыш шайыр мен анионалмастырғыш шайырдың бастапқы және сорбциядан кейінгі ИҚ, ДСК және ЭДС, ТГА сипаттамалары

Amberlite IR120 бастапқы ИҚ спектрлері (Nd^{3+} сорбцияланған иондарсыз), жеке Amberlite IR120 (Nd^{3+} сорбцияланған иондарымен) және Amberlite IR120-АВ-17-8=5:1 интерполимерлерінің жұбынан (Nd^{3+} сорбцияланған иондарымен) бастапқы уақыттан бастап 0,5 сағат өзара әрекеттесу аралығындығы уақыт көрсеткіші 16-суретте көрсетілген [141,р. 28]. Бензол сақинасымен байланысқан сульфотоптардың сіңіру жолақтары $625\text{-}570\text{см}^{-1}$ аймағын қамтиды. ИҚ спектрінен көрініп тұрғандай Nd^{3+} ионымен қаныққан Amberlite IR120 ионитінде $700\text{-}500\text{см}^{-1}$ аймағында жолақтардың өзгерісі байқалады. Ол өз кезегінде $\text{S} - \text{O} \rightarrow \text{Nd}$ тобының созылу тербелістеріне тиесілі. Бұл өзгеріс Amberlite IR120 иониті құрамындағы сульфотоп пен неодим ионының арасында координациялық байланыстардың түзілуімен түсіндіріледі. Amberlite IR120-АВ-17-8=6:0, Amberlite IR120-АВ-17-8=5:1 қатарындағы құрылымдардың оптикалық тығыздығының төмендеуі неодим иондарының сорбциясының салдары болып табылады.



Сурет 16 – ИҚ спектрлер: Amberlite IR120; Amberlite IR120 6:0 (Nd^{3+} иондарымен); Amberlite IR120 5: 1 (Nd^{3+} иондарымен)

17-суретте бастапқы АВ-17-8 (Nd^{3+} сорбцияланған иондарсыз), АВ-17-8 (Nd^{3+} сорбцияланған иондармен) және АВ-17-8-нің 5:1 (Nd^{3+} сорбцияланған иондармен) өзара әрекеттесу уақытынан 0,5 сағат өткеннен кейінгі ИҚ спектрлері ұсынылған [141,р. 28].



Сурет 17 – ИҚ спектрлер: АВ-17-8; АВ-17-8 0:6 (Nd^{3+} иондарымен); АВ-17-8 5:1 (Nd^{3+} иондарымен)

Сирек жер металл ионының сорбциясынан кейін абсорбцияның өзгеруі байқалады, толқындық сандар интервалы $3400\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, олар карбоксил

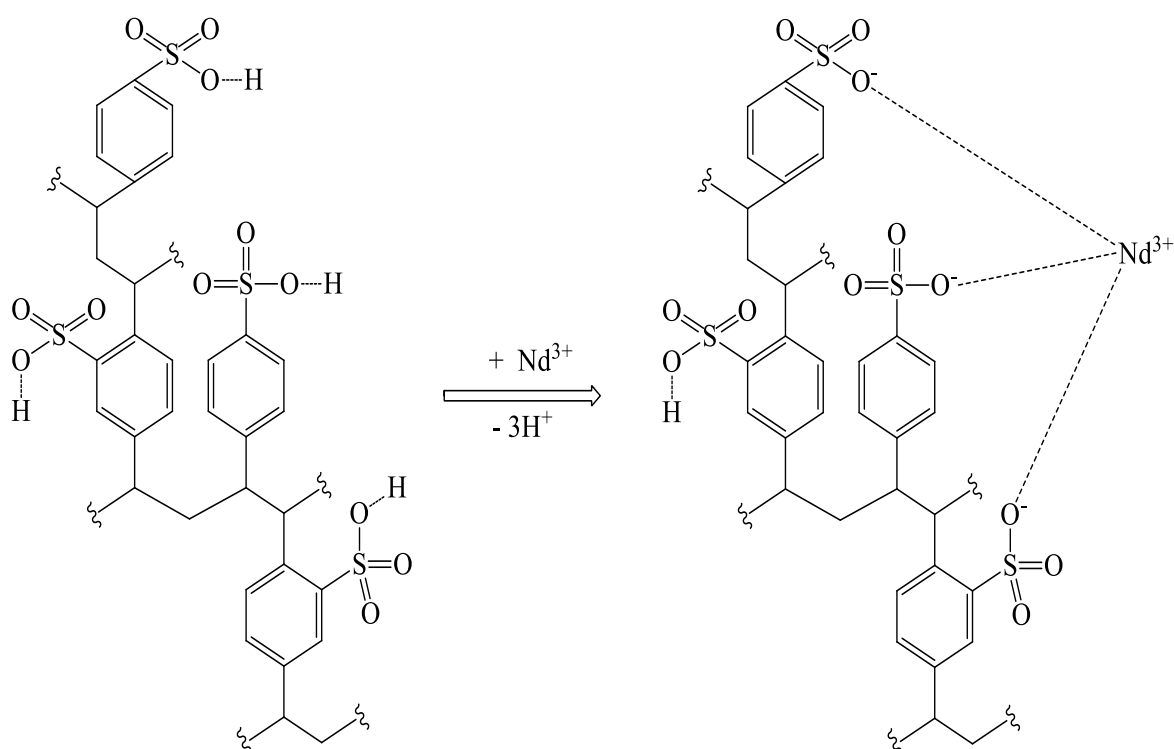
тобындағы N-H тобының иілу тербелістеріне тиесілі. Мұнда интерполимерлік жүйеде Nd^{3+} иондарының қарқынды сіңірілуі және біріншілік аминнің гидроксотобын ықтимал ағыстыруы нәтижесінде абсорбция мәндері өзгерген. Аниониттің -ОН топтарының иілу тербелістеріне байланысты жолақтардың серпінділігі $1600\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ аралығында төмендегенін көруге болады. Бұл сіңіру процесі кезінде аниониттің -ОН топтарының ығысуымен түсіндіріледі. Ал, метилен тобының деформациялық тербелістеріне $1400\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ аймағындағы абсорбция жолақтарын ($-\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{...OH-}$ функционалды тобы) жатқызуға болады. Сирек жер металы ионының сорбциясынан кейін бұл жолақ қысқа толқынды аймаққа ығысып, $1450\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ аймағында жаңа абсорбциялық жолақтар пайда болғанын байқауымызға болады. Бұл функционалды топ пен металл ионы арасында координациялық байланыстың түзілгенімен түсіндіріледі.

Amberlite IR120 копфункциялы ионалмастырғыш шайырына неодим екі механизммен сорбциялануы мүмкін.

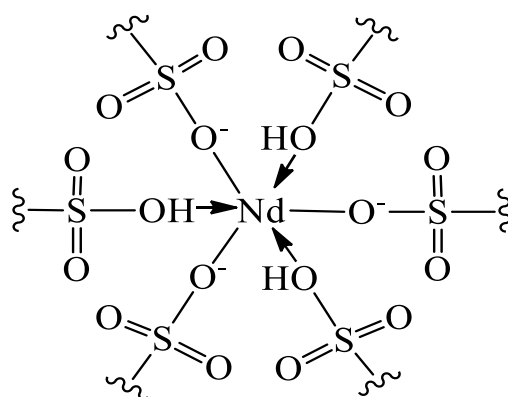
1. Катион алмасу механизмі бойынша неодим ионының сутегі иондарымен алмасуы нәтижесінде ерітіндіде комплекстер түзілуі мүмкін.

2. Неодим ионы ион алмастырғышпен ионды-координациялық байланысу нәтижесінде комплекс түзуі мүмкін.

Сіңіру процесі кезінде катион алмасу және ионды-координациялық комплекс түзу механизмі бойынша Amberlite IR120 ионалмастырғыш шайырымен неодим ионының байланысу нәтижесінде түзілген қосылыстың ықтимал құрылымы 18, 19-суреттерде сипатталады.



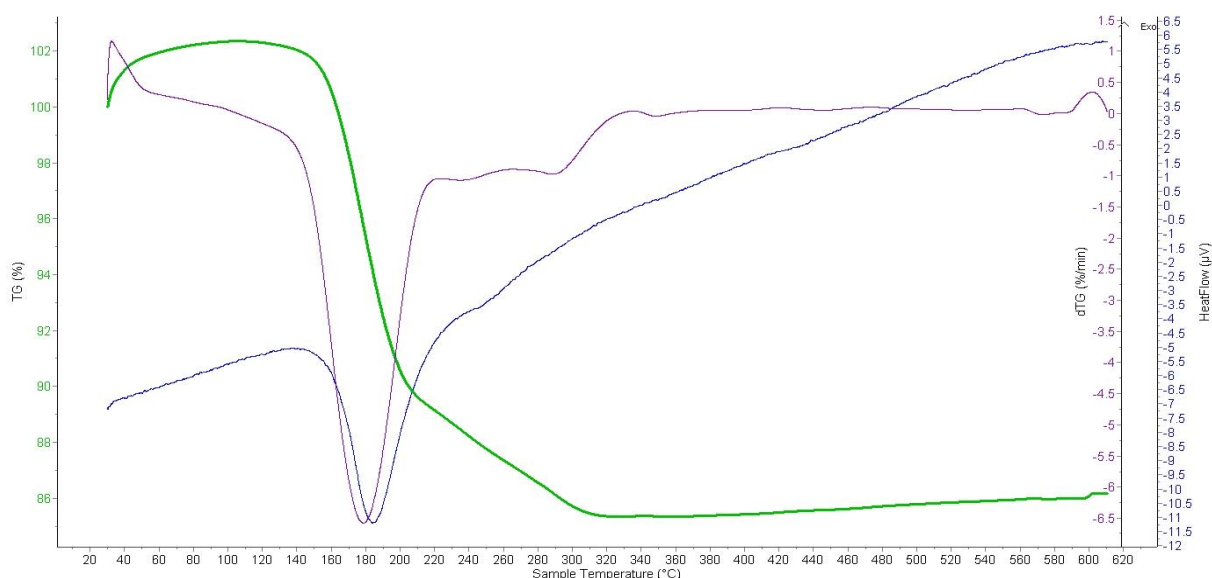
Сурет 18 – Катион алмасу механизмі арқылы түзілген неодим қосылысының ықтимал құрылымы



Сурет 19 – Ионды-координациялық механизмi арқылы түзілген неодим қосылысының ықтимал құрылымы

Бастапқы ион алмастырғыштар мен Amberlite IR120-AB-17-8= 5:1 қатынасы үшін термогравиметриялық талдаудың (ТГ, ДТГ) нәтижелері.

Неодим сульфатының ТГА қисықтары 20-суретте көрсетілген [141,р. 28].

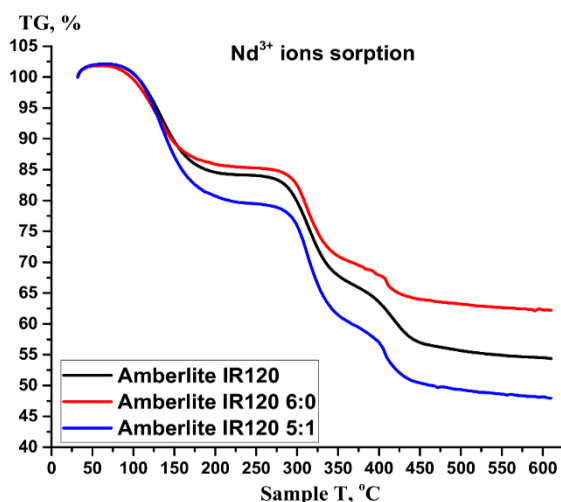


Сурет 20 - Неодим сульфатының ТГА қисықтары

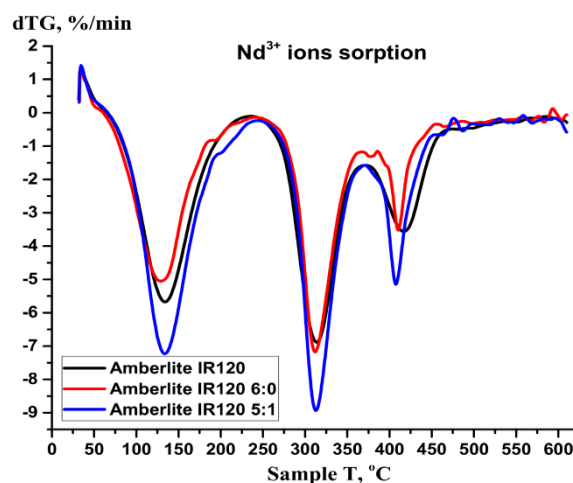
Неодим (III) сульфатының термиялық ыдырауы 140°C-тан 200°C-қа дейін, содан кейін 310°C-қа дейін жетеді. Мұны масса жоғалтудың қатты төмендеуі (параметр 100% - дан 86% - ға дейін төмендейді), сонымен бірге масса жоғалту жылдамдығы (140°C-тан 190°C-қа дейін) одан әрі жоғарылағанда (190°C-тан 310°C-қа дейін) төмендейтінін атап өткен жөн. Бұл температуралық аймақ.

Бастапқы Amberlite IR120 (сіңірілмеген Nd^{3+}), жеке Amberlite IR120 (Nd^{3+} иондарымен) және Amberlite IR120 интерполимерлер жұбынан Amberlite IR120-AB-17-8=5:1 (Nd^{3+} иондарымен) (макромолекулалық құрылымдар 0,5 сағат өзара әрекеттесу уақытынан алынады, өйткені бұл уақытта сорбция параметрлерінің айырмашылығы максималды) термиялық ыдырауын салыстыру 21-суретте

көрсетілген (сәйкесінше а,б) [133,р. 2305]. Алғашқы термогравиметриялық қисықта 30-дан 100°C-қа дейінгі температура аралығында үлгілер оның массасының өзгеруіне әкелетін өзгерістерге ұшырамайды. Үлгінің термиялық ыдырауы бірнеше сатыда жүреді. Бірінші кезең 100°C пен 220°C аралығындағы диапазонды қамтиды, мұндағы масса жоғалту су молекулаларының булануымен түсіндірілсе, екіншісі кезең 240°C пен 360°C аралығында, бұл полимер тізбектерінің бұзылуымен байланысты болуы мүмкін (алифатты қосылыстарды -с-с- байланысының үзілуі) және соңғысы 375°C пен 470°C аралығындағы диапазонды қамтиды, мұндағы масса жоғалту аралығында полимер одан әрі ыдырап H₂, CO бөлінеді. 2-ші қисықта 5:1 қатынасындағы Амберлайттың деструкциясы жылдамдығы $\approx 80^\circ\text{C}$ температурада күрт өсе бастайды және $\approx 130^\circ\text{C}$ шыңына жетеді°C. Бұл температурада ыдыраудың максималды жылдамдығы $\approx 7,5\%$ / мин, сонымен қатар шыңдар $\approx 310^\circ\text{C}$ және $\approx 410^\circ\text{C}$ температурада байқалады. Зерттеулерден көрініп тұрғандай, модификацияланған катионит қисықтары біршама жоғары термиялық тұрақтылықты көрсетеді. 5:1 қатынасындағы Амберлайтпен салыстырғанда бастапқы амберлайт пен 6:0 қатынасындағы амберлайттың масса жоғалту процесі қарқынды жүреді. Оны құрылымдарында сорбцияланған металл жоқ және аз мөлшерде болғанымен түсіндіруге болады. 620 градустан кейін тұрақтану белгілері бар, оны тұрақтану аймағы деп тануға болады.



(a)

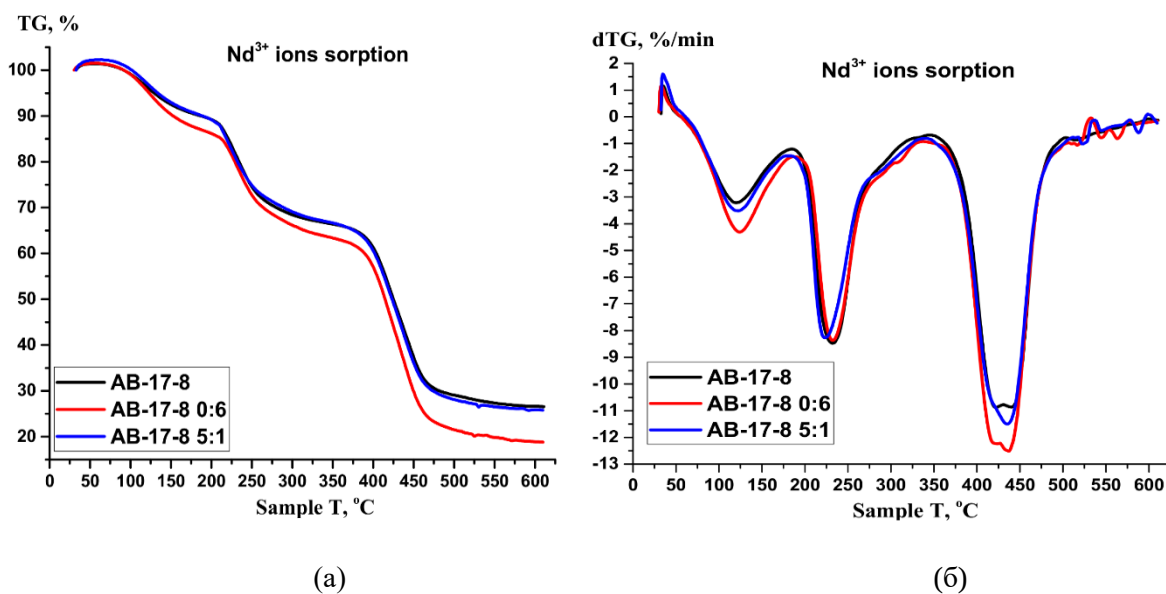


(б)

Сурет 21 – Термодеструкция қисықтарын салыстыру (массаның жоғалуы (а) және массаның жоғалу жылдамдығы (б)) Amberlite IR120; Amberlite IR120 6: 0 (Nd³⁺ иондарымен); Amberlite IR120 5: 1 (Nd³⁺ иондарымен)

22-суретте бастапқы АВ-17-8 (Nd³⁺ иондарынсыз), АВ-17-8 (Nd³⁺ иондарымен) және АВ-17-8 5:1 қатынасында (Nd³⁺ иондарымен) 0,5 сағат өзара әрекеттесу уақытындағы ТГА қисықтары көрсетілген (сәйкесінше а, б). Үлгілердің термиялық ыдырауы үш кезеңде жүреді. Термогравиметриялық қисықта үлгілердің термиялық ыдырауы $\approx 60^\circ\text{C}$ -тан басталатынын көруге

болады. әрі қарай, 75°C-тан 180°C-қа дейінгі температура интервалында үш үлгіде шамалас жүреді (салмақ жоғалту 10%). Бұл үш жағдайда да полимер бойындағы судың жойылуымен байланысты. 180°C-тан 300°C-қа дейінгі аралықтағы диапазонды қамтитын екінші кезеңге біртіндеп ауысқанда $\approx 10\%$ массаның шамалы жоғалуы байқалады. Бұл полимер тізбектерінің бұзылуымен байланысты болуы мүмкін. Термиялық ыдыраудың соңғы кезеңі 370°C-тан 500°C-ға дейінгі диапазонында жүреді. DTG туынды қисығы 110°C, 220°C және 430°C температурада бірнеше шыңдарды көрсетеді. 400°C-тан 460°C-қа дейінгі диапазонда үлкен эндотермиялық шың бар, бұл полимер-металл кешенінің толық деградацияға ұшырағандығын көрсетеді. Бұл үлгілердегі массаның жоғалуы жалпы массаның шамамен $\approx 75\text{--}70\%$ құрайды.



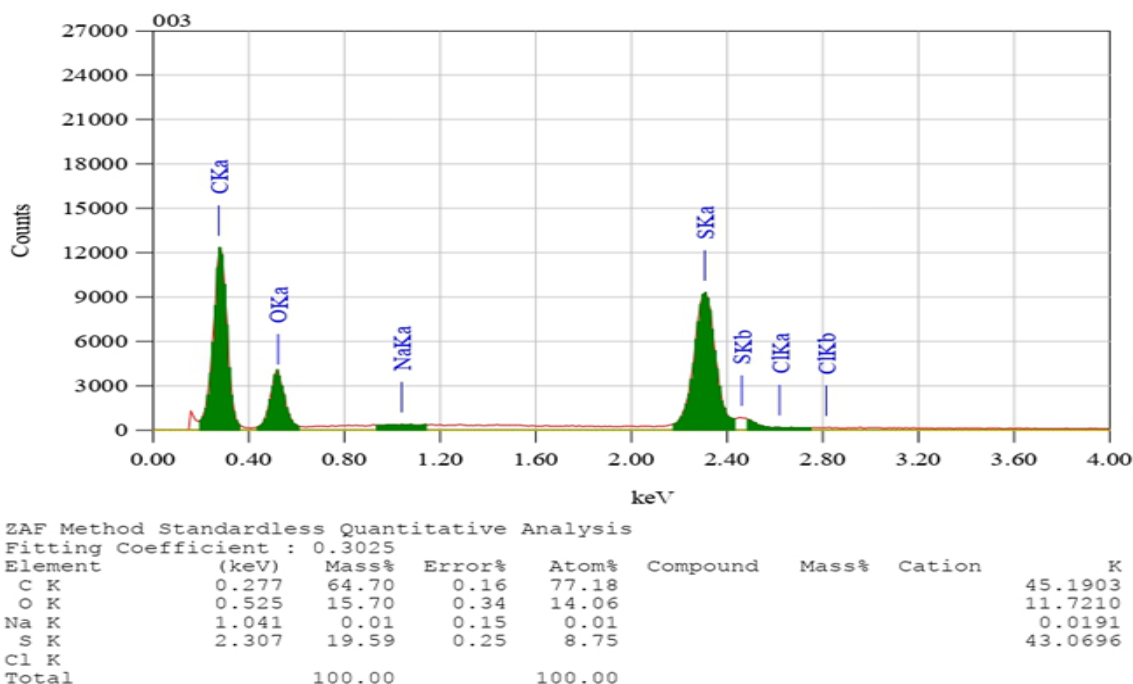
Сурет 22 - Термодеструкция қисықтарын салыстыру (массаның жоғалуы (а) және массаның жоғалу жылдамдығы (б)) AB-17-8; AB-17-8 0:6 (Nd^{3+} иондарымен); AB-17-8 5:1 (Nd^{3+} иондарымен)

Сканерлеуші электронды спектроскопия әдісі арқылы алынған ион алмастырғыштардың электронды кескіндері мен нүктелік спектрлері.

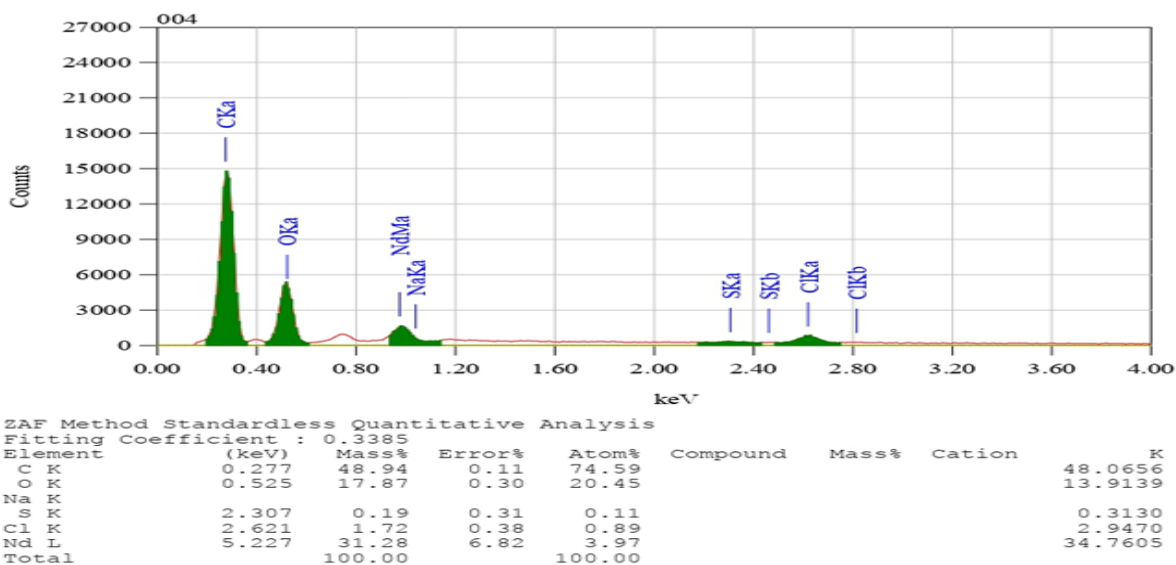
Жүргізілген зерттеулер соңында таза және сорбцияға қатысқан иониттерге сканерлеуші электрондық микроскоп және элементті анализ көмегімен талдау-зерттеу жұмыстары жүргізіліп, құрамы анықталды.

Amberlite IR120 бастапқы (Nd^{3+} сорбцияланған иондарсыз) және Amberlite IR120-AB-17-8=5:1 интерполимерлерінің жұбынан (Nd^{3+} сорбцияланған иондарымен) Amberlite IR120 бастапқы уақыттан бастап 0,5 сағат өзара әрекеттесуден кейінгі иониттердің құрамындағы өзгерістер 23 суретте көрсетілген (сәйкесінше а және б). Спектрлер таза ионит құрамында C, O, S және аз мөлшерде Na бар екенін анықтады. Бастапқы иониттің 77,18%-ын C, 14,06 %-ын O, 8,75%-ын S және 0,01%-ын Na құраған. Суреттерде көрініп тұрғандай, зерттеу нәтижелері сорбциядан кейінгі иониттердің құрылымында Nd^{3+} иондарының кездесетінін дәлелдеп отыр. Amberlite IR120-AB-17-8=5:1

интерполимерлерінің жұбындағы (Nd^{3+} сорбцияланған иондарымен) Amberlite IR120 ионитінің жалпы алғанда 34,76%-ын Nd^{3+} ионы құрап отыр.



(a)

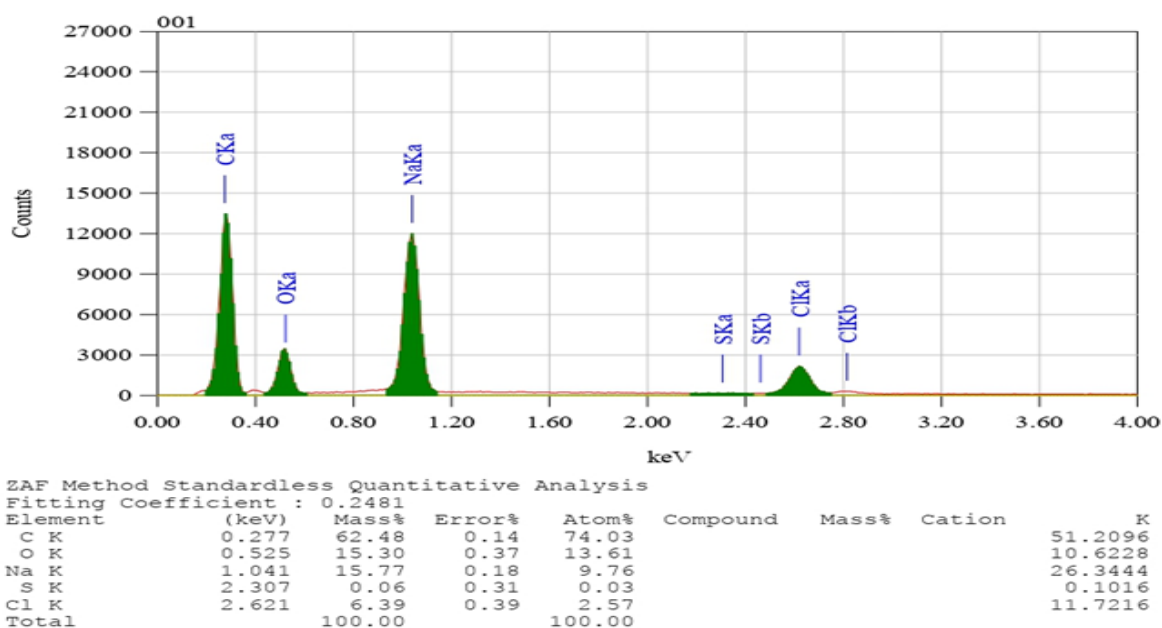


(б)

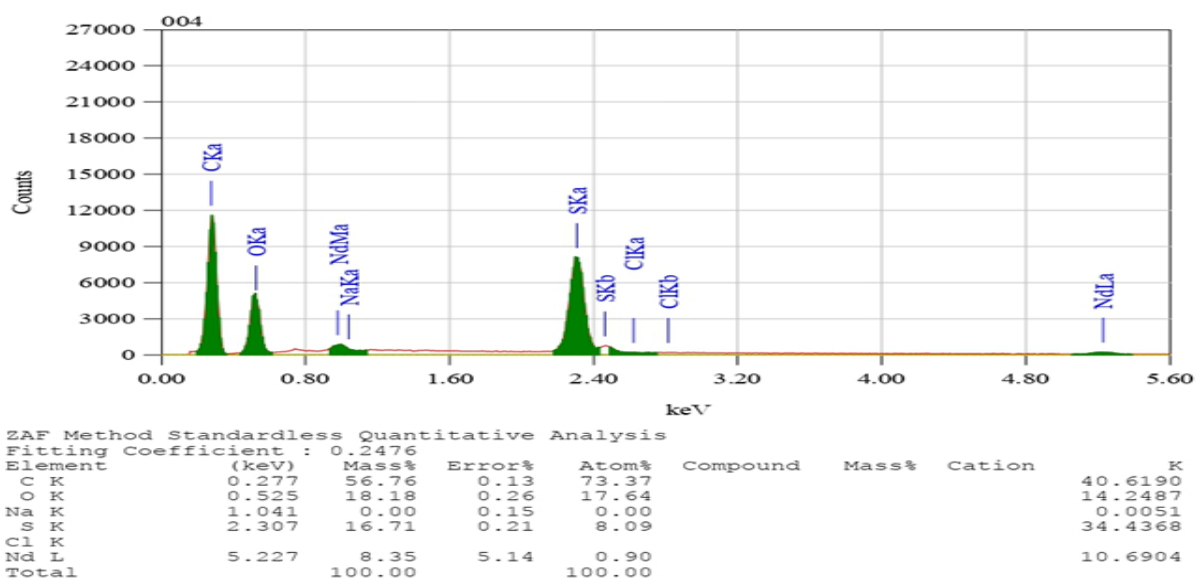
Сурет 23 – Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған сорбцияға дейінгі Amberlite IR120 (а) және сорбциядан кейінгі Amberlite IR120 (б) ион алмастырғыштарының нүктелік спектрі

AB-17-8 бастапқы (Nd^{3+} сорбцияланған иондарсыз) және Amberlite IR120-AB-17-8=5:1 интерполимерлерінің жұбынан (Nd^{3+} сорбцияланған иондарымен) AB-17-8 бастапқы уақыттан бастап 0,5 сағат өзара әрекеттесуден кейінгі

иониттердің құрамындағы өзгерістер 24-суретте көрсетілген (сәйкесінше а және б).



(a)



(б)

Сурет 24 – Сканерлеуші электронды микроскоп арқылы алынған сорбцияға дейінгі АВ-17-8 (а) және сорбциядан кейінгі АВ-17-8 (б) ион алмастырғыштарының нүктелік спектрі

24-суреттен бастапқы АВ-17-8 ионитімен салыстырғанда Amberlite IR120-АВ-17-8=5:1 интерполимерлерінің жұбындағы (Nd^{3+} сорбцияланған иондарымен) АВ-17-8 ионитінің 10,69%-ын металл ионы құрағанын көруге болады.

3.2.2 ПАҚ - П4ВП интерполимер жүйесімен неодим иондарын бөлу

Су ерітіндісінде неодим (III) нитраты диссоциациялану, иондану, иондық жұптар түзу процестеріне ұшырайды. Нитраттың диссоциациясы 3 сатыда жүреді: 1-ші сатыдағы тұрақты мән 2-ші және 3-ші сатыларда тұрақтыларға қарағанда әлдеқайда жоғары. Осыған байланысты интерполимер жүйесі диссоциацияланған СЖМ иондарымен әртүрлі механизмдер бойынша байланысады.

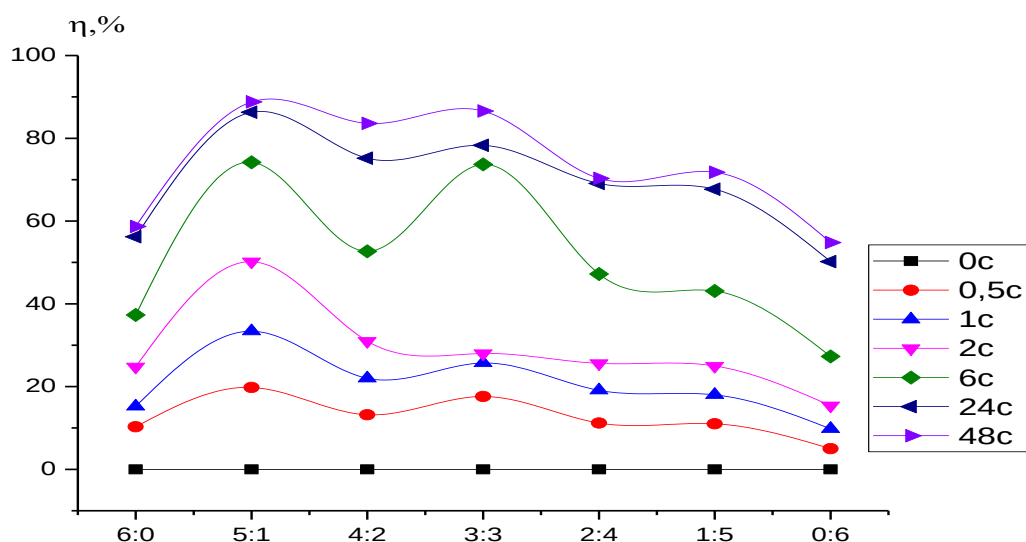
Келесі химиялық реакциялар жүреді:

1) Карбоксильді топтардың диссоциациясымен қатар неодим нитратының диссоциациясы;

2) Протондарды поли-4-винилпиридинмен байланыстыру есебінен гидрогельдерді өзара белсендіру;

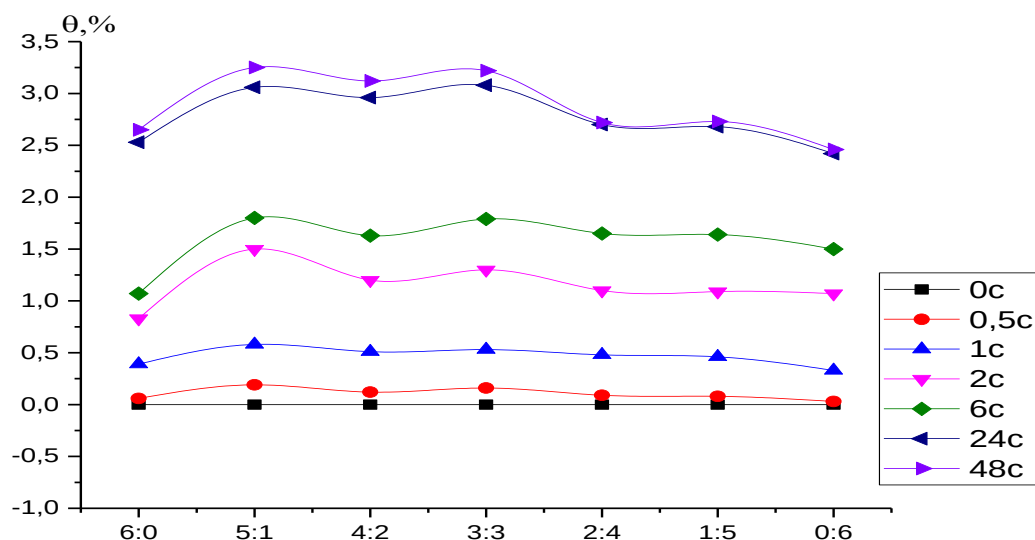
3) Неодим иондарын гидрогельдермен сорбциялау.

25-сурет ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің неодим иондарының экстракция дәрежесінің уақыт өте келе гидрогельдердің моль қатынасына тәуелділігін көрсетеді [146]. Көрсеткіш барлық қатынастар үшін уақыт өте келе артады (жеке ПАҚ гидрогельдері мен П4ВП қоса). Өзара әрекеттесудің алғашқы алты сағаты металдың ең қарқынды сорбциясын қамтамасыз етеді. Жеке ПАҚ және П4ВП сорбция дәрежесі сәйкесінше 37,8 және 28,3% құрайды. Деректерден көріп отырғанымыздай, жоғары иондану аймақтары 5:1, 3:3 қатынасы болып табылады. Өзара әрекеттесудің 6 сағатынан кейін сорбция дәрежесі тиісінше 74,3% және 72,5% - ды құрайды. 24 сағат қашықтықтан өзара әрекеттесу арқылы сорбция дәрежесі 5:1, 3:3 қатынасында сәйкесінше 86,8% және 80,3% құрайды. Одан әрі ұлғаюы (48 сағатқа дейін) шамалы, бұл интерполимер жүйесінің тепе-теңдік күйге шығуын көрсетеді. Экстракция дәрежесі 5:1, 3:3 қатынастары үшін 93,5% және 91,7% құрайды.



Сурет 25 - Неодим иондарының сорбция дәрежесінің уақыт өте келе ПАҚ және П4ВП гидрогельдерінің мольдік қатынасына тәуелділігі

26-суретте неодим иондарына қатысты ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің полимерлі тізбегінің байланысу дәрежесі көрсетілген [146,р. 53].



Сурет 26 - Неодим иондарына қатысты ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінде полимерлік тізбектің металл иондарымен байланысу дәрежесінің гелдердің моль қатынасына тәуелділігі

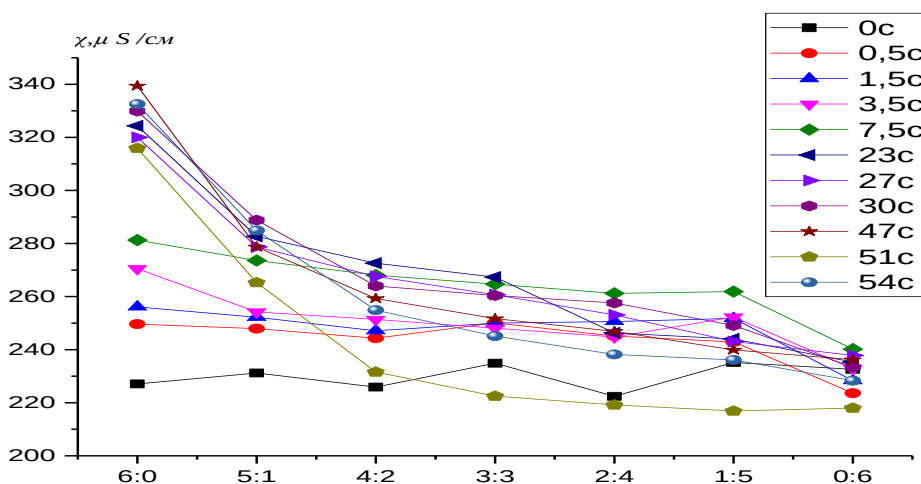
Жеке гидрогельдер жағдайында белсенді байланыстардың үлесі (сорбция процесіне қатысушы) өте жоғары емес - 6 сағат өзара әрекеттесу арқылы сілтемелердің 1,07% ПАҚ үшін және 1,5% П4ВП үшін белсенді, 48 сағаттан кейін үлес ПАҚ үшін 2,65% және П4ВП үшін 2,46% дейін артады. Гельаралық жұптардағы полимерлі гидрогельдердің өзара активтенуі параметрдің айтарлықтай өсуін қамтамасыз етеді, 5:1 және 3:3 қатынастарында 6 сағат өзара әрекеттесу арқылы байланыс деңгейі сәйкесінше 1,8% және 1,79% құрайды. Әрі қарай қосымша активтендіру 5:1 қатынасы үшін 3,25% дейін және 3:3 қатынасы үшін 3,22% дейін өсуді қамтамасыз етеді.

3.2.3 ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесімен неодим иондарын бөлу

6 молекула суы бар неодим (III) нитратының ерітіндісінде интергель жүйесінің болуы ерітіндідегі электрохимиялық тепе-теңдікке әсер ететін әртүрлі процестердің жүруіне әкеледі.

27-суретте әртүрлі қатынастағы ПМАҚ-П4ВП гидрогельдері қатысындағы тұзды ерітіндінің электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген [145,с. 54]. Максималды нүктедегі электр өткізгіштіктің жоғары мәні заряд тасымалдаушыларының жоғары концентрациясын көрсетеді. Бұл жағдайда бұл сулы ортадағы H^+ иондары болуы мүмкін, олардың концентрациясы карбоксил топтарының диссоциациялану дәрежесіне байланысты. Алайда, жүйеде поли-4-винилпиридин гидрогелінің полибазациясы бар, ол H^+ иондарын оңай қосып, зарядталған күйге өтеді. Бұл процесс ерітіндідегі иондалған бөлшектердің концентрациясының төмендеуіне әкелуі керек. Әр түрлі

қатынастар үшін электр өткізгіштіктің өзгеру сипаты әр түрлі болады. Тұз ерітіндісімен жанасу уақытының жоғарылауымен минималды электр өткізгіштік аймақтары пайда болады. Бір сағаттан кейін гидрогель қатынасы 4:2 болған кезде минимум байқалады және минимум тек полинегіз (қатынасы 0:6) болған кезде ғана айқын көрінеді. Қашықтықтан өзара әрекеттесудің 3,5 сағатында 5:1 қатынасында максимумдар байқалады, ал жүйеде полиметакрил қышқылының жеке гидрогелі болған кезде (қатынасы 6:0). 24 сағаттан кейін жеке гидрогель поли-4-винилпиридиннің қатысуымен электр өткізгіштіктің төмендеуі байқалады (қатынасы 0:6).

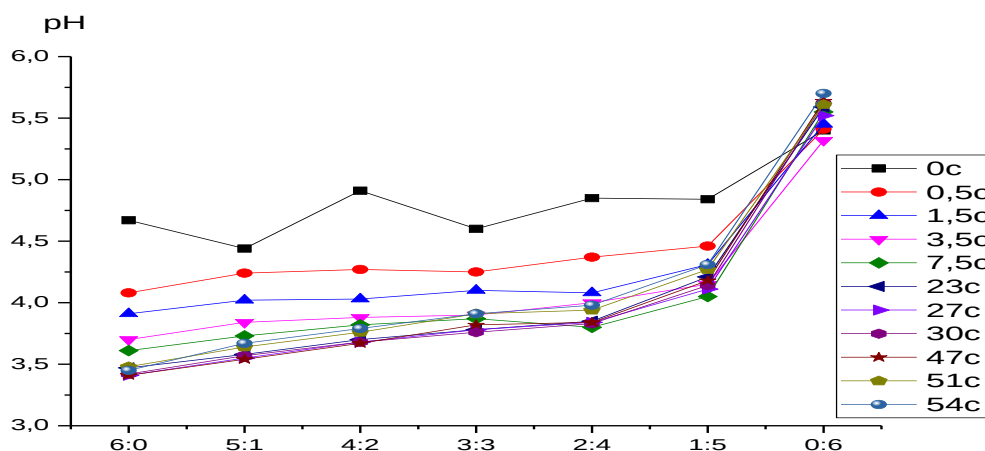


Сурет 27 - ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесіндегі әртүрлі қатынастағы гидрогельдер қатысында тұзды ерітіндінің электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Электр өткізгіштіктің төмен мәндерін егжей-тегжейлі түсіндіру үшін гидрогельдердің иондану және диссоциация процесін қарастыру қажет. Карбоксил тобының диссоциациясы кезінде протон пайда болады, оны одан әрі байланыстыру винилпиридин азотының гетероатомымен жүзеге асырылады. Бұл электр өткізгіштіктің төмендігінің басты себебі. Карбоксил топтарының ионизациясы да жүреді, содан кейін олардың аниондар – COO^- - карбоксилатқа және H^+ сутегі иондарына ыдырауы жүреді. Карбоксил тобы мен су молекулаларының диссоциациясы кезінде H^+ және OH^- иондары түзіледі. Протондарды байланыстыру есебінен поли-4-винилпиридиннің катионды гидрогелі иондалады. Ал полиметакрил қышқылы гидрогелінің иондалған карбоксил тобы неодиим иондарымен байланысады.

28-суретте әртүрлі қатынастағы гидрогельдер қатысындағы тұзды ерітіндінің рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген [145,с. 54]. Полиқышқыл басым болған сайын уақыт өте келе сутегі иондарының концентрациясының жоғарылауы байқалады. Полинегіз үлесінің жоғарылауымен ерітіндінің рН біртіндеп жоғарылап, максимумға ауысады, бұл жеке негізгі гидрогельдің қатысуымен көрінеді (қатынасы 0:6). 1:5 және 0:6 қатынастарындағы жоғары рН мәні ерітіндіде гидроксил иондары басым

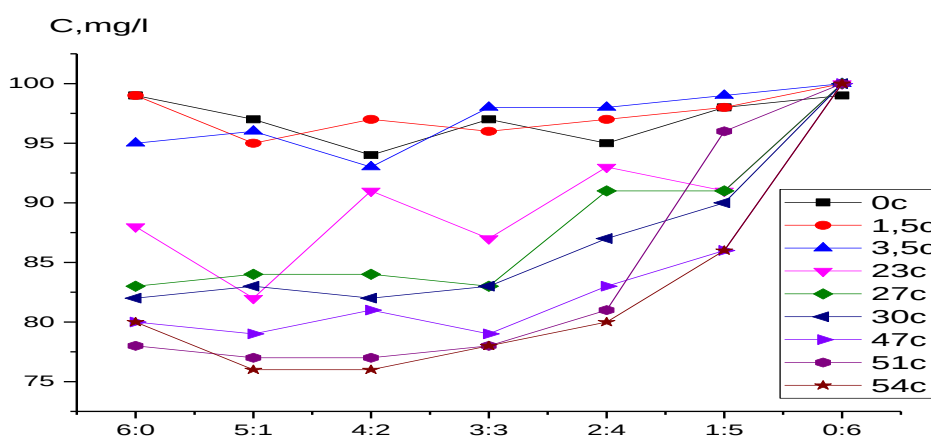
болатындығын көрсетеді. Бұл реакция болған жағдайда мүмкін, онда гидроксил аниондары ерітіндіге шығарылады, онымен қатар басқа реакция жүреді, нәтижесінде бос протон пиридин сақинасымен байланысады және ерітіндідегі оң зарядталған иондардың концентрациясы күрт төмендейді.



Сурет 28 - ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесіндегі әртүрлі қатынастағы гидрогельдер қатысында тұзды ерітіндінің рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

6:0, 5:1 қатынасында біз H^+ иондарының жоғары концентрациясын байқаймыз. Бұл гидроксил иондарының протондармен бейтараптандырылуына байланысты және ерітіндідегі карбоксил топтарының диссоциациясының қалыпты деңгейіне байланысты оң иондардың жоғары концентрациясы сақталады.

29 суретте ПМАҚ-П4ВП интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Nd^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі көрсетілген [145,с. 54].



Сурет 29 – ПМАҚ-П4ВП интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Nd^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі

Алдымен, барлық қатынастарда ерітіндідегі неодим иондарының мөлшері жоғары екенін байқаймыз. Суретте көрсетілгендей, ерітіндіде тек полинегіз болған кездегі арақатынаспен салыстырғанда (0:6 қатынасы), ерітіндіде 2 гидрогель болатын қатынастар әлдеқайда үлкен сорбциялық қабілетке ие. 5:1 және 4:2 қатынасында Nd^{3+} иондардың шығарылу деңгейі әлдеқайда жоғары. Сонымен қатар, ең үлкен сорбция ПМАҚ-П4ВП=4:2 қатынасында 54 сағат өзара әрекеттесуден кейін жүреді. Бұл берілген арақатынаста полиметакрил қышқылы мен поли-4-винилпиридин гидрогельдерінің интерполимер жүйелеріндегі гидрогельдердің өзара активтенуіне байланысты жоғары иондалған күйде болатындығына байланысты.

Белсенді емес гидрогельдердің сорбциясының жиынтық дәрежесін бағалау үшін әрбір гидрогельдің сорбцияға қосатын үлесі ПМАҚ-П4ВП үшін 6:0, 0:6 моль кезінде сорбциялық белсенділікке сүйене отырып анықталды. Тиісінше, бұл сорбция мәні үшін 6:0 моль 6-ға бөлініп, 1 моль үшін сорбция анықталды, содан кейін бұл мән 1,2,3,4,5 моль көбейтілді. Дәл осындай есептеулер П4ВП үшін жүргізілді және екі сорбент үшін белгілі бір мәндер интергел жүйелеріндегі моль қатынасына сәйкес қосылды. Әрі қарай, полиметакрил қышқылының қышқыл гидрогельдеріне және белсенді емес гидрогельдердің жалпы сорбциясына қатысты интерполимер жүйесінің белсенділігінің өсуі пайызбен анықталды.

4-кестеде интерполимер жүйелерінің сорбциялық белсенділігін бастапқы белсенді емес компоненттердің жиынтық белсенділігімен салыстыру деректері келтірілген. Қышқыл гидрогельдерге қатысты интерполимер жүйенің сорбция дәрежесінің өсуі 6:0 моль кезінде 49,1% - ды, ал активтендірілмеген сорбция сомасына қатысты 119,5% - ды құрады. Бұл нәтижелер гидрогельдердің өзара әрекеттесуі кезінде олардың өзара әрекеттесуі функционалды топтарды белсендіруде маңызды рөл атқаратындығын, сәйкесінше олардың неодим иондарының сорбциялану дәрежесін көрсетеді.

Кесте 4 - Интерполимер жүйелерінің сорбциялық белсенділігін бастапқы белсенді емес компоненттердің жиынтық белсенділігімен салыстыру (есептік және тәжірибелік деректер)

Жүйенің атауы	C (Nd^{3+}), мг/л	
Үлгіні алу уақыты	0,5 с	7,5с
1	2	3
ПМАҚ _{баст} 6:0	3,6	11
ПМАҚ-П4ВП 5:1	0	12
ПМАҚ-П4ВП 4:2	4	16,3
ПМАҚ-П4ВП 3:3	3,9	16,4
ПМАҚ-П4ВП 2:4	0	14
ПМАҚ-П4ВП 1:5	0	4,2
ПМАҚ _{баст} 3:0 (тәжірибелік деректер)	1,8	5,49
П4ВП _{баст} 0:3 (тәжірибелік деректер)	1,5	1,98

4 - кестенің жалғасы

1	2	3
ПМАҚ _{баст} 2:0 (тәжірибелік деректер)	1,2	3,66
П4ВП _{баст} 0:4 (тәжірибелік деректер)	2	2,64
ПМАҚ _{баст} 1:0 (тәжірибелік деректер)	0,6	1,83
П4ВП _{баст} 0:5 (тәжірибелік деректер)	2,5	3,3
Тәжірибелік деректер жиынтығы 5:1	3,5	9,81
Тәжірибелік деректер жиынтығы 4:2	3,4	8,64
Тәжірибелік деректер жиынтығы 3:3	3,3	7,47
Тәжірибелік деректер жиынтығы 2:4	3,2	6,3
Тәжірибелік деректер жиынтығы 1:5	3,1	5,13
Бастапқы белсенді емес гидрогельдерге қатысты интерполимерлі жүйенің сорбциялық белсенділігінің % - ға өсуі 5:1 (есептік деректер)	0%	22,3%
Бастапқы белсенді емес гидрогельдерге қатысты интерполимерлі жүйенің сорбциялық белсенділігінің %-ға өсуі 4:2 (есептік деректер)	17,64%	88,6%
Бастапқы белсенді емес гидрогельдерге қатысты интерполимерлі жүйенің сорбциялық белсенділігінің % - ға өсуі 3:3 (есептік деректер)	18,2%	119,5%
Бастапқы белсенді емес гидрогельдерге қатысты интерполимерлі жүйенің сорбциялық белсенділігінің % - ға өсуі 2:4 (есептік деректер)	0%	122,2%
Бастапқы белсенді емес гидрогельдерге қатысты интерполимерлі жүйенің сорбциялық белсенділігінің % - ға өсуі 1:5 (есептік деректер)	0%	1,8%
П4ВП _{баст} 0:6	3	4
ПМАҚ _{баст} 5:0 (тәжірибелік деректер)	3	9,15
П4ВП _{баст} 0:1 (тәжірибелік деректер)	0,5	0,66
ПМАҚ _{баст} 4:0 (тәжірибелік деректер)	2,4	7,32
П4ВП _{баст} 0:2 (тәжірибелік деректер)	1	1,32

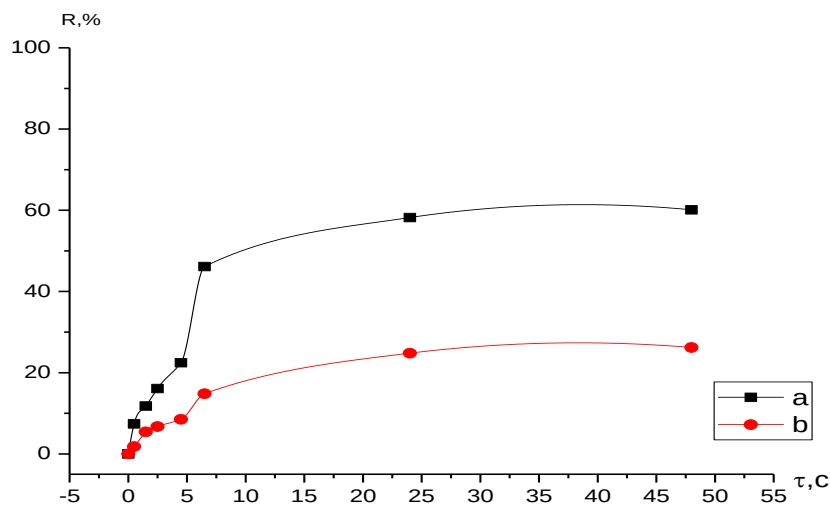
3.3 Гидрогельдер мен иониттер матрицасынан неодим иондарының десорбциясы

Гидрофобты кешендер түрінде алынған элементтердің десорбциясы үшін күшті минералды қышқылдарды немесе полярлы органикалық еріткіштерді қолдануға болады. Десорбция жүргізу үшін гидрогельдер мен иониттер мынадай қатынастардан алынды: ПАҚ-П4ВП=5:1, ПМАҚ-П4ВП=4:2, Amb-AB-17-8=5:1.

3.3.1 Неодим иондарының этил спиртімен десорбциясының ерекшеліктері

Полиакрил қышқылының гидрогель матрицасынан және поли-4-винилпиридин матрицасынан этил спиртімен неодим иондарының десорбция

дәрежесінің уақытқа тәуелділігі 30-суретте көрсетілген. Металл иондарының десорбциясының күрт өсуі 24 сағат ішінде қышқыл үшін де, негізгі гидрогель үшін де байқалады, осы уақыттан кейін неодимнің десорбция дәрежесі ПАК үшін 58,2% және П4ВП үшін 24,8% құрайды.

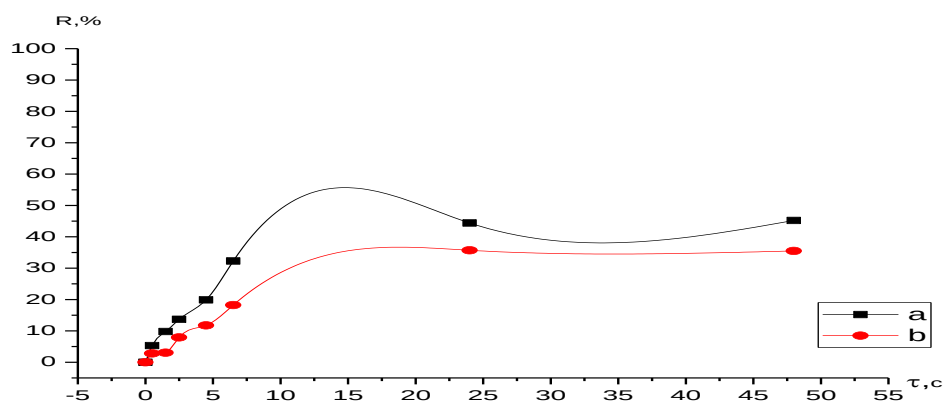


a – ПАК-нан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 30 - ПАК және П4ВП гидрогельдерінен этил спиртімен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Неодимнің десорбция дәрежесінің одан әрі өсуі соншалықты қарқынды емес, 24 сағаттан кейін гидрогельдердің этил спиртімен өзара әрекеттесуінен кейін полиакрил қышқылының гидрогелінен десорбция дәрежесі 60,1%, поли-4винилпиридин гидрогелінен десорбция дәрежесі 26,2% құрайды. ПАК және П4ВП гидрогельдерінің десорбентпен кейінгі өзара әрекеттесуі неодим иондарының концентрациясының шамалы ұлғаюына әкеледі, бұл тепе-теңдіктің басталуын көрсетеді.

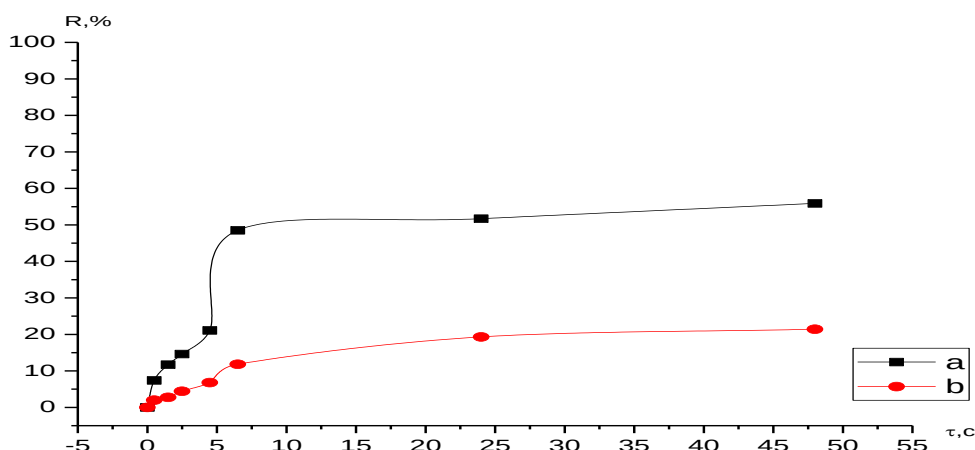
Полиметакрил қышқылының гидрогель матрицасынан және поли-4-винилпиридин матрицасынан этил спиртімен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі 31-суретте көрсетілген. Неодим десорбциясының қарқындылығы алғашқы 6,5 сағатқа дейін айқын байқалады, алынған нәтижелер неодим иондарының көп бөлігі ерітіндіден полиқышқылмен алынғанын көрсетеді. Қышқылдық және негіздік гидрогельдер жағдайында одан әрі десорбция әлдеқайда әлсіз.



a – ПМАҚ-тан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 31 - ПМАҚ және П4ВП гидрогельдерінен этил спиртімен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

32-суретте Amberlite IR120 пен АВ-17-8 иониттерінің матрицасынан этил спиртімен неодим десорбциясының уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Десорбция дәрежесінің күрт өсуі 6 сағат барысында байқалады, осы уақыт өткеннен кейін Amberlite IR120-тен - 48,5%, АВ-17-8-ден - 11,83% неодим десорбцияланады.



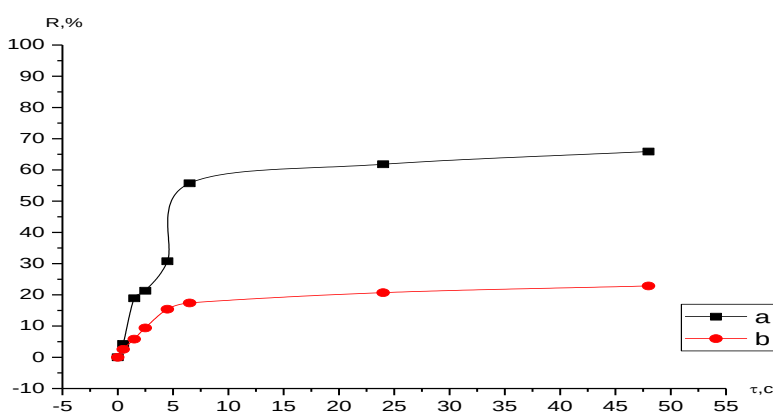
a – Amberlite-тен десорбция, b – АВ-17-8-ден десорбция

Сурет 32 - Amberlite IR120 және АВ-17-8 иониттерінен этил спиртімен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Десорбция дәрежесінің күрт өсуі 6 сағат барысында байқалады, осы уақыт өткеннен кейін Amberlite IR120-тен - 48,5%, АВ-17-8-ден - 11,83% неодим десорбцияланады.

3.3.2 Неодим иондарының азот қышқылымен десорбциясының ерекшеліктері

Полиакрил қышқылы мен поли 4-винилпиридиннің полимерлі гидрогельдерінің матрицасынан азот қышқылы арқылы неодим иондарының десорбция дәрежесіне тәуелділігі 33-суретте көрсетілген. Десорбцияның ең қарқынды үдерісі алғашқы 6 сағат ішінде байқалады: ПАҚ-нан 55,7%, П4ВП-нен-14,4% бөлінеді. Одан әрі десорбция басталғаннан кейін 24 сағаттан кейін 61,8%, ПАҚ-тан және 20,7% П4ВП-нен неодим иондарының босатылуына әкеледі. Кейінгі өсу өте әлсіз, бұл тепе-теңдік жағдайына жақындауды білдіреді. Суреттегі мәліметтерге сүйенетін болсақ, полинегізбен салыстырғанда полиқышқыл матрицасынан босап шыққан металл иондарының концентрациясы басым екендігін байқауға болады.

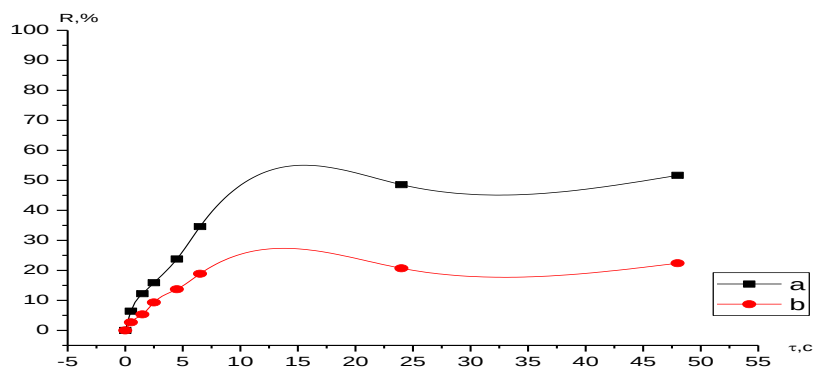


а – гПАҚ-нан десорбция, б – гП4ВП-нен десорбция

Сурет 33 - ПАҚ және П4ВП гидрогельдерінен азот қышқылымен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Уақыт өте келе полиметакрил қышқылы мен поли 4-винилпиридиннің полимерлі гидрогельдерінен неодимді десорбциялау процесі 34-суретте көрсетілген.

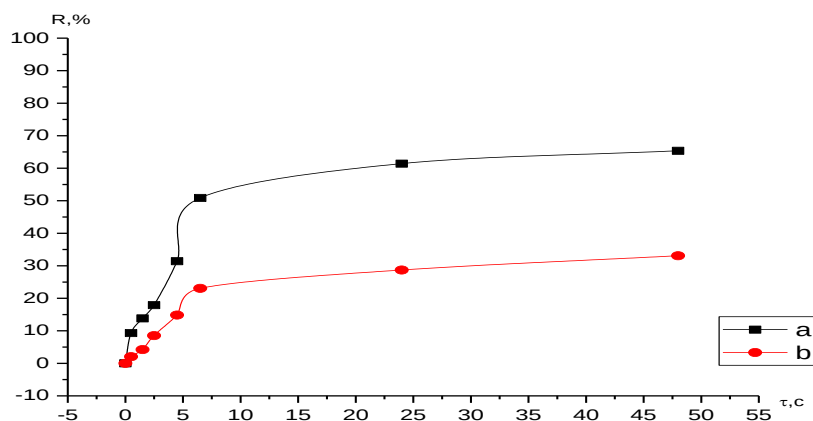
Алдыңғы жүйелер сияқты, алғашқы алты сағат неодим иондарының макромолекулалардан жоғары бөліну аймағы байқалады. Олар десорбциялаушы агентпен байланыста болады. Сіңірілген неодимнің жалпы санынан 34,6% ПМАҚ гидрогелінен және 18,9% П4ВП гидрогелінен бөлінеді.



a – ПМАҚ-нан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 34 - ПМАҚ және П4ВП гидрогельдерінен азот қышқылымен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

35 суретте Amberlite IR120 пен АВ-17-8 иониттерінің матрицасынан азот қышқылымен неодим иондары десорбциясының уақытқа тәуелділігі көрсетілген.



a – Amberlite-тен десорбция, b – АВ-17-8-ден десорбция

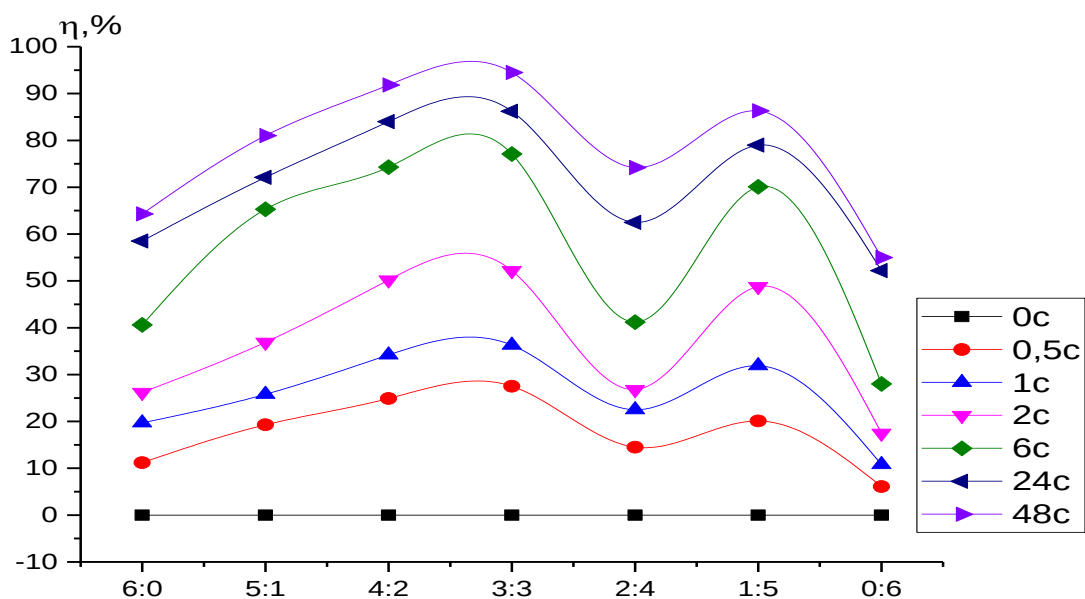
Сурет 35 - Amberlite IR120 және АВ-17-8 иониттерінен азот қышқылымен неодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Десорбенттің гидрогельдермен әрекеттесуі басталғаннан кейін 6 сағаттан кейін неодимнің негізгі бөлігі бөлінеді. Суреттен Amberlite IR120-пен 2 есе көп неодим сіңірілгенін көруге болады.

3.4 Празеодим иондарын сұрыпты бөлу

3.4.1 ПАҚ - П4ВП интерполимер жүйесімен празеодим иондарын бөлу

ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің празеодим иондарына қатысты сорбция дәрежесі 36-суретте көрсетілген [146,р. 53].



Сурет 36 - Празеодим иондарының сорбция дәрежесінің уақыт өте келе ПАҚ және П4ВП гидрогельдерінің қатынасына тәуелділігі

Жеке гидрогельдермен празеодим иондарын сіңіру кезінде өзара активтендіру құбылысының болмауы электрохимиялық тепе-теңдікке тез жететіндігін көрсетеді.

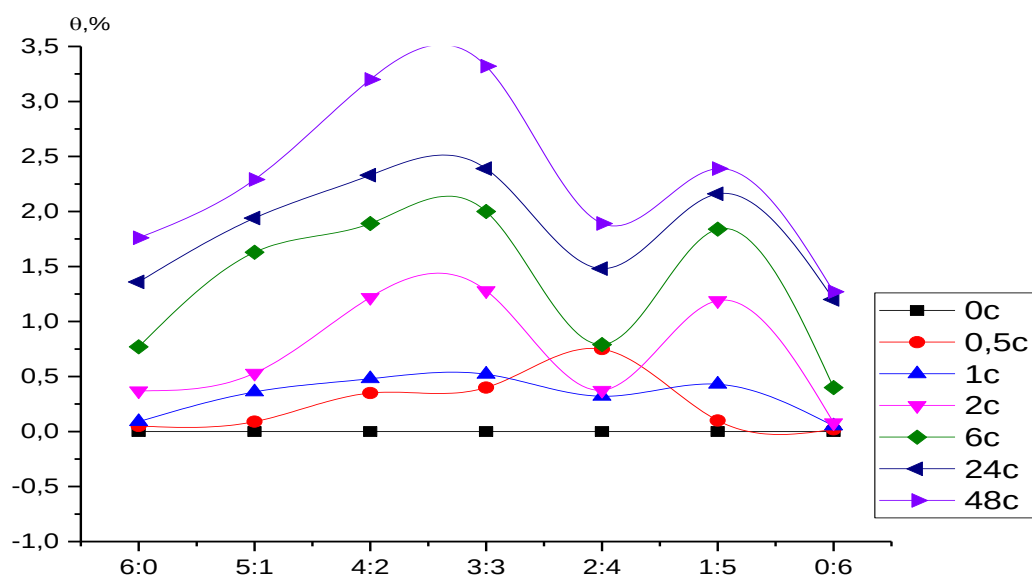
СЖМ-дың басым көпшілігі (ПАҚ үшін 58,5% және П4ВП үшін 51,7%) өзара әрекеттесудің 24 сағаты ішінде сіңіріледі, оның көп бөлігі (ПАҚ үшін 39,9% және П4ВП үшін 30,4%) 6 сағат ішінде сіңіріледі.

Празеодим сорбциясы үшін оңтайлы конформация келесі аралық жұптарда қалыптасады: 4:2 және 3:3.

Осы арақатынаста металдың ең үлкен сорбциясы байқалады. 6 сағат ішінде металдың 75,1%-ы 4:2 және 77,7% 3:3 қатынасымен сіңірілген.

48 сағат қашықтықтан әрекеттесу арқылы неодим иондарының сорбция дәрежесі 4:2 қатынасы үшін 91,8%, 3:3 қатынасы үшін 93,6%-ды құрайды.

37-сурет ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің празеодим иондарына қатысты полимерлі тізбектің байланысу дәрежесін ұсынады [146,р. 53].



Сурет 37 – ПАК-П4ВП интерполимерлер жүйесінің празеодим иондарына қатысты полимер тізбегінің байланысу дәрежесі

Гидрогельдердің максималды иондану аймақтары 4:2 және 3:3 қатынастарында байқалады. Байланыс дәрежесінің максималды мәні 3,20% 4:2 қатынасында және 3,32% 3:3 қатынасында 48 сағат қашықтықтан әрекеттесу кезінде байқалады.

Өздеріңіз білетіндей, Д.И. Менделеевтің химиялық элементтердің периодтық кестесіне сәйкес элементтердің орналасуы олардың қасиеттерін анықтайды. Ионның тұрақты заряды кезінде реттік нөмірдің жоғарылауымен иондық радиус азаяды.

Таңдалған лантанидтер үшін (неодим және празеодим) иондық радиус келесі мәндерге ие (заряд +3; координациялық сан 8): неодим үшін - 0,983; празеодим үшін - 0,990. Мәндерден көрініп тұрғандай, айырмашылық шамалы. Осыған байланысты, бір мезгілде сорбция кезінде бұл элементтер бір-біріне кедергі келтіреді.

Сондай-ақ, ПАК-П4ВП интерполимерлі жүйеде ең үлкен сорбциясы бар гидрогельдердің әр түрлі қатынасы осы иондардың әртүрлі негізгі қасиеттерімен (атом радиусы, поляризация, заряд тығыздығы) байланысты екенін атап өткен жөн.

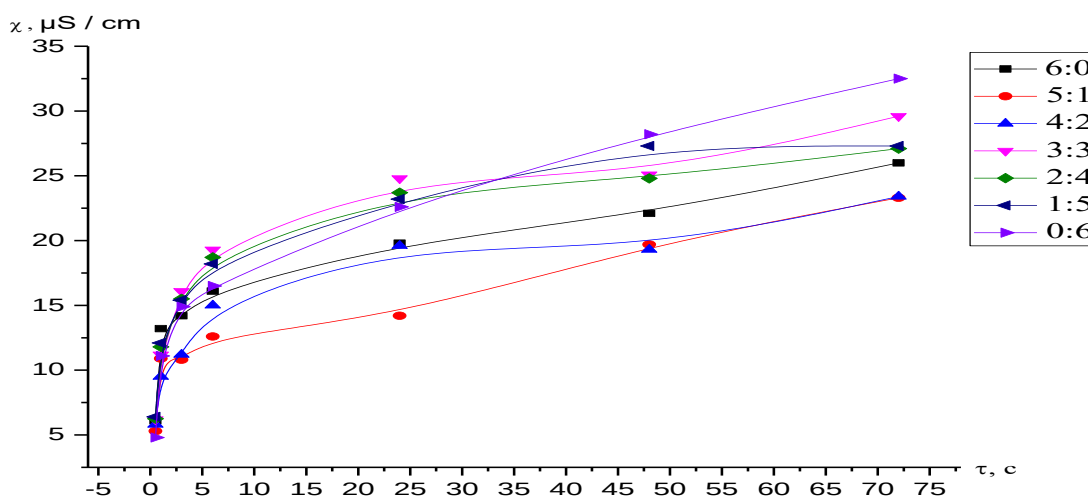
5-кестеде ПАК-П4ВП интерполимерлер жүйесінің празеодим иондарына қатысты динамикалық алмасу сыйымдылығының мәндері көрсетілген.

Кесте 5 - ПАҚ-П4ВП интерполимерлер жүйесінің динамикалық алмасу сыйымдылығы (ммоль/мг)

Мольдік қатынастар	6:0	5:1	4:2	3:3	2:4	1:5	0:6
Уақыт (сағ.)							
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	0,67	1,01	1,39	1,48	0,72	0,99	0,34
1	1,19	1,49	2,03	2,14	1,32	1,82	0,61
2	1,52	1,57	3,01	3,09	1,50	2,81	0,95
6	2,36	3,83	4,44	4,59	2,38	3,91	1,79
24	3,46	4,29	4,98	5,06	3,80	4,44	3,05
48	3,83	4,75	5,43	5,54	4,81	5	3,08

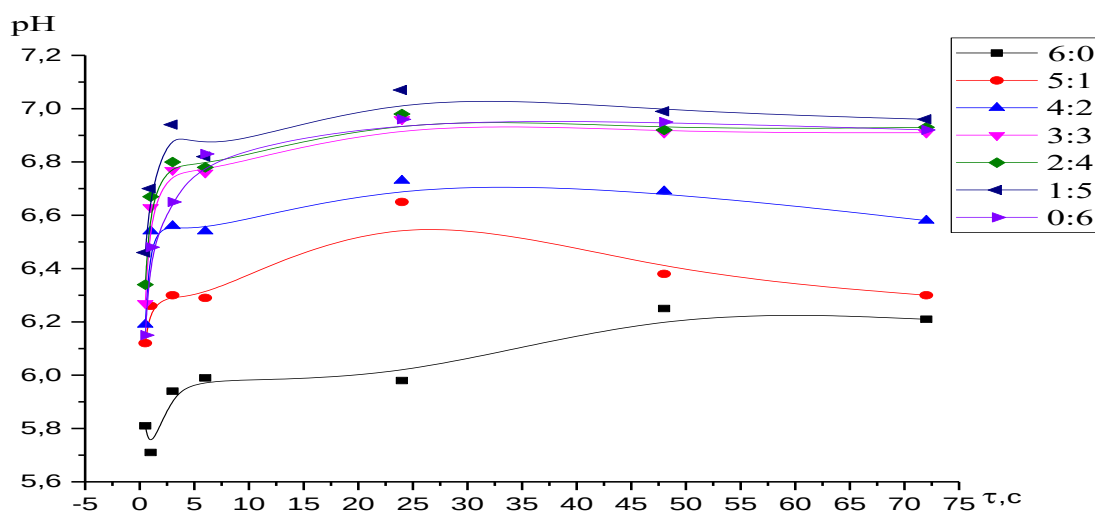
3.4.2 ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесімен празеодим иондарын бөлу

Празеодим (III) нитраты гексагидратының сулы ерітіндісінде интерполимерлік жүйенің болуы ерітіндідегі электрохимиялық тепе-теңдікке әсер ететін әртүрлі процестерге әкеледі. 38-суретте $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ерітінділерінің электр өткізгіштігінің уақыт бойынша ПМАҚ-П4ВП молярлық қатынасына тәуелділігі көрсетілген. Барлық дерлік коэффициенттерде электр өткізгіштік мәндерінің жоғарылауы байқалды, бұл П4ВП жоғары негізді гидрогельдің қосымша диссоциациясы нәтижесінде бөлінетін ерітінділердегі OH^- орта құрамының жоғарылауымен түсіндіріледі. Ерітінділердің электр өткізгіштігі уақыт өте келе гидрогельдің барлық қатынасы үшін артады. Алайда параметрдің өзгеру сипаты әр түрлі гидрогель коэффициенттері үшін әр түрлі болды. 38 суреттен көрініп тұрғандай, уақыт өте келе электр өткізгіштіктің жоғарылауы байқалады. Бұл полиакрил қышқылы мен поли-4-винилпиридиннің бастапқы гидрогельдерінің олардың өзара әрекеттесуі кезінде өзара активтенуіне байланысты жоғары иондалған күйге ауысуына байланысты.



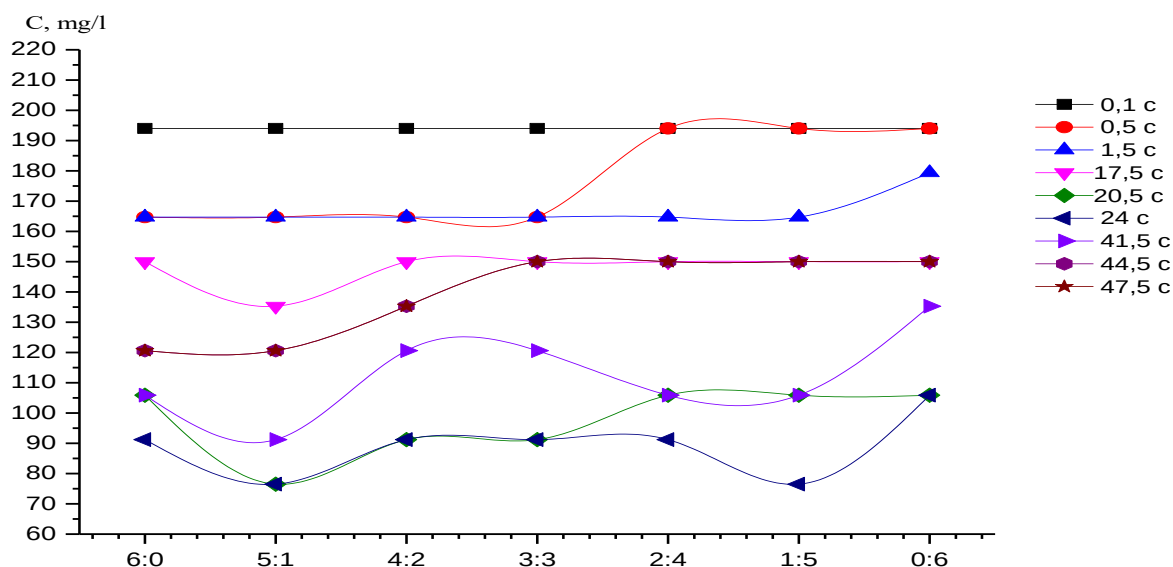
Сурет 38 - Нақты электр өткізгіштіктің гидрогельдердің моль қатынасына тәуелділігі

Ерітінділердің рН мәндерінің өзгеруі 39-суретте көрсетілген. Алынған нәтижелерден көрініп тұрғандай, қашықтан өзара әрекеттесу уақытымен рН мәндерінің жоғарылауы байқалды. рН жоғарылауын карбоксил тобынан бөлінген H^+ поли-4-винилпиридинмен байланыстыру арқылы түсіндіруге болады, нәтижесінде сақинадағы гетероатомды протондау процесі жүрді. Бұған ПМАҚ-П4ВП=1:5 қатынасы бар максимумдар дәлел бола алады, олар 24 және 48 сағаттан кейін қашықтықтан өзара әрекеттесу уақытына сәйкес келеді. Минималды рН мәні тек поликиқышқылдың қатысуымен байқалды. рН-ның максималды мәні -COOH топтарының диссоциация жылдамдығы поли-4-винилпиридин гетероатомының протон жылдамдығынан төмен екенін көрсетті. Бұл құбылыс гидрогельдің негізгі полимерін иондау процесін көрсетеді. Демек, екі полимерлі гидрогель де өзара активтенуден өтіп, жоғары иондалған күйге өтеді.



Сурет 39 - Ерітіндінің рН-ның гидрогельдердің моль қатынасына тәуелділігі

40-суретте ПМАҚ-П4ВП интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Pt^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі көрсетілген.



Сурет 40 - ПМАҚ-П4ВП интерполимерлер жүйесімен сорбциялау кезінде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Pr^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі

Деректер көрсетіп тұрғандай (сурет 40) ерітіндідегі Pr^{3+} иондарының концентрациясы 24 сағаттық әрекеттесуден кейін гидрогельдердің молярлық қатынасы 1:5 (яғни сорбция жоғары) айтарлықтай төмен. Мұны интерполимер жүйесіндегі полиакрил қышқылы мен поли-4-винилпиридиннің 1:5 қатынасында гидрогельдердің өзара активтенуіне байланысты жоғары иондалған күйге жететіндігімен түсіндіруге болады. 6-кестеде ион алмастырғыштар мен уақыттың моль арақатынасына байланысты Pr^{3+} иондарының сорбция дәрежесінің мәндері көрсетілген.

Кесте 6 - Празеодим иондарының сорбция дәрежесі (%)

Қатынас	Уақыт, сағ.								
	0,1	0,5	1,5	17,5	20,5	24	41,5	44,5	47,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6:0	3,1	17,6	17,6	25	47,0	54,4	47,0	39,7	39,7
5:1	3,1	17,6	17,6	32,3	61,7	61,7	54,4	39,7	39,7
4:2	3,0	17,6	17,6	25,2	54,4	54,4	39,7	32,3	32,3
3:3	3,1	17,6	17,6	25,5	54,4	54,4	39,7	25,3	25,3
2:4	3,1	3,2	17,6	25,3	47,0	54,4	47,0	25,1	25,1
1:5	3,2	3,2	17,6	25,3	47,0	61,7	47,5	25,1	25,1
0:6	3,0	3,1	10,3	25	37,0	37,7	38,3	35,2	35,2

Кесте 7 - Полимерлік тізбектердің байланысу дәрежесі (%)

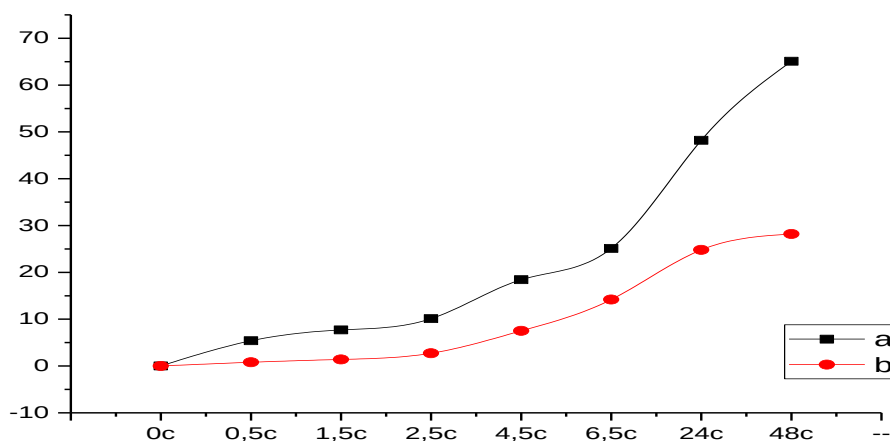
Қатынас	Уақыт, сағ.								
	0,1	0,5	1,5	17,5	20,5	24	41,5	44,5	47,5
6:0	0,1	0,65	0,65	0,93	1,75	2,03	1,75	1,48	1,48
5:1	0,1	0,65	0,65	1,2	2,3	2,3	2,03	1,48	1,48
4:2	0,1	0,65	0,65	0,94	2,03	2,03	1,48	1,2	1,2
3:3	0,1	0,65	0,65	0,94	2,03	2,03	1,48	0,94	0,94
2:4	0,1	0,2	0,65	0,94	1,75	2,03	1,75	0,94	0,94
1:5	0,2	0,2	0,65	0,94	1,75	2,38	1,76	0,94	0,94
0:6	0,1	0,1	0,38	0,94	1,75	1,75	1,2	0,94	0,94

ПМАҚ-П4ВП жүйесіндегі празеодим иондарына қатысты полимерлі тізбектің байланысу дәрежесі 7-кестеде келтірілген. Алынған нәтижелер празеодим иондарының полимерлі тізбекпен байланысуының ең қарқынды дәрежесі 2,96% ПМАҚ-П4ВП=1:5 интерполимер жүйесінде 24 сағат сорбциядан кейін пайда болғанын көрсетті.

3.5 Гидрогельдер матрицасынан празеодим иондарының десорбциясы

3.5.1 Празеодим иондарының этил спиртімен десорбциясының ерекшеліктері

Полиакрил қышқылының гидрогель және поли-4-винилпиридин матрицаларынан этил спиртімен празеодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі 41-суретте көрсетілген.

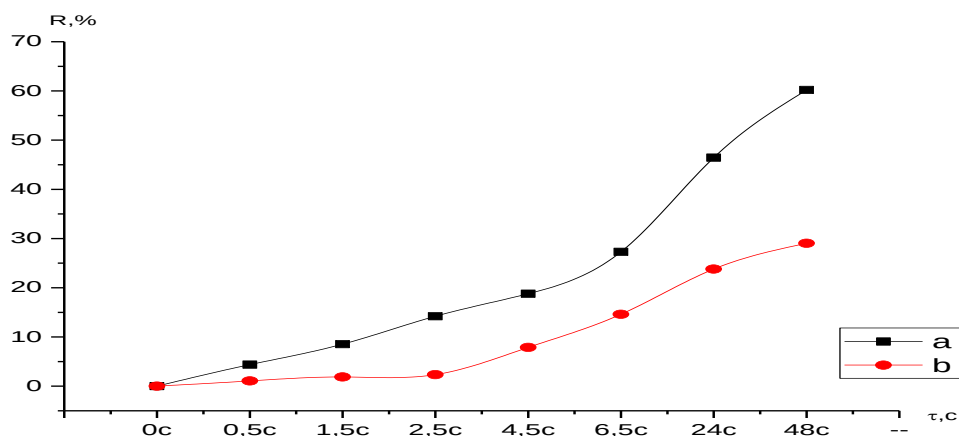


a – ПАК-нан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 41 - ПАҚ және П4ВП гидрогельдерінен этил спиртімен празеодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Металл иондарының десорбциясының күрт өсуі 6 сағат ішінде қышқыл үшін де, негізгі гидрогель үшін де байқалады, осы уақыттан кейін празеодимнің десорбция дәрежесі ПАҚ үшін 25,12% және П4ВП үшін 14,2% құрайды. Празеодимнің десорбция дәрежесінің одан әрі өсуі соншалықты қарқынды емес, 48 сағат гидрогельдердің этил спиртімен өзара әрекеттесуінен кейін полиакрил қышқылының гидрогелінен десорбция дәрежесі 65,1%, поли-4-винилпиридин гидрогелінен десорбция дәрежесі 28,2% құрайды.

Полиметакрил қышқылының гидрогель матрицасынан және поли-4-винилпиридин матрицасынан этил спиртімен празеодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі 42-суретте көрсетілген.



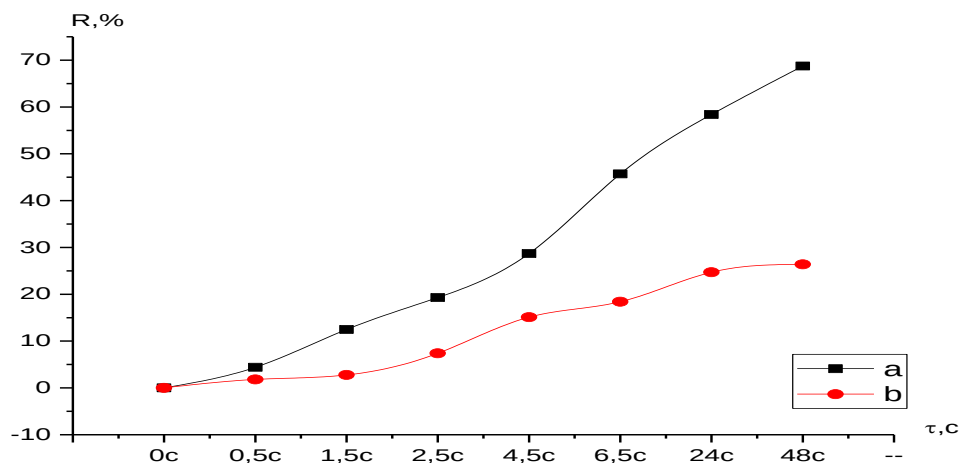
a – ПАК-нан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 42 - ПАК және П4ВП гидрогельдерінен этил спиртімен празеодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Празеодим десорбциясының қарқындылығы алғашқы 6,5 сағатқа дейін айқын байқалады, алынған нәтижелер празеодим иондарының көп бөлігі ерітіндіден полиқышқылмен алынғанын көрсетеді. Қышқылдық және негіздік гидрогельдер жағдайында одан әрі десорбция әлдеқайда әлсіз. Десорбция дәрежесінің салыстырмалы түрде төмен мәні десорбция агентінің табиғатымен және бастапқы полимерлердің құрылымымен тікелей байланысты.

3.5.2 Празеодим иондарының азот қышқылымен десорбциясының ерекшеліктері

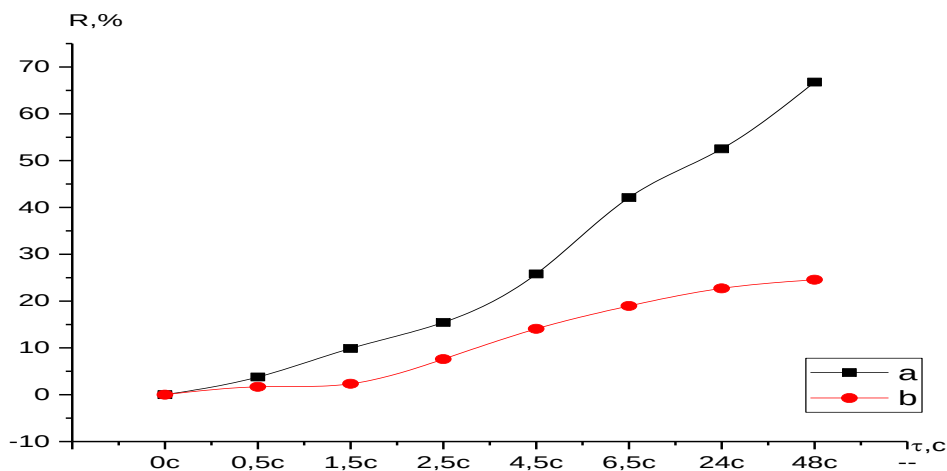
Полиакрил қышқылы мен поли 4-винилпиридиннің полимерлі гидрогельдерінің матрицасынан азот қышқылы арқылы празеодим иондарының десорбция дәрежесіне тәуелділігі 43-суретте көрсетілген. Десорбцияның ең қарқынды ағымы алғашқы 6 сағат ішінде байқалады: ПАК-тан 45,7%, П4ВП-дан-18,4% бөлінеді. Одан әрі десорбция басталғаннан кейін 24 сағаттан кейін 58,4% ПАК-тан және 24,7% П4ВП-нен празеодим иондарының босатылуына әкеледі. Кейінгі өсу өте әлсіз, бұл тепе-теңдік жағдайына жақындауды білдіреді.



a – ПАҚ-тан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 43 - ПАҚ және П4ВП гидрогельдерінен азот қышқылымен празеодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Уақыт өте келе полиметакрил қышқылы мен поли 4-винилпиридиннің полимерлі гидрогельдерінен празеодимді десорбциялау процесі 44-суретте көрсетілген.



a – ПМАҚ-нан десорбция, b – П4ВП-нен десорбция

Сурет 44 - ПМАҚ және П4ВП гидрогельдерінен азот қышқылымен празеодим иондарының десорбция дәрежесінің уақытқа тәуелділігі

Алғашқы алты сағат празеодим иондарының макромолекулалардан жоғары бөліну аймағы байқалады. Олар десорбциялаушы агентпен байланыста болады. Сіңірілген празеодимнің жалпы санынан 42,1% ПМАҚ гидрогелінен және 18,95% П4ВП гидрогелінен бөлінеді.

3.6 Өнеркәсіптік иониттер негізінде аралас ерітінділерден неодим және празеодим иондарын бөлу

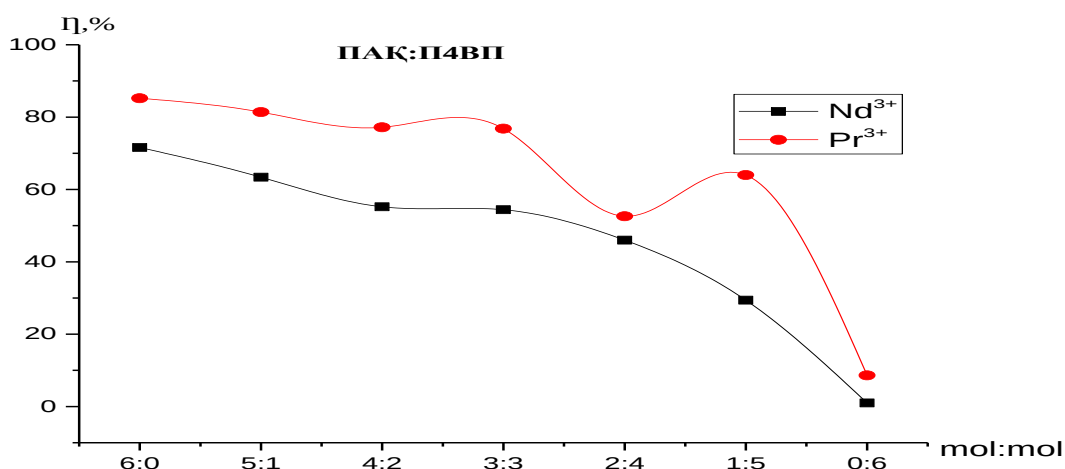
3.6.1 Әртүрлі қасиеттерге ие ионалмастырғыштар негізінде құрылған интерполимерлік жүйелермен аралас ерітінділерден неодим және празеодим иондарын бөлу ерекшеліктері

Ион алмасу кезінде ерітіндідегі III валентті металл ионы ион алмастырғышта үш протонмен алмасады. Катионмен шайырдың байланысу күші ионның радиусына және оның зарядына тәуелді. Неодимнің иондық радиусы (0,098 нм) мен празеодимнің иондық радиусының (0,099 нм) мәні бір-біріне жақын. Сол себепті оларды аралас ерітінділерден бөліп алу қиынға соғады. Неодим мен празеодим иондарының сору айырмашылықтары табылса басқа лантаноидтарды да осы екі металдан бөлуге болады деп болжам жасауға болады. Осыған орай келесі зерттеу неодим және празеодим иондарының максималды сорылуына қол жеткізу үшін макромолекулалық полимерлердің қашықтан әрекеттесу әсерін қолдануға бағытталған.

Аралас құрамды ерітінділерден сирек жер металдарының иондарын бөлу үшін табиғаты әртүрлі иониттер мен синтезделген гидрогелдер таңдалды. Күшті қышқылды катионалмастырғыш Amberlite IR120, әлсіз қышқылды катионалмастырғыш Lewatit CNP иониті, ПАҚ гидрогельі және күшті полинегіз АВ-17-8, әлсіз полинегіз П4ВП негізінде Lewatit CNP-AB-17-8 (әлсіз-күшті), Amberlite IR120-AB-17-8 (күшті-күшті), ПАҚ-П4ВП (әлсіз-әлсіз), Amberlite IR120 – П4ВП (күшті-әлсіз) интерполимерлік жүйелері құрылды. Тәжірибелер бөлме температурасында жүргізілді. Неодим және празеодим иондарының сорбциясын зерттеу үшін ион алмастырғыш шайырлар кептірілген күйде қолданылды. Интерполимерлік жүйені зерттеу келесі ретпен жүргізілді: әрбір құрғақ ион алмастырғыш шайыр бөлек полипропилен торларына, әртүрлі молярлық қатынаста (6:0 – бастапқы катионалмастырғыштан 0:6 – бастапқы анион алмастырғышқа дейін) орналастырылды. Содан кейін ион алмастырғыш шайырлары бар полипропиленді торлар неодим және празеодим (III) нитратының (әрқайсысы 50 мг/л) 200 мл аралас ерітінділері бар стаканدارға салынды. Атомдық эмиссиялық талдауға арналған аликвоттар 48 сағат сорбциядан кейін алынды.

Алдыңғы зерттеулерімізде ПАҚ және П4ВП гидрогельдері негізіндегі құрылған жүйемен празеодим ионын бөлуде жақсы нәтижелерге қол жеткізілген болатын [137,р. 471]. Бұл ион алмастырғыштар әртүрлі сорбциялық технологияларда кеңінен зерттелген, бұрыннан бізге белгілі полимерлер. Сол себепті индуктивті байланысқан атомдық эмиссионды спектроскопиялық талдау жүргізу үшін осы интерполимерлі жүйенің сорбциялық қабілетін зерттеу мақсатында аликвоттар таңдалып алынды. Нәтижелері ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйелерінің түйінаралық буындарымен неодим және празеодим иондарының байланысу процесінің күрделілігін көрсетеді. Интерполимерлі жүйелердің сорбциялық белсенділігін салыстыратын болсақ, әлсіз қышқылды катионит ПАҚ П4ВП-ге қарағанда металл иондарымен әлдеқайда жақсы

байланысқан. Неодим және празеодим иондарының сорбция дәрежесінің ПАҚ және П4ВП ионалмастырғыштарының қатынасына тәуелділігі 45-суретте көрсетілген.



Сурет 45 – ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйелерінің Pr^{3+} және Nd^{3+} иондарын сорбциялау дәрежесі

Катиониттің мөлшері басым аймақтарда сорбция процесі айтарлықтай жақсы жүрген, максималды сорбция дәрежесі празеодим иондары үшін ПАҚ 6:0 (85,2%), ПАҚ-П4ВП 5:1 (81,4%) молярлық қатынасында байқалады (кесте 8). Неодим иондары үшін ПАҚ 6:0 (71,6%), ПАҚ-П4ВП 5:1 (63,4) және 4:2 (55,2) молярлық қатынастарында сорбция дәрежесі біршама жоғары. 45 суреттегі мәліметтерден празеодим ионының сорбция дәрежесі неодим ионымен салыстырғанда барлық қатынастарда жоғары болғанын байқауға болады. Әрі қарай, интерполимер жүйесінде П4ВП мөлшерінің жоғарылауымен иондардың сорбциясы төмендеп, 0:6 молярлық қатынасында, яғни жеке П4ВП-де сорбция процесі өте нашар жүргенін байқаймыз.

Кесте 8 - ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің Nd^{3+} және Pr^{3+} иондарын сорбциялау дәрежесі (%)

Сорбция дәрежесі (η , %)		
ПАҚ-П4ВП интерполимерлі жүйесінің молярлы қатынастары	Nd^{3+}	Pr^{3+}
6:0	71,6 $\pm$ 3,25	85,2 $\pm$ 2,86
5:1	63,4 $\pm$ 3,54	81,4 $\pm$ 2,65
4:2	55,2 $\pm$ 2,45	77,2 $\pm$ 1,8
3:3	54,4 $\pm$ 2,61	76,8 $\pm$ 1,27
2:4	46 $\pm$ 1,87	52,6 $\pm$ 1,44
1:5	29,4 $\pm$ 1,19	64 $\pm$ 1,1
0:6	1 $\pm$ 0,15	8,6 $\pm$ 0,75

Ары қарай алынған нәтижелер бойынша 1 моль полимер тізбегінің металл иондарымен байланысу дәрежесі есептелді (кесте 9). Кестедегі мәліметтерге сүйенсек, жүйедегі анионалмастырғыштың мөлшері артқан сайын екінші компоненттің байланысу дәрежесі біртіндеп жоғарылаған. Бұл құбылыс полимерлердің өзара белсендірілу әсері нәтижесінде катионалмастырғыштың құрылымындағы қосымша торлардың ашылуымен түсіндіріледі. Неодим иондары үшін ИП жүйенің 6:0 мольдік қатынасында байланысу дәрежесі $\theta=2,98$ мг/моль болған. Ал катиониттің мөлшері азайып, аниониттің мөлшері арттырылғанда, жүйенің байланысу дәрежесі де біртіндеп артқан. ИП жүйенің 1:5 мольдік қатынасында байланысу дәрежесі $\theta=7,38$ мг/моль болды. Бұл жағдайда сіңіру процесі негізінен катионитте жүрген, ал екінші полимер анионит белсендіру процесіне қатысқан. Празеодим иондары үшін де полимердің байланысу дәрежесінде ұқсас құбылыс байқалады.

Кесте 9 - 1 моль полимер тізбегінің байланысу дәрежесі (Nd^{3+} , Pr^{3+} иондарына қатысты), мг/моль (сорбциядан кейін)

θ , мг/моль		
ПАҚ:П4ВП интергельді жүйесінің молярлы қатынастары	Nd^{3+}	Pr^{3+}
6:0	2,98	3,63
5:1	3,16	4,16
4:2	3,45	4,93
3:3	4,53	6,55
2:4	5,71	6,69
1:5	7,38	16,45

Сирек жер металдарына қаныққан ионалмастырғыш шайырлардың десорбциясы үшін бөлме температурасында 2% HNO_3 пайдаланылды. Әрбір молярлық қатынас бойынша алынған интерполимерлер жұбын жеке-жеке бөліп қышқыл ерітіндісінде 48 сағатқа қалдырдық. 10-кестеде 48 сағаттан кейін ионалмастырғыш шайырға байланысқан метал иондарының қышқыл ерітіндісіне өткен концентрациялары көрсетілген. Кестеде берілген мәліметтер төрт интерполимерлі жүйенің де полиқышқылынан бөлінген Nd^{3+} иондарының концентрациялары жоғары екендігін көрсетіп тұр. Бұл құбылысқа Nd^{3+} ионының радиусы Pr^{3+} ионының радиусынан кіші болуы себеп болуы мүмкін. Ең үлкен бөліну ПАҚ:П4ВП интерполимерлік жүйесі полиқышқылының 6 және 5 мольінде айқын байқалады. Ары қарай моль саны төмендеген сайын металл ионы концентрациясы да төмендегенін байқауға болады.

Кесте 10 - Металл иондарына қаныққан катиониттерден десорбция нәтижесінде бөлініп шыққан иондардың концентрациялары

моль:моль	C, мг/л	Lewatit CNP-AB-17-8 (әлсіз-күшті)		Amberlite IR120-AB-17-8 (күшті-күшті)		ПАҚ-П4ВП (әлсіз-әлсіз)		Amberlite IR120 – П4ВП (күшті-әлсіз)	
		Nd ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pr ³⁺
6:0		20,2±0,85	14,3±0,79	9,9±0,265	6,6±0,22	22,6±0,91	23,2±0,96	3,1±0,12	2,3±0,08
5:1		16,7±0,77	11,9±0,35	10±0,27	6,9±0,23	24,4±0,98	21±0,85	3,3±0,14	2,6±0,1
4:2		14±0,73	9,5±0,27	11,9±0,35	9,6±0,25	21,5±0,86	17,3±0,78	5,5±0,19	4±0,11
3:3		13,7±0,55	9,5±0,26	14,8±0,75	12,3±0,36	22,8±0,92	18,2±0,61	2,2±0,08	1,8±0,06
2:4		17±0,78	13,2±0,54	14,9±0,75	12,1±0,35	17,5±0,79	14±0,56	7,9±0,22	5,8±0,2
1:5		6,6±0,21	4,6±0,18	8,4±0,23	6,6±0,21	12,7±0,37	10,2±0,28	2,4±0,09	2±0,07

Ион алмасудың тепе-теңдік күйі таралу коэффициенті және сорбциялау дәрежесі сияқты параметрлермен сипатталады. Ерітіндімен тепе-теңдік күйде тұрған ионалмастырғыштың кез келген затпен байытылуын немесе сол заттың азаюын оның таралу коэффициенті (K_d) сипаттайды, ал бөліну коэффициенті (β) ион алмастырғыштың иондарды бөлу қабілетін сандық түрде анықтауға мүмкіндік береді. Ол ион алмастырғыштың селективтілігін (белгілі бір ионның екіншісіне қарағанда артық сорбцияланғанын) көрсетеді. 11-кестеде интерполимерлі жүйелердің таралу коэффициенті мен бөлу коэффициентіне жүргізілген есептеулердің нәтижелері көрсетілген. Таралу коэффициенті $K_d > 1$ жоғары болса, мақсатты иондарды сорбциялық әдіспен бөлуге болатындығын, ал $K_d < 1$ төмен болса, онда сорбенттің сол ионға сорбциялық қабілеті нашар екенін көрсетеді. Есептелген таралу коэффициенттері ПАҚ-П4ВП интергельді жүйесі арқылы ерітіндідегі празеодимді неодимнен тиімді бөліп алуға болатынын дәлелдейді: ($K_d(6:0)Pr=9,55$ мл/мг; $K_d(6:0)Nd=4,18$ мл/мг; $K_d(5:1)Pr=7,26$ мл/мг; $K_d(5:1)Nd=2,87$ мл/мг. Егер бөлу коэффициенті $\beta_{Pr/Nd}=1$ болса, сорбент Pr^{3+} және Nd^{3+} ионына сұрыпты емес және оларды бір-бірінен бөлу мүмкін емес. Ал $\beta_{Pr/Nd} > 1$ болса, демек ұсынылып отырған интерполимерлі жүйе Pr^{3+} ионына сұрыпты екенін көрсетеді [147, р. 440].

Кесте 11 - ПАҚ-П4ВП интерполимерлі жүйесіндегі Nd^{3+} , Pr^{3+} иондарының таралу және бөлу коэффициенттері

ПАҚ:П4ВП интергельді жүйесінің молярлық қатынастары	Таралу коэффициенті (K_d , мл/мг)		1 моль полимерге есептелген таралу коэффициенті (K_d , мл/мг)		Бөлу коэффициенті (β)
	Nd^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{3+}	$\beta_{\text{Pr/Nd}}$
6:0	4,1832	9,5562	0,6972	1,5927	2,2844
5:1	2,8755	7,2647	0,5751	1,4529	2,5264
4:2	2,0453	5,6207	0,5113	1,4051	2,7481
3:3	1,9803	5,4951	0,6601	1,8317	2,7748
2:4	1,4140	1,8421	0,2070	0,9210	1,3027
1:5	0,6912	2,9511	0,6912	2,9511	4,2695

3.6.2 КУ-2-8(Na^+) және АВ-17-8(Cl^-) өнеркәсіптік иониттерінің негізінде құрылған интерполимерлі жүйелермен неодим және празеодим иондарын сұрыпты бөлудің ерекшеліктері

Бұл зерттеудің мақсаты статикалық және динамикалық режимдерде КУ-2-8 (Na^+) және АВ-17-8 (Cl^-) өнеркәсіптік иониттерінің негізінде құрылған интерполимерлік жүйелердің празеодим және неодим иондарына қатысты сорбциялық және десорбциялық қабілеттерін анықтау болды [147]. Қойылған мақсатқа келесі міндеттерді шешу арқылы қол жеткізілді: 1) әртүрлі қатынастағы ионалмастырғыштармен концентрациясы 100 мг/л болатын аралас ерітіндіден әр ионның жеке-жеке сорбциялану динамикасын зерттеу; 2) алынған деректер негізінде максималды сорбция процесі байқалған қатынастарды таңдау; 3) таңдалған жүйелер бойынша әртүрлі режимде аралас ерітінділерден неодим және празеодим иондарын бөлу; 4) таңдалған жүйелерде иондардың сұрыптылығын анықтау. Бұл ион алмастырғыш шайырлардың таңдалу себебі, экономикалық тұрғыдан тиімді, қолжетімді, сонымен қатар мұндай жүйелерде сорбция процесін жүргізу экологиялық таза, яғни қосымша зиянды өнімдер шығарылмайды. КУ-2-8 және АВ-17-8 иониттерді қашықтықтан өзара әрекеттесу нәтижесінде қосымша ісінеді және олардың конформациялық қасиеттері өзгереді. Бұл өз кезегінде біріншіден, сорбция көрсеткіштерінің артуына (мысалы, сорбция дәрежесі), екіншіден, иондардың біреуі үшін сұрыптылықтың пайда болуына ықпал етеді.

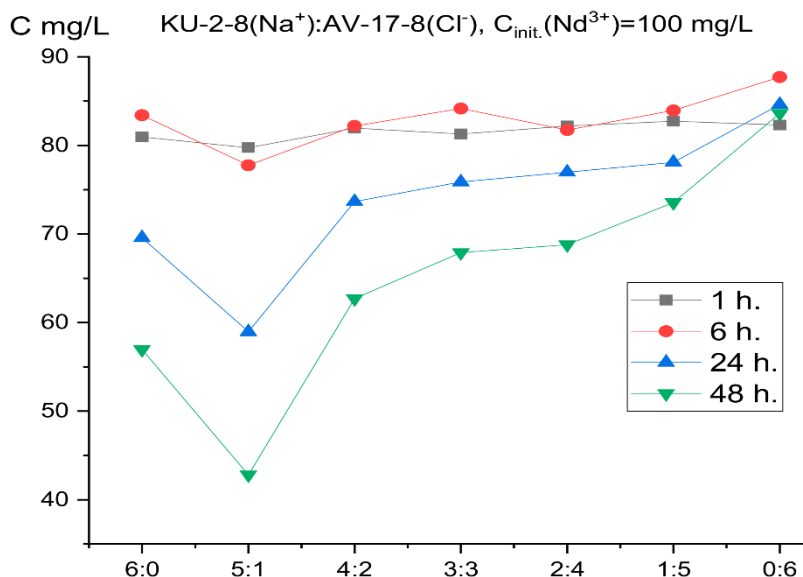
Жұмыстың ғылыми жаңалығы:

1) интерполимерлі жүйелерді қолдану арқылы статикалық режимде жүргізілген сорбция процесі нәтижесінде алынған мәліметтер динамикалықтан ерекшеленеді;

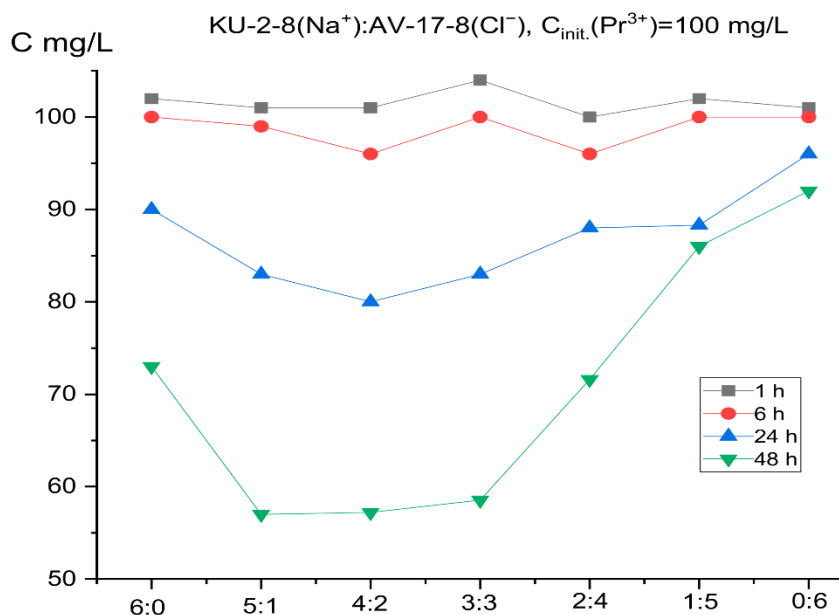
2) Ионалмастырғыштардың әртүрлі қатынасында зерттелетін металл иондарына қатысты әртүрлі сұрыптылық байқалады.

Мақсатты металдар иондарының біреуін бөліп алу үшін бастапқыда олардың жеке сорбциясының сипаттамаларын зерттеу қажет болды. Осы

мақсатта сіңіру динамикасы әрбір металдың (неодим және празеодим) концентрациясы 100 мг/л болатын модельді ерітінділерде 48 сағат бойы жеке зерттелді (аликвоттар сәйкесінше 1, 6, 24 және 48 сағаттан кейін алынды). 46, 47-суреттерде иониттердің әртүрлі молярлық қатынасында сорбция нәтижелері көрсетілген.



Сурет 46 - Уақыт пен ионалмастырғыштардың моль арақатынасына байланысты Nd³⁺ иондарын концентрациясының өзгеруі



Сурет 47 - Уақыт пен ионалмастырғыштардың моль арақатынасына байланысты Pr³⁺ иондарын концентрациясының өзгеруі

Бір қызығы, иондық радиусы, тотығу дәрежесі және массасы ұқсас болғанымен, бұл металдардың графиктеріндегі қисықтар ерекшеленеді. Бұл әрбір ионның KU-2-8 (Na⁺) және AV-17-8 (Cl⁻) интерполимер жүйелерінде өзіне

тән жұтылу динамикасына ие екенін білдіреді, ол болжам бойынша бірнеше циклде бір металды таңдап алу үшін қолданылуы мүмкін. Екі графикте де жеке катионалмастырғыш шайыр (6:0) массасы ең үлкен және әлемдік практикада сирек жер металдар иондарын сорбциялайтын иониттердің қатарында болғанына қарамастан ИП жұптарымен салыстырғанда сорбциясы процесі нашар жүргенін байқауға болады. 46-суретте ең аз қалдық металл концентрациясы 5:1 жүйесінде байқалады, дегенмен бұл қатынаста катионалмастырғыштың массасы 6:0 қатынасындағыдан аз. Егер анонит әсер етпесе, КУ-2-8 массасының төмендеуімен (6:0-ден 1:5-ке дейін) ерітіндідегі металл иондарының қалдық концентрациясының жоғарылауында сызықтыққа жақын тәуелділікті байқаған болар едік. 46-суретте және 47-суретте 48 сағат әрекеттесуден кейін сызықтық тәуелділікке ұқсайтын ештеңе байқамаймыз. Бұл катионалмастырғыш пен анионалмастырғыш арасындағы қашықтықтан әсер ету принципін растайды, КУ-2-8 және АВ-17-8 иониттерінің өзара белсендірілуі нәтижесінде екі полиэлектрولиттің үлкен иондануына әкеледі. 47-суретте біз 5:1, 4:2 және 3:3 қатынастарында жеке катионалмастырғышпен (6:0) салыстырғанда 48 сағат әрекеттесуден кейін ең төменгі празеодим ионының концентрациясын көрсететінін байқаймыз [147, р. 440].

Осылайша, празеодим ионы үшін 48 сағат сорбциядан кейін ИП жүйенің 5:1, 4:2 және 3:3 қатынасында ең аз қалдық концентрациялар байқалады. Неодим ионы үшін ең үлкен сіңіру негізінен 5:1 қатынасында ғана байқалады. Сондықтан әрбір ион үшін осы нәтижелерді пайдалана отырып, ықтимал сұрыпты сорбция мәселесін әрі қарай зерттеу үшін осы интерполимерлі жүйелерді таңдауға болады. Неодим ионы жағдайында сорбцияның жоғарылау шындығы 4:2 және 3:3 қатынасында байқалмағанына сүйене отырып (празеодимнен айырмашылығы) иониттердің басқа қатынастарын есепке алмай осы молярлық қатынасы таңдалды. Осылайша, біз дәл осы жүйелерде празеодим иондарына қатысты сұрыптылыққа қол жеткізуге болады деп болжаймыз. Бұл болжамды тексеру үшін неодим және празеодим ерітінділерінің қоспасында (әрбір ионның бастапқы концентрациясы 30 мг/л) катионалмастырғыш пен анион алмастырғыштың 4:2 және 3:3 молярлық қатынасы қолданылды. Сорбция екі режимде жүргізілді: динамикалық (белсенді араластырумен) және статикалық (металл қоспасының үлгілік ерітіндісін араластырмай). Бұл шешім режимді таңдау сұрыпты сорбцияға әсер ету мүмкіндігін тексеруге бағытталған (белсенді араластыру кезінде тепе-теңдік тезірек орнатылады, тіпті иондардың біреуі полимер матрицасымен энергетикалық жағынан қолайлырақ байланысса да, кинетикалық фактор бұл аздаған айырмашылықты теңестіре алады). 12-кестеде 48 сағат сорбциядан кейінгі мақсатты металдардың қалдық концентрациясының нәтижелері берілген. Сандық мәндерден көрініп тұрғандай, тұрақты араластыру кезінде екі металдың да қалдық концентрациясы статикалық режимге қарағанда айтарлықтай төмен болады. Бір қызығы, динамикалық режимде Pr^{3+} иондарының ең жақсы сорбциясы байқалады және керісінше, статикалық режимде – Nd^{3+} .

Кесте 12 - Әртүрлі әрекеттесу жағдайында 48 сағат сорбциядан кейін Nd^{3+} пен Pr^{3+} иондарының қалдық концентрациясы, ($C_0 = 30$ мг/л)

Қатынас	Сорбция режимі	Қалдық концентрация, мг/л	
		Nd^{3+}	Pr^{3+}
4:2	динамикалық	1,3	0,192
3:3	динамикалық	6,3	5,6
4:2	статикалық	22,8	24,2
3:3	статикалық	24,0	25,7

Бұл біздің күткенімізге ішінара қайшы келеді, өйткені статикалық режимде 4:2 және 3:3 қатынасындағы жеке сорбция кезінде біз празеодимнің жоғары сіңуін күткен едік. Сондықтан статикалық режимде әрбір ионның сорбциялық сипаттамаларын модельдік ерітінділерден бөлек зерттеу негізінде берілген ионның басқа металмен қоспада қалай сорбцияланатынын нақты болжау әрқашан мүмкін бола бермейді. Адсорбциялық сыйымдылық (кесте 13) – сорбциялық материалдың сандық сипаттамасы, иониттің масса бірлігі немесе көлемі сіңіре алатын заттың (адсорбаттың) мөлшерін көрсетеді.

Кесте 13 - Әртүрлі режимдегі интерполимерлі жүйелердің адсорбциялық қабілеті

Қатынас	Сорбция режимі	Адсорбциялық сыйымдылық, мг/г	
		Nd^{3+}	Pr^{3+}
4:2	динамикалық	72,65	75,46
3:3	динамикалық	80,3	82,71
4:2	статикалық	18,22	14,68
3:3	статикалық	20,33	14,57

Сорбциялық қабілеті бойынша алынған нәтижелер мақсатты металдарды алу үшін осы жұмыста қолданылатын сорбенттердің жоғары потенциалын көрсетеді. Тұрақты араластыру кезінде және статикалық режимде әртүрлі уақыт аралықтарында рН өлшеу нәтижелері 14-кестеде келтірілген.

Кесте 14 - Сорбция процесі кезінде әртүрлі уақыт аралықтарында интерполимерлі жүйелердің рН мәндері

Қатынас	Сорбция режимі	рН (15 мин)	рН (120 мин)	рН (360 мин)
4:2	динамикалық	5,06	5,27	5,14
3:3	динамикалық	4,97	5,19	4,98
4:2	статикалық	5,04	4,94	5,09
3:3	статикалық	5,05	5,16	5,30

Зерттеуде қышқылдарды немесе сілтілерді қосу арқылы белгілі бір рН деңгейін орнатпадық. Бұл шешім берілген рН деңгейі бір ерітіндіге орналастырылған катионалмастырғыш пен анионалмастырғыш арасындағы қашықтықтан әрекеттесу әсерін бейтараптандыруы мүмкін деген болжамға негізделген. Сондықтан рН тек ерітіндідегі полиэлектролиттердің қатынасына және олардың бір-бірімен қашықтықтан әрекеттесуіне тәуелді болды.

Сұрыптылықтың мүмкіндігі туралы ең маңызды сұраққа жауап беру үшін празеодим мен неодим иондарының сорбция дәрежесін есептеп, анионит сорбцияға қатыспайды деп есептей отырып, оларды 1 моль полимерге қайта есептеу керек. Бұл тәсіл КУ-2-8-АВ-17-8 әртүрлі қатынасындағы сорбенттердің массасындағы айырмашылықтардың әсерін жоққа шығаруға және әрбір металдың сорбция тиімділігін объективті бағалауға мүмкіндік береді. 1 мольге түрлендіру катионалмастырғыштың ең аз массасына дейін азаюынан және сорбенттің осы минималды массасы қаншалықты тиімді (1 мольдегі сорбция дәрежесі) екенін бақылауға мүмкіндік береді. 15-кестеде әрбір ион үшін экстракция жылдамдығының нәтижелері берілген. Экстракция жылдамдығы пайызындағы ең үлкен айырмашылық статикалық 3:3 режимінде байқалады.

Кесте 15 - Интерполимерлі жүйелермен празеодим және неодим иондарының сорбция дәрежесі және иониттердің 1 молине есептелген сорбция дәрежесі, %

Қатынас	Сорбция режимі	Сорбция дәрежесі (Nd^{3+})	1 моль иониттің сорбция дәрежесі (Nd^{3+})	Сорбция дәрежесі (Pr^{3+})	1 моль иониттің сорбция дәрежесі (Pr^{3+})
4:2	динамикалық	95,67	23,91	99,36	24,81
3:3	динамикалық	79,0	26,33	81,33	27,11
4:2	статикалық	24,0	6,0	19,3	4,83
3:3	статикалық	20,0	6,67	14,33	4,77

Статикалық режимде екі металдың да сорбция дәрежесі динамикалық режимге қарағанда айтарлықтай төмен болып шықты: 4:2 қатынасында үшін Pr^{3+} ионы үшін 19,33%, Nd^{3+} ионы үшін 24%. Бірақ, соған қарамастан, 4:2 жүйесінде неодим празеодимге қарағанда 24,16%, ал 3:3 жүйесінде 39,83% жақсы сорбцияланды. Динамикалық режимде 4:2 және 3:3 қатынасында сорбция ешқандай сұрыптылыққа әкелмейді (празодим иондары неодим иондарына қарағанда әрбір қатынас үшін 3,93% және 2,96% жақсы сорбцияланды). Дегенмен, екі ионның да сорбциясының жоғары дәрежесі байқалды: 4:2 қатынасында Pr^{3+} ионы үшін 99,36%, Nd^{3+} ионы үшін 95,67% және 3:3 қатынасында Pr^{3+} ионы үшін 81,33%, Nd^{3+} ионы үшін 79%. Қорыта айтқанда, статикалық режимде алынған мәндердің жоғары айырмашылығы анық көрінеді, бұл белсенді араластыру арқылы тепе-теңдіктің тез орнатылуымен түсіндіріледі. Бұл жағдайда қайшылық туындайды: сорбция процесін жеделдету және әрбір

металды алудың үлкен дәрежесі үшін динамикалық режимді таңдау немесе сорбция дәрежесі төмен және тепе-теңдік ұзақ орнатумен статикалық режимді таңдау, бірақ мақсатты иондардың біріне қатысты біршама үлкен сұрыптылықпен бөлу.

Әр түрлі әрекеттесу жағдайында әрбір мақсатты ионның бөліну дәрежесі сынды қабілеттерін сипаттау үшін тағы екі маңызды сорбция индексі, полимер тізбегінің байланысу дәрежесі және тиімді динамикалық сорбциялық қабілеті есептелді. Бұл нәтижелер 16-кестеде және 17-кестеде көрсетілген.

Кесте 16 – Полимер тізбегінің байланысу дәрежесі

Қатынас	Сорбция режимі	θ , %	
		Nd ³⁺	Pr ³⁺
4:2	динамикалық	49,75	52,88
3:3	динамикалық	54,78	57,72
4:2	статикалық	12,48	10,29
3:3	статикалық	13,87	10,17

Полимер тізбегінің байланысу дәрежесі басқа молекулалармен, иондармен әрекеттесуге полимер тізбегіндегі қанша байланысу буындарының немесе функционалдық топтардың қатысатынының сандық өлшемін білдіреді.

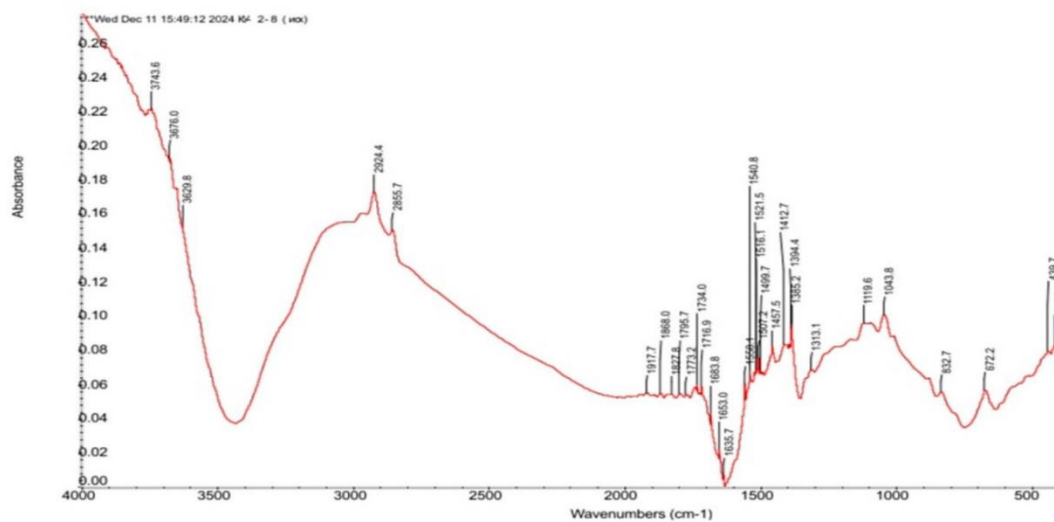
Кесте 17 – Тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылығы

Қатынас	Сорбция режимі	Q, моль/г	
		Nd ³⁺	Pr ³⁺
4:2	динамикалық	0,0025	0,0026
3:3	динамикалық	0,0027	0,0029
4:2	статикалық	0,0006	0,0005
3:3	статикалық	0,0007	0,0005

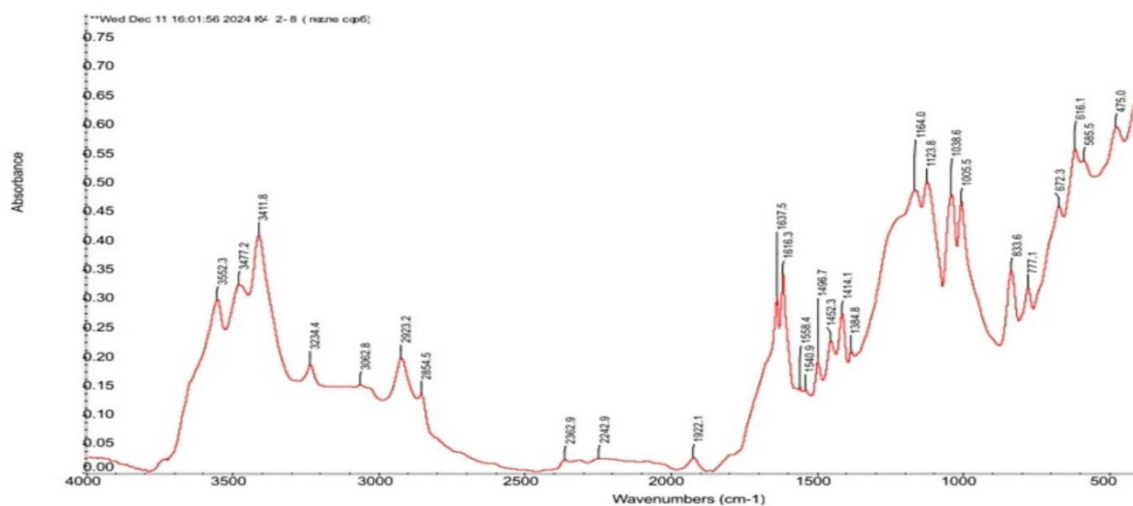
Тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылық – материал динамикалық режимде тиімді ұстай алатын заттың мөлшерін анықтайтын сорбциялық материалдың сандық сипаттамасы.

Мұнда да әртүрлі сорбция режимдері арасында үлкен айырмашылықтарды байқауға болады. Тұрақты араластыру кезінде полимер тізбегінің байланысу дәрежесі тыныштықтағы ерітіндігі полимермен салыстырғанда төрт есе жоғары болады. Дәл осындай нәтижелерді тиімді динамикалық сорбциялық сыйымдылық үшін де байқауға болады. Динамикалық режимде бұл көрсеткіш статикалық режимге қарағанда 4–5 есе жоғары. Динамикалық режимде празеодимді жақсырақ сіңіру үрдісі байқалды, ал статикалық режимде неодим жоғарыда аталған екі көрсеткіш бойынша сақталған [147,р. 440].

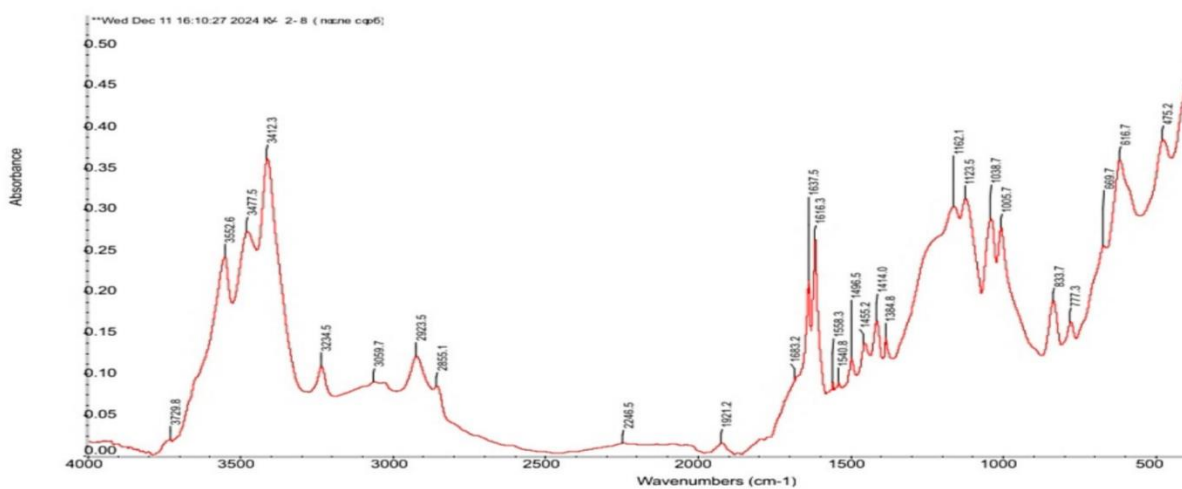
Бастапқы ион алмастырғыштар мен интерполимерлі жүйелердің ИҚ спектрлері.



(a)



(b)

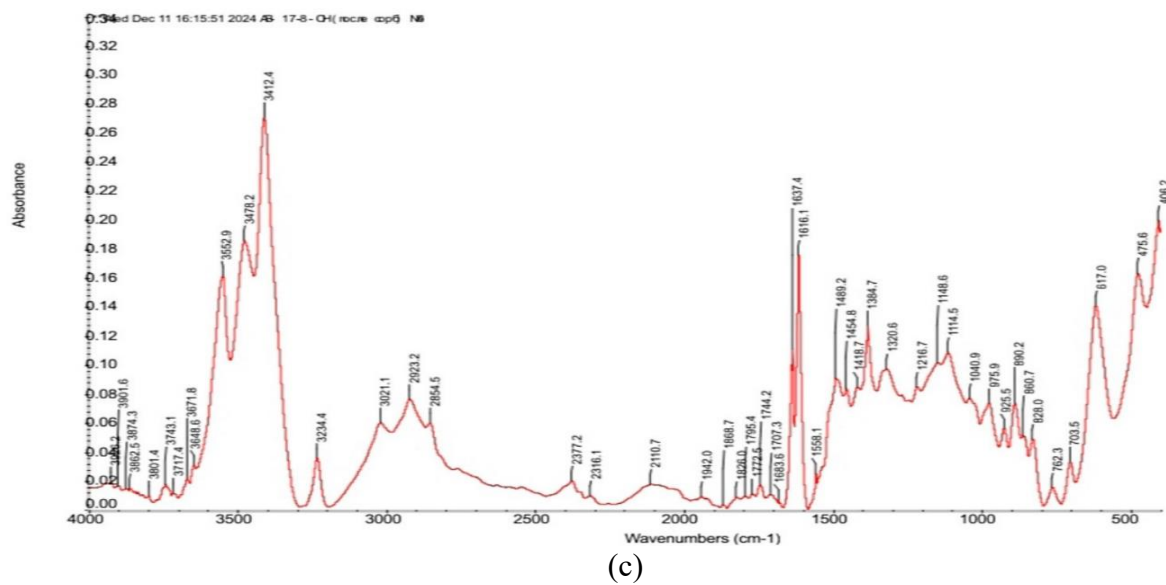
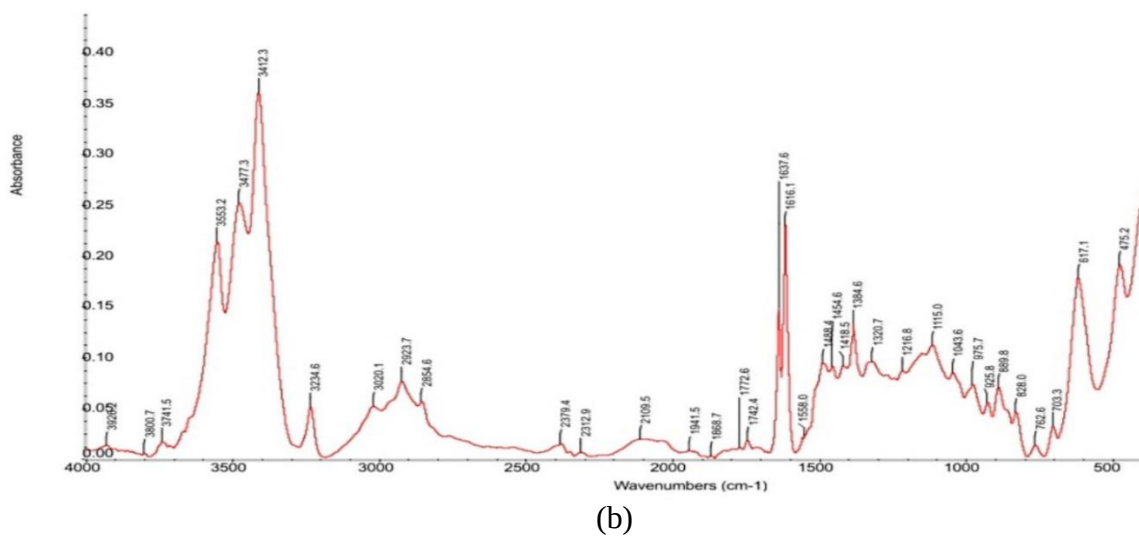
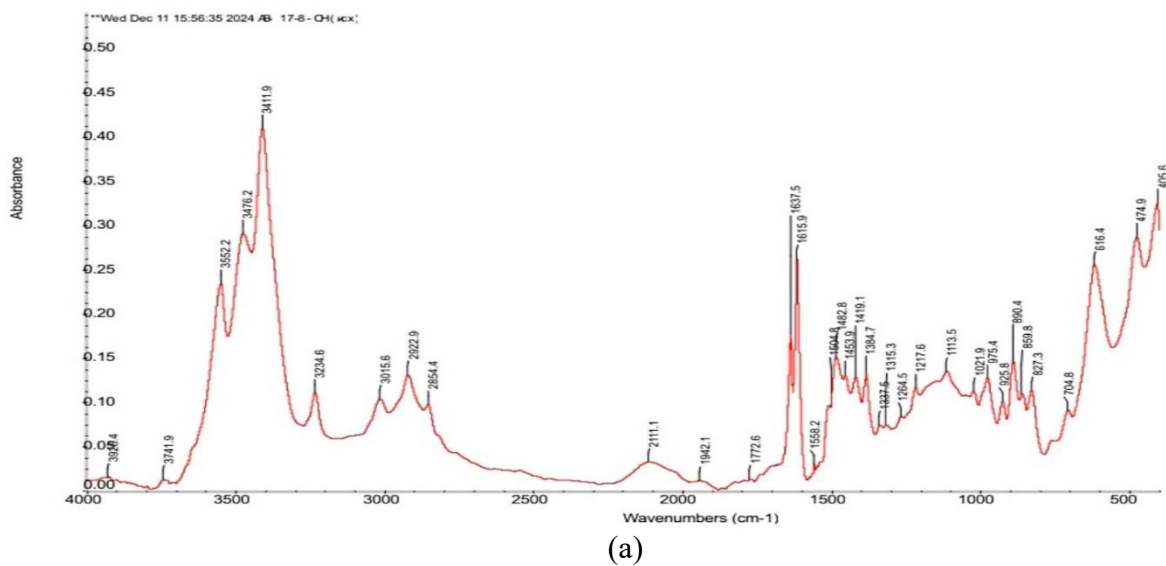


(c)

Сурет 48 - Бастапқы КУ-2-8 (Na^+) ИҚ спектрлері (a); сорбциядан кейінгі КУ-2-8 4:2 (b) және КУ-2-8 3:3 (c) ИҚ спектрлері

48-суретте бастапқы КУ-2-8 (Na^+), сорбциядан кейінгі КУ-2-8 4:2 және КУ-2-8 3:3 қатынастарындағы метал иондарына қаныққан ионит үлгілерінің ИҚ спектрлері ұсынылған (сәйкесінше а,б,с). Осы ИҚ-спектрлерді талдай отырып, $-\text{SO}_3$ функционалдық топтың және жалпы КУ-2-8 катионитіне тән жұтылу жолақтарын көруге болады. $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ аймақта жолақтарда өзгерістер байқалады. $2950\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ аймағындағы ИҚ спектріндегі жолақтар $-\text{CH}_2$ тобының иілу тербелістеріне тиесілі. 1616 және 1400 см^{-1} арасындағы жолақтар негізінен бензол сақинасы мен $-\text{CH}$ топтарына тән шыңдарды көрсетеді. $3700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ аймағындағы сіңіру жолақтары ылғалдың болуы мүмкін болғандықтан, бұл аймақ туралы ақпарат аз. Бұл $1637\text{--}1635\text{ см}^{-1}$ аймағындағы абсорбциямен де расталады (OH^- деформациясы). Бастапқы катионалмастырғыштың ИҚ-спектрлерін сорбциядан кейінгі үлгілермен салыстыру кезіндегі жалпы сурет мақсатты металдардың полимер матрицасына сіңуінен туындаған айқын өзгерістерді көрсетеді. б және с үлгілері ИҚ спектрінде бір-біріне толығымен дерлік ұқсас және бастапқы КУ-2-8 (а) үлгісінен ерекшеленеді. Олар катионалмастырғыштың функционалдық тобында оттегі мен металл иондары арасындағы координациялық байланыстардың пайда болуын көрсете алады. Сынаманың (а) (сорбцияға дейінгі катионалмастырғыш) (б) және (в) үлгілерінен ерекшеленетінін сеніммен айтуға болады, бұл сорбция процесінің болғанын растайды.

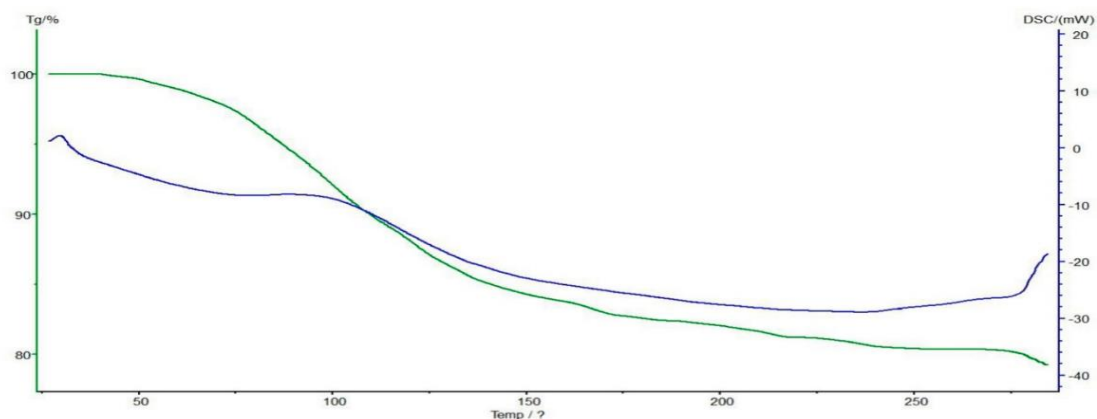
49-суретте бастапқы АВ-17-8 (Cl^-), сорбциядан кейінгі АВ-17-8 4:2 және АВ-17-8 3:3 қатынастарындағы метал иондарына қаныққан ионит үлгілерінің ИҚ спектрлері ұсынылған (сәйкесінше а,б,с). АВ-17-8 үш үлгісінің ИҚ спектрі де қызықты мәліметтерді көрсетеді. Бұл суреттен бастапқы анонит спектрі сорбциядан кейінгі АВ-17-8 спектрімен іс жүзінде бірдей екені анық. Бұл АВ-17-8 құрылымында айтарлықтай өзгерістер болмағанын көрсетеді, себебі бұл полимер неодим және празеодим катиондарын сіңірмейді. Бұл анион алмастырғыш ерітіндідегі катиондарды сіңірмейді деген қарапайым логикаға сәйкес келеді. Сондықтан интерполимерлі жүйелерде аниониттің рөлі катионитпен бірге өзара белсендіріледі, бұл екі сорбенттің көбірек иондалуына, үлкен ісінуіне және сәйкесінше сорбциялық өнімділіктің жақсаруына әкеледі. Үшіншілік аммоний функционалдық тобы үшін спектрдегі сипаттамалық жолақтар $925\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ аралығын қамтиды. Сондай-ақ, $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ аймақ және 1637 шыңы үш анион алмастырғышта ылғалдың болуын көрсетеді. 4:2 жүйесінде АВ-17-8 үшін $762,6$ және (3:3) жүйесінде АВ-17-8 үшін $762,3$ және $1772,6$, $1772,5$ жолақтарында әлсіз шыңның пайда болуы сирек кездесетін металдар тұздарының құрамына кіретін нитрат аниондарының сорбциясын көрсетуі мүмкін. Қорытындылай келе, ИҚ спектрлерін пайдалана отырып, КУ-2-8 катионалмастырғышымен салыстырғанда сорбция процесінен кейін анионалмастырғыштың айтарлықтай өзгерістерге ұшырамайтынын растадық.



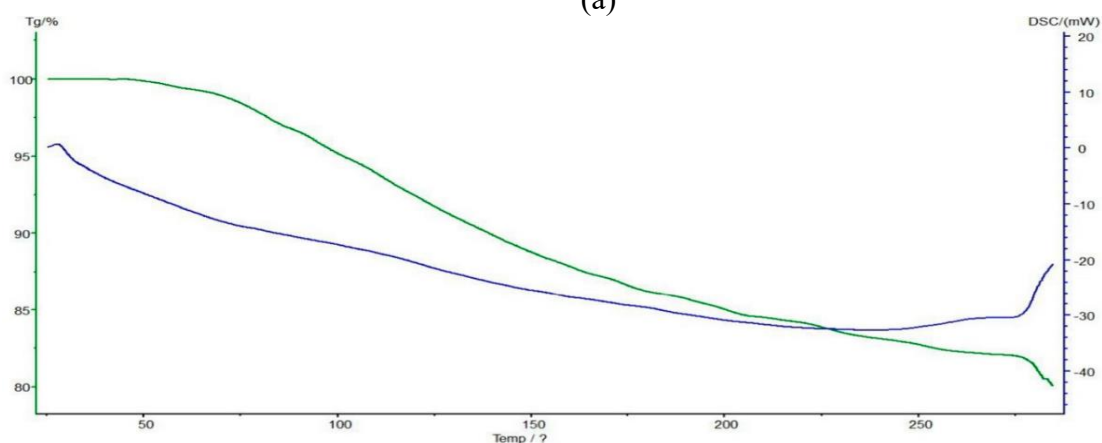
Сурет 49 - Бастапқы АВ-17-8 (Cl⁻) ИҚ спектрлері (а); сорбциядан кейінгі АВ-17-8 (Cl⁻) 4:2 (b) және АВ-17-8 (Cl⁻) 3:3 (c) ИҚ спектрлері

Бастапқы ион алмастырғыштар мен интерполимерлік жүйелердің ТГА және ДСК талдаулары (4:2 және 3:3).

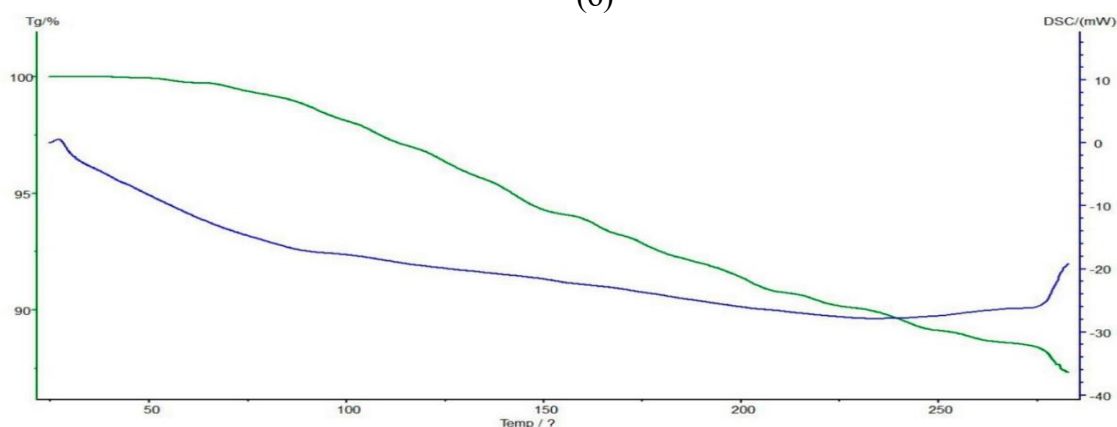
50-суретте а) КУ-2-8 (бастапқы), б) сорбциядан кейінгі КУ-2-8 4:2 қатынасындағы және в) КУ-2-8 3:3 қатынасындағы үлгілер үшін термогравиметрия (ТГ) және дифференциалды сканерлеу калориметриясы (ДСК) қисығы көрсетілген.



(а)



(б)

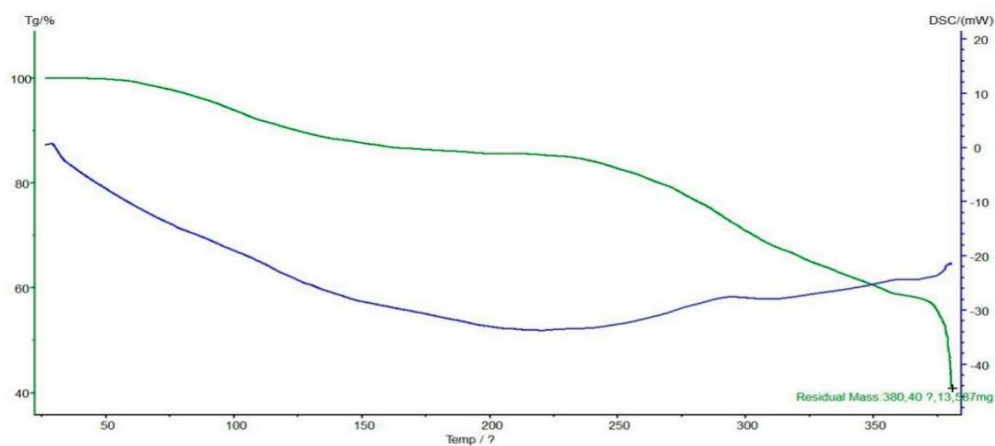


(с)

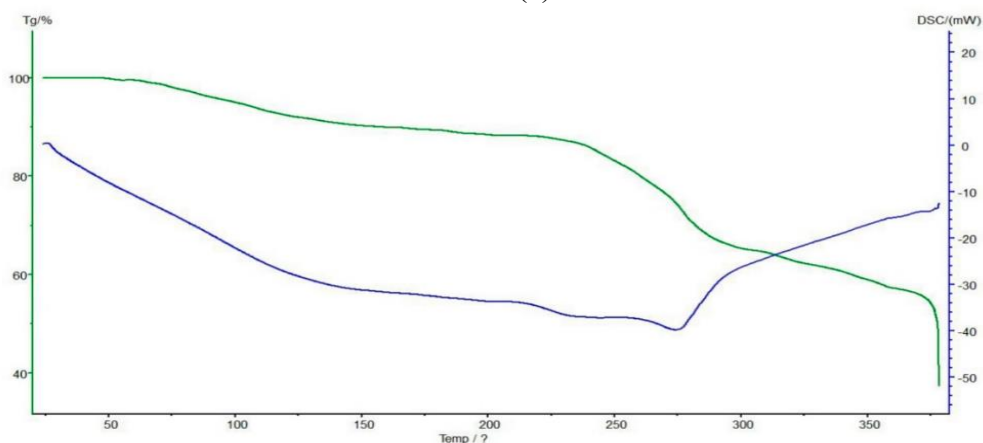
Сурет 50 - ТГ (жасыл қисық) және ДСК (көк қисық) графиктері: (а) бастапқы КУ-2-8; (б) сорбциядан кейін КУ-2-8 (4:2); (с) КУ-2-8 сорбциядан кейін (3:3)

Графиктерді салыстыру кезінде барлық үш үлгі үшін бастапқы салмақ жоғалту 65–75°C температураның ұқсас диапазонында басталатынын көруге болады. Бастапқы КУ-2-8 үшін 65–140 °C диапазонында салмақ жоғалту айқынырақ, ал (b) және (c) үлгілері үшін бұл аймақ салмақтың біркелкі төмендеуімен сипатталады. 50–150°C температура диапазоны катиониттерге тән адсорбцияланған ылғалдың жойылуымен байланысты болуы мүмкін. Температура 300°C-қа жеткенде, массаның жоғалуы (a) ~78%, (b) ~80% және (c) ~86% болды. Дифференциалды сканерлеу калориметриялық мәліметтерге сәйкес, эндотермиялық процестер үш жағдайда да байқалады. ДСК қисығында аздаған ауытқулар 220–230°C диапазонында тіркелді, бірақ жалпы процесс эндотермиялық сипатқа ие. КУ-2-8 бастапқы үлгісі және сорбциядан кейінгі үлгілер үшін ТГ және ДСК қисықтарының жалпы сипаты ұқсас. Дегенмен, массалық жоғалтулардағы айырмашылықтар полимер құрылымында металл иондарының болуы заттың қалдық массасын 300°C температурада арттыратынын көрсетуі мүмкін, бұл металл иондарының полимер матрицасымен әрекеттесуі немесе олардың термиялық тұрақты өнімдердің түзілуіне қосқан үлесімен байланысты болуы мүмкін.

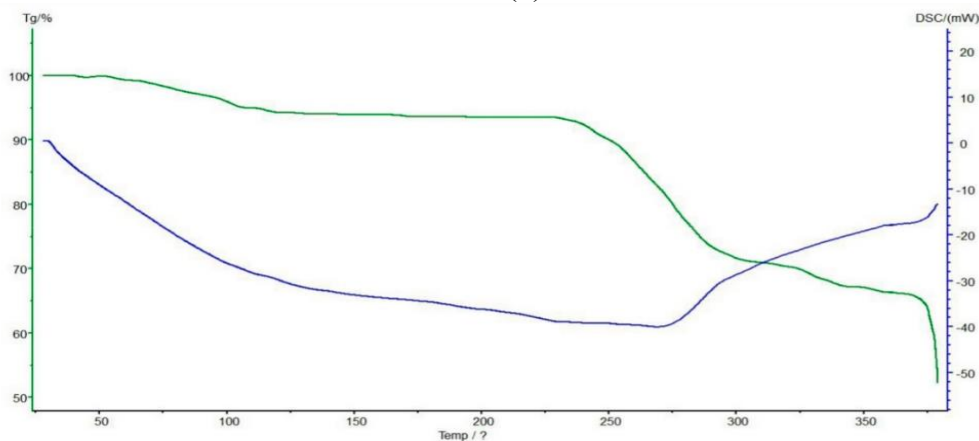
51-суретте а) АВ-17-8 (бастапқы), б) сорбциядан кейінгі АВ-17-8 4:2 қатынасындағы және в) АВ-17-8 3:3 қатынасындағы үлгілер үшін термогравиметрия (ТГ) және дифференциалды сканерлеу калориметриясы (ДСК) қисығы көрсетілген. Барлық үш жағдайда да 0–220 °C температура диапазонында массаның біркелкі төмендеуі байқалады. ~240–280 °C диапазонында бастапқы АВ-17-8 (a) үшін ~87%-дан ~67%-ға дейінгі массалық жоғалту байқалады. АВ-17-8 (4:2) үлгісі үшін 230–310 °C диапазонында массаның жоғалуы ~87% -дан ~65% дейін, ал массаның төмендеуі сызығы бастапқы үлгімен салыстырғанда айқынырақ. АВ-17-8 (3:3) үлгісі үшін массаның жоғалу процесі одан да айқынырақ көрінеді және бұл диапазонда масса ~93% -дан ~71% дейін өзгереді. 50–150 °C температура диапазонындағы үш графикті салыстыру адсорбцияланған судың осы диапазонда жойылатынын көрсетеді. DSC қисықтарының талдауы барлық үш үлгі үшін эндотермиялық процестерді көрсетеді. Дегенмен, бастапқы анионалмастырғыш пен сорбциядан кейінгі үлгілерді салыстырған кезде айырмашылықтар пайда болады. Бастапқы АВ-17-8 үшін DSC сызығындағы иілу ~220 °C температурада байқалады, ал (b) және (c) үлгілері үшін ұқсас иілу ~275 °C аймағына ауысады. ТГ және ДСК қисықтарының жалпы сипатына қарамастан, массаның жоғалу тереңдігіндегі айырмашылықтар ~230–320°C диапазонында байқалады. Сондай-ақ (a) және (b) үлгілері үшін массаның жоғалу жылдамдығы (c) графигімен салыстырғанда жоғары екенін атап өткен жөн. Анионалмастырғыштардың ТГ графиктерін түсіндірудегі қиындықтар сорбцияланған ылғалдың әртүрлі мөлшерімен байланысты болуы мүмкін, сонымен қатар, 4:2 және 3:3 қатынасы бар жүйелерден алынған үлгілер үшін металл иондарының өте төмен физикалық сорбциясымен байланысты болуы мүмкін.



(a)



(б)



(с)

Сурет 51 - ТГ (жасыл қисық) және ДСК (көк қисық) графиктері: (а) бастапқы АВ-17-8; (б) сорбциядан кейін АВ-17-8 (4:2); (с) АВ-17-8 сорбциядан кейін (3:3)

Интерполимерлі жүйелер арқылы мақсатты металл иондарының десорбциясын зерттеу.

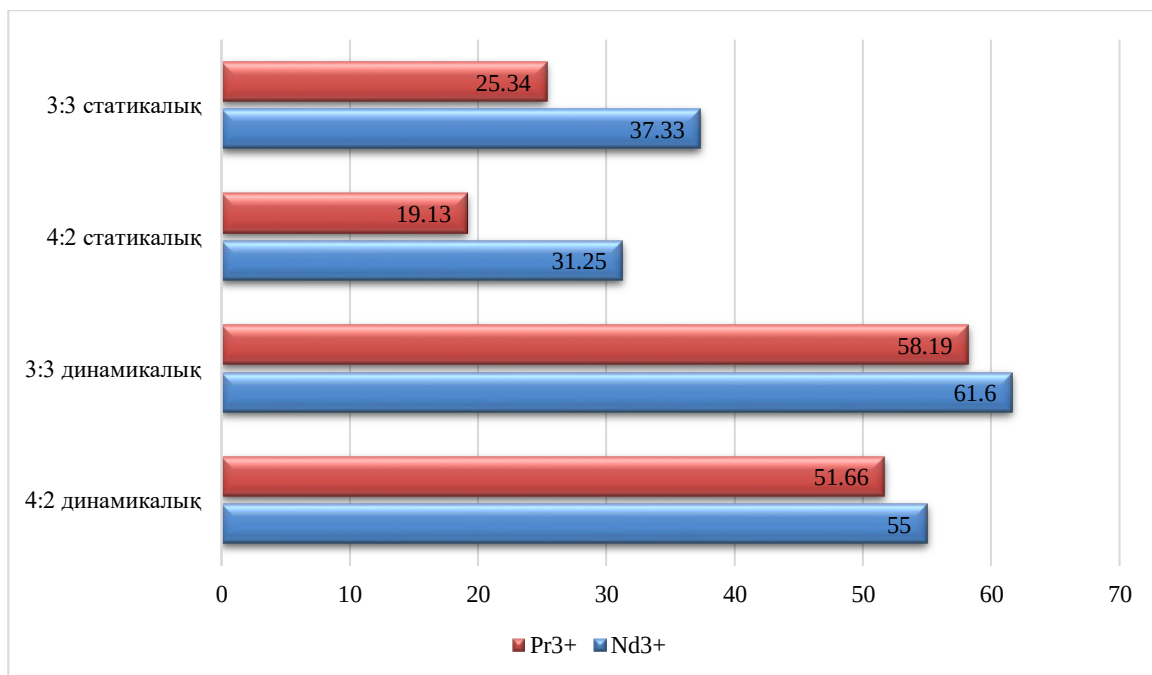
18-кестеде келтірілген десорбция процесінде катиониттен алынған десорбция нәтижелерін ескере отырып, динамикалық режимде статикалық режимге қарағанда екі ионды да көбірек алуға болатынын байқау қиын емес.

Оның үстіне динамикалық режимде 4:2 және 3:3 қатынастарындағы айырмашылық аз. Сорбция режиміне қарамастан, празеодиммен салыстырғанда неодим полимер матрицасынан жақсырақ десорбцияланды. Статикалық режимде басқа сурет байқалады: десорбцияланған неодим концентрациясы празеодим концентрациясынан екі есе дерлік көбірек. Бұл нәтиже катионит матрицасында празеодимнің күштірек сақталуын көрсетуі мүмкін. Болжам бойынша, бұл КУ-2-8 катионалмастырғышы мен АВ-17-8 анионалмастырғышының өзара белсендірілуі кезінде пайда болатын конформациялық өзгерістерге байланысты. КУ-2-8 ионитінің празеодиммен әрекеттесуі, мүмкін, өзара әрекеттесулердің спецификалық (координациялық) және спецификалық емес (иондық) сипатына байланысты болуы мүмкін, ол күшті байланыстардың пайда болуына әкеледі. Динамикалық режимде тұрақты араластыру осы энергия айырмашылықтарының әсерін азайтады, нәтижесінде екі ионның да біркелкі десорбциясы болады. Дегенмен, осы жағдайлардың өзінде неодим празеодимге қарағанда сәл жақсырақ десорбция дәрежесін көрсетеді.

Кесте 18 - Атомды-эмиссионды спектрометриялық талдау, 72 сағаттан кейінгі десорбция ($C_0 = 30$ мг/л)

Қатынас	Сорбция режимі	C, мг/л	
		Nd ³⁺	Pr ³⁺
КУ-2-8 (Na ⁺) 4:2	динамикалық	15,8	15,4
КУ-2-8 (Na ⁺) 3:3	динамикалық	14,6	14,2
АВ-17-8 (Cl ⁻) 4:2	динамикалық	1,25	0,095
АВ-17-8 (Cl ⁻) 3:3	динамикалық	1,52	0,33
КУ-2-8 (Na ⁺) 4:2	статикалық	2,25	1,11
КУ-2-8 (Na ⁺) 3:3	статикалық	2,24	1,09
АВ-17-8 (Cl ⁻) 4:2	статикалық	1,32	0,17
АВ-17-8 (Cl ⁻) 3:3	статикалық	1,33	0,18

Зерттеу нәтижелерінің анық болуы үшін пайыздық қатынаспен жұмыс істеу мақсатында десорбция дәрежесін есептеу қажет. Әрбір ион үшін десорбция дәрежесінің нәтижелері 52-суретте көрсетілген. Десорбция дәрежесі белсенді араластыру кезінде екі металдың полимер матрицасынан бірдей дерлік алынатынын көрсетеді. Статикалық режимде екі металдың десорбциясы арасында үлкен айырмашылық пайда болады. Бұл режимді таңдау сорбцияның да, десорбцияның да сұрыптылығына әсер етуі мүмкін деген қорытындыға әкеледі.



Сурет 52 – Неодим және празеодим иондарының полимер матрицасынан әртүрлі режимде десорбциялану дәрежесі

Соңғы жағдайда бұл ерекше маңызды, өйткені бұл кезеңде қажетті бөлуді алуға болады (егер келесі кезеңде сорбент матрицасынан мақсатты ионды алу мүмкін болмаса, сұрыпты сорбцияның мәні жоқ) [147,р. 440].

3.7 Псевдоматрица синтезінің дәстүрлі сызықтық полимерлер алудан ерекшеліктері

3.7.1 Торлаушы агенттің әртүрлі мөлшерінде синтезделген псевдоматрицалардың ерекшеліктері

Аналитикалық мақсаттар үшін пайдаланылатын сорбциялық материалдарға қойылатын негізгі талаптардың бірі олардың жоғары селективтілігі. Әдетте, бұл мәселе полимерде селективтілігі бар функционалды топтарды қалыптастыру арқылы шешіледі. Псевдоматрица - арнайы молекулалық импринтинг техникасын қолдана отырып өңделген шаблонсыз полимер. Псевдоматрица синтезіндегі басты мақсат - белгілі бір молекулалық таңбалы полимердің (МТП) сорбциялық қасиеттерін салыстыру болып табылады.

МТП-да тігетін агент үш негізгі функцияны орындайды: 1) торлаушы агент полимер матрицасының морфологиясын басқаруда маңызды, бұл полимердің гель тәрізді, макропоралы немесе микро ұнтақ болуына байланысты; 2) торлаушы агент молекулалық іздердің байланыстырушы орнын тұрақтандырғыш ретінде қызмет етеді; 3) торлаушы агент полимер матрицасына механикалық тұрақтылық береді. Полимерлеу тұрғысынан, әдетте, кеуекті материалдарды алу үшін, сондай-ақ қажетті механикалық тұрақтылықпен полимерлі материалдарды синтездей алу үшін торлаушы агенттің жоғары коэффициенттері ұсынылады.

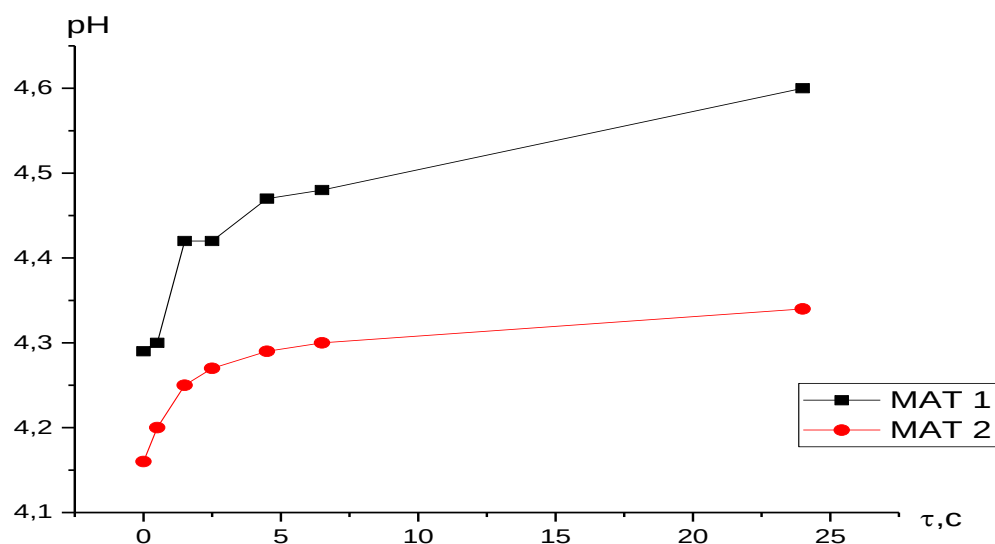
Псевдоматрицалар (псевдоматрица-Э және псевдоматрица-Д) суспензиялық полимерлеу әдісімен синтезделді. Псевдоматрицалардың синтезі МТП синтезінен ерекшеленеді, өйткені олардың синтезінде мақсатты металдың тұзы (шаблон) қосылмайды.

Алынған псевдоматрицалардың мүмкін сорбциялық белсенділігін зерттеу бөлме температурасында жүргізілді. Ол мынадай тәртіппен зерттелді: псевдоматрица құрғақ бастапқы күйінде полипропилен торынан жасалған ұяшыққа орналастырылды, ол кейіннен псевдоматрицамен қоса неодим иондарының ықтимал сорбциясын зерттеу үшін неодим сульфатының ерітіндісі бар қондырғыға орналастырылды. Уақытқа байланысты рН мәні мен электрөткізгіштігін өлшеу, одан әрі спектрофотометрия үшін аликуот таңдау арқылы жүргізілді.

Аликуоттардағы неодим иондарын анықтау әдістемесі арсеназо III органикалық аналитикалық реагентінің неодим иондарымен боялған күрделі қосылысын қалыптастыруға негізделген, неодим иондарының концентрациясын есептеу толқын ұзындығы 650 нм болатын КФК-3М спектрофотометрінде жүргізілді.

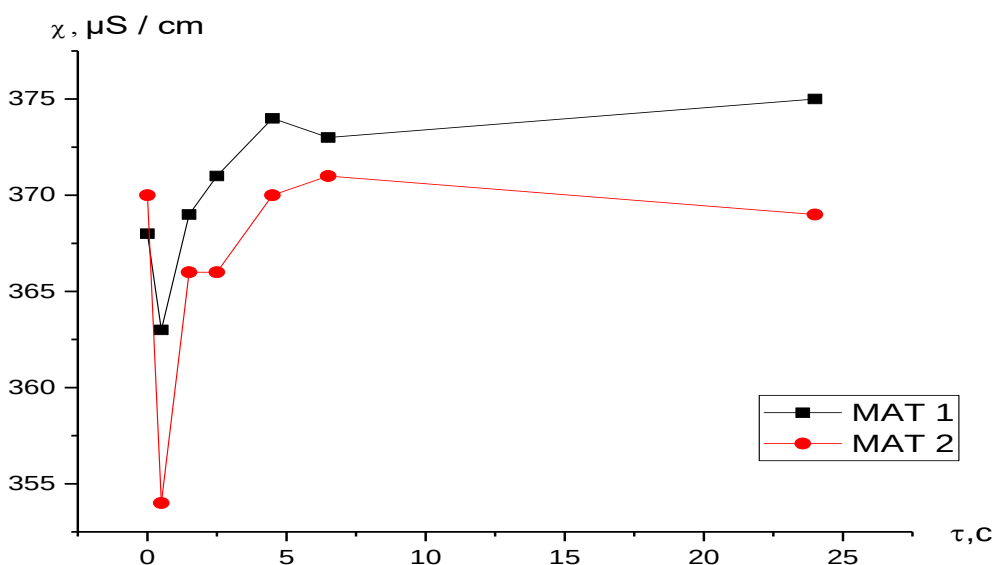
Синтез барысында МАК және ВП қышқылы су ортасында буынаралық $\geq \text{NH}^+ \dots \text{OOC}$ байланысты ассоциаттар түзеді. Псевдоматрицалар бастапқыда құрғақ күйде болады. Ал су ерітіндісіне салынғанда су молекулалары ассоциаттар құрамына ене бастайды. Нәтижесінде ісіну пайда болады. Құрғақ күйге көшкен кезде полиэлектролиттердің буындары өзара молекулааралық агрегаттар мен ассоциаттар түзеді. Бұлардың түзілу себебі су ерітіндісінде функционалды топтар бейтарап және ионданған күйде болып, құрғақ күйге ауысқан кезде осы агрегаттар мен ассоциаттар сақталады.

53-суретте МАТ 1 (псевдоматрица 1) мен МАТ 2 (псевдоматрица 2) су ортасындағы рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген [138, р. 109]. Суреттегі мәліметтерге сүйенсек, бірінші псевдоматрица мен екінші псевдоматрицаның рН көрсеткіштерінде айтарлықтай айырмашылық бар. Уақыт өте келе бірінші псевдоматрицаның рН көрсеткішінің өсуі байқалады. Бұл өз кезегінде ерітіндіде зарядталған H^+ иондарының азайғанын көрсетеді. Оны карбоксил топтары ішінара молекулааралық байланыстармен байланысып H^+ иондарының бөлініп шығуымен түсіндірілуі мүмкін. 24 сағат өткен соң ең төменгі көрсеткішке жеткен. Ал екінші псевдоматрицаның бүкіл уақыт аралығындағы рН мәнінің интервалы 4,16-4,34. Бұл процесс гидроксил иондарының басқа функционалды топтардан бөлінетін протондармен бейтараптануға ұшырау себебінен жүйеде сутек ионының концентрациясы жоғары болуымен түсіндірілуі мүмкін. Суреттегі тағы бір ерекшелік уақыт өте келе рН мәндерінің төмендеуі 2 псевдоматрицада да байқалмайды, тек жоғарылау процесін көруге болады. Бұл процесте H^+ иондарының шығымының аз болуымен түсіндіруге болады.



Сурет 53 - Псевдоматрицалардың су ортасындағы рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі (МАТ 1-псевдоматрица, МАТ 2-псевдоматрица)

54-суретте екі псевдоматрицалардың сулы ортада белгілі бір уақыт аралығында меншікті электрөткізгіштіктерінің өзгеруі көрсетілген [148,б. 70].

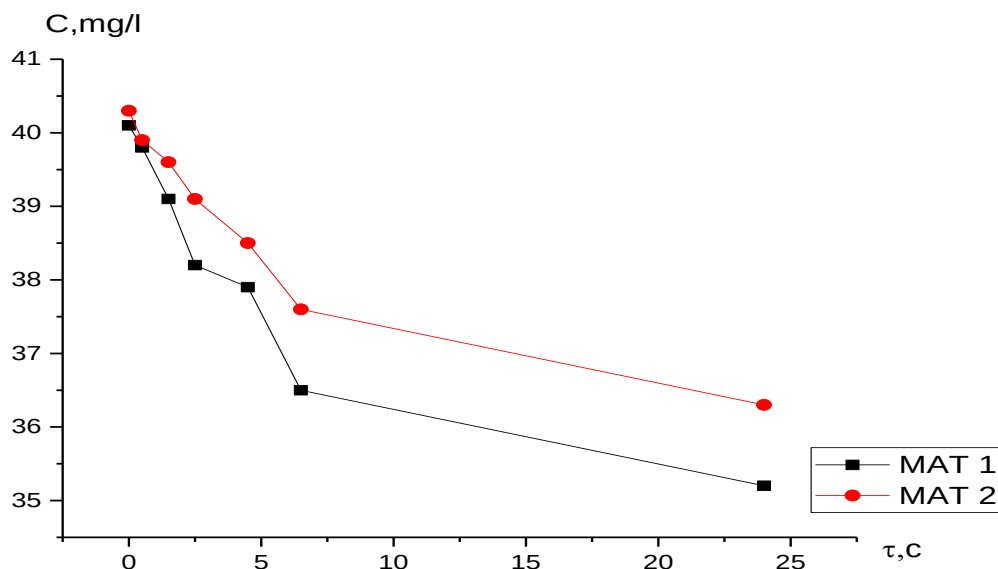


Сурет 54 - Псевдоматрицалардың су ортасындағы электрөткізгіштігінің уақытқа тәуелділігі (МАТ 1-псевдоматрица, МАТ 2-псевдоматрица)

Алынған мәліметтерге сүйенсек, 0,5 сағат өткенде 2 псевдоматрицада да электрөткізгіштік мәнінің күрт төмендеуі байқалады. Электрөткізгіштік мәнінің төмендеу себебі карбоксил тобының диссоциациясы нәтижесінде бөлініп шыққан протонның пиридин гетероатомымен байланысып, зарядталған бөлшектердің концентрациясының күрт азаюымен түсіндіруге болады.

Максималды электрөткізгіштікті 1-ші псевдоматрица 4,5 және 24 сағат өткен соң көрсетіп отыр. Бұл матрицалар молекулаларындағы функционалды топтардың диссоциация процесі зарядталған буындардың ассоциациялану процесінен басым тұрғанында деп айтуға болады.

55-суретте псевдоматрицалармен сорбциялау кезінде Nd^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі көрсетілген [148,б. 70].



МАТ 1-псевдоматрица, МАТ 2-псевдоматрица

Сурет 55 - Псевдоматрицалармен сорбциялау кезінде Nd^{3+} иондары концентрациясының өзгеруі

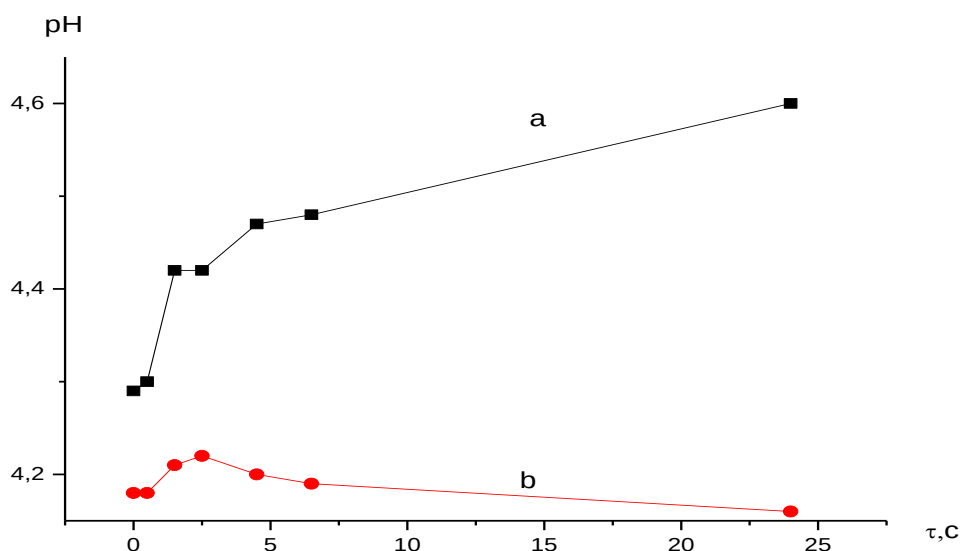
Торлаушы агент полимер құрамындағы қуыстарды анықтайды. Торлаушы агент неғұрлым үлкен болса (біздің жағдайда диэтиленгликольдиметакрилат), ондай полимерлер иондық радиусы үлкен иондарды сіңіруге бейім болады. Ал, өз кезегінде, молекуласы кіші торлаушы агент қатысында синтезделген полимерлер (біздің жағдайда моноэтиленгликольдиметакрилат) иондық радиусы кіші иондарды сіңіруге бейім келеді. Суретте көрініп тұрғандай, 1-ші матрица жоғары сорбциялық қасиет көрсетіп отыр. Максималды сорбцияны ол 24 сағат өткен соң көрсеткен. Бұл 1-ші псевдоматрицаның конформациялы қуыстары Nd^{3+} иондарына жақын екендігін дәлелдейді [148,б. 70].

3.8 Неодим иондарын сіңіруге бағытталған молекулалық таңбалы полимерлер синтезі

3.8.1 Синтезделген МТП-ның неодим иондарын сіңіру қабілеті

Зертханада неодим (III) ионды шаблонды МТП синтезделді. рН-метрия және кондуктометрия әдістерінің көмегімен алынған мәліметтер синтездеген МТП-ның неодим иондарын сіңіру қабілетінің барын дәлелдеп отыр [149].

56-суретте шаблонсыз псевдоматрица (а) және неодим (III) ионды шаблонды (b) МТП-ның рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Суретте бойынша келтірілген дәлелдер псевдоматрица мен металл ионды шаблонды МТП-ның рН көрсеткіштерінің мәндері бір-бірінен алшақ жатқаны көрсетеді. Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның рН параметрінің төмендеуі сорбция процесі нәтижесінде ерітіндінің қышқылдылығының өсуімен түсіндіріледі. Оған себеп МТП құрылымында Nd^{3+} иондарының сіңірілу нәтижесінде бөлінген H^+ иондарының болуы. 24 сағат өткен соң шаблонсыз псевдоматрица максималды рН мәнін көрсетсе ($\text{pH}=4,60$), металл ионды шаблонды МТП керісінші ең төменгі мәнге ($\text{pH}=4,16$) ие болды.

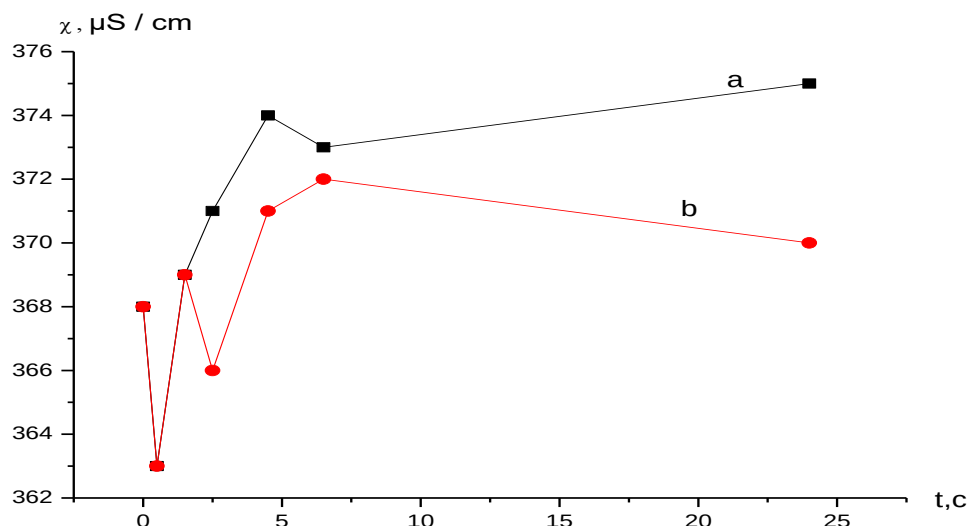


Сурет 56 - Шаблонсыз псевдоматрица (a) және неодим (III) ионды шаблонды (b) МТП-ның рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Шаблонсыз псевдоматрица үлгісінің рН көрсеткішінің өсуінде 2 түрлі көзқарас туындауы мүмкін:

1. Үлгіде қышқылдық мономерлердің іздерінің болуы;
2. Молекулаішілік байланыстардың түзілуі.

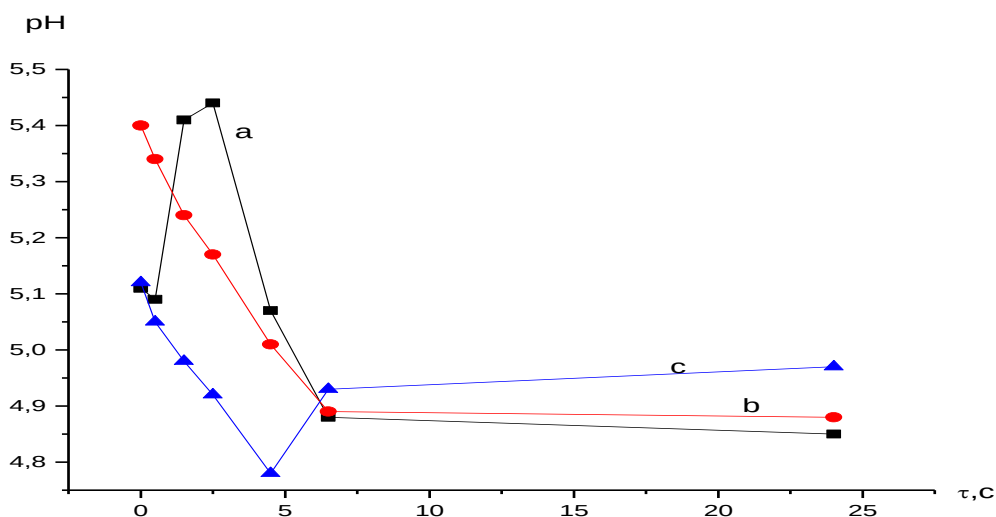
Ал электрөткізгіштік мәндеріндегі өзгерістер (сурет 57) матрицадан кіші молекулалық иондардың бөлінуі себебінен болуы мүмкін. Екі үлгіде де 0,5 сағат өткен соң электрөткізгіштік мәні төмендеген. Оған себеп сорбция процесінің жүруі болуы мүмкін. Ал 4,5 сағат уақыт өткенде псевдоматрицаның электрөткізгіштігінің мәні күрт жоғарылап, 24 сағатта максималды мәнге ие болғанын көруге болады. Бұл ерітіндідегі зарядталған иондардың концентрациясының өскенін көрсетеді. Ол иондар функционалды топтардан диссоциация нәтижесінде босап шыққан иондар болуы мүмкін [149,б. 247].



Сурет 57 - Шаблонсыз псевдоматрица (а) және неодим (III) ионды шаблонды (b) МТП-ның электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

3.8.2 Синтезделген МТП-ның сирек жер металдардың иондарын сіңіру қабілеті

Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның Nd^{3+} ионына селективтілігін анықтау үшін концентрациялары $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ және $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тұздарының ерітінділерінде зерттелді (58, 59-суреттер) [149, б. 247].

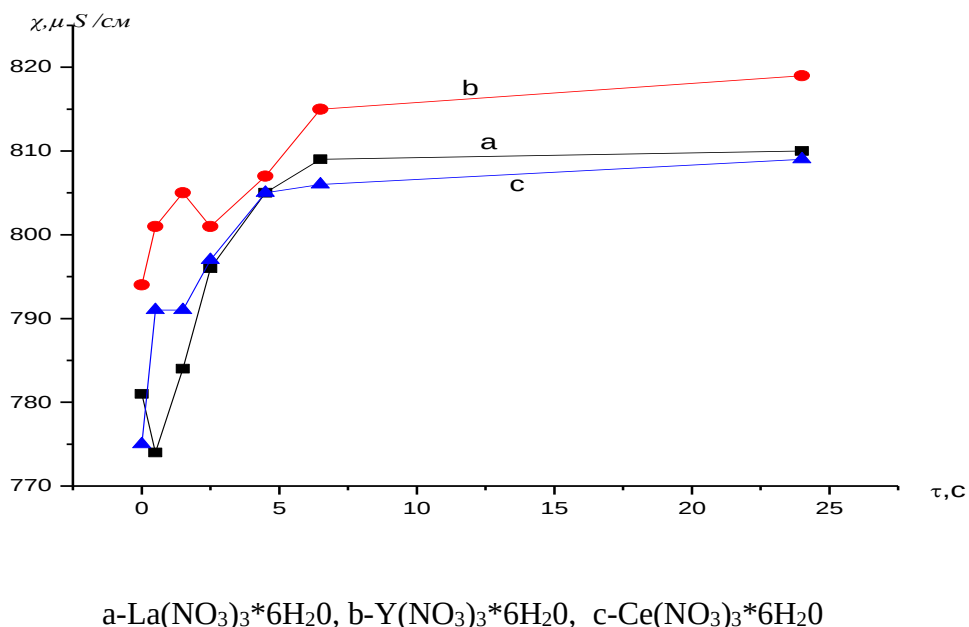


a- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Сурет 58 - Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның әртүрлі тұз ерітінділеріндегі pH көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Синтез процесі неодим иондары қатысында жүргізілгендіктен, алынған МТП-дің полимерлік қуыстары осы ионның өлшемінен жоғары немесе төмен

иондарды нашар сіңіреді, сондықтан алынған молекулалық таңбалы полимер неодим ионына жоғары селективтілік танытады. Суреттерде көрсетілген заңдылықтар таңдалып алынған тұздардың құрамындағы металл ионының радиусына тікелей байланысты. Лантан мен церий сирек жер металдарының иондық радиусы неодим металы радиусынан үлкен, ал итрий металыныкі кіші. Осыған байланысты полимерлі матрицадағы неодим шаблонының кеңістіктеріне итрий металының ионы оңай сіңіріледі. Нәтижесінде H^+ иондарының концентрациясы көбейіп, ерітіндінің қышқылдылығы артады (рН мәні төмендейді). Ең төменгі рН мәнін $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен соң көрсеткен. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 5,40-4,88 аралығында анықталды.



Сурет 59 - Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның әртүрлі тұз ерітінділеріндегі электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Ерітіндідегі зарядталған иондардың көбеюі сәйкесінше электрөткізгіштік мәнінің өсуіне әкеліп соғады. Ерітіндіге бөлінген H^+ иондарының шекті қозғалысы металл иондарымен салыстырғанда өте үлкен [150]. Бұл өз кезегінде ерітіндінің электрөткізгіштік көрсеткішінің өсуімен түсіндіріледі. Ең жоғары электрөткізгіштікті $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен кейін көрсетіп отыр. Барлық уақыттағы электрөткізгіштік мәні 794-819 мкСм/см интервалында анықталды [149,б. 247].

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмыста сирек кездесетін элементтердің қатарына кіретін неодим және празеодим иондарын алу үшін жоғары селективті жүйелер құру мүмкіндігі көрсетілген. Жұмысты орындау нәтижесінде қойылған міндеттер шешіліп, басты мақсатқа қол жеткізілді – празеодим және неодим иондарына жоғары селективтілігі бар интергелді жүйелер жасалды.

Алынған нәтижелер негізінде мынадай қорытынды жасауға болады:

1. ПАҚ, ПМАҚ, П4ВП, КУ-2-8, АВ-17-8, Amberlite IR-120 өнеркәсіптік иониттер мен гидрогельдер негізінде әртүрлі молярлық қатынаста (Х:У) ПАҚ-П4ВП, ПМАҚ-П4ВП, КУ-2-8-АВ-17-8, Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлі жүйелері құрылды. Ісіну коэффициенттері анықталды.

2. Құрылған интерполимерлі жүйелердің су ортасындағы электрохимиялық сипаттамалары зерттелді. Интерполимерлі жүйелердің оңтайлы жұптары (Х:У) таңдалып, сирек жер металдарына қатысты сіңіру қасиеттері анықталды. Алғаш рет неодим иондарының қарқынды сорбциясы төмендегі молярлық қатынастарда байқалатыны анықталды: Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлі жүйесі үшін 5:1 (55,6%), ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі үшін 5:1 (86,8%), ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі үшін 4:2 қатынастары (76,5%). Алғаш рет празеодим иондарының ең жоғары сорбциясы төмендегі молярлық қатынастарда байқалатыны анықталды: ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі үшін 3:3 (93,6%) және ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі үшін 1:5 қатынастары (63,7%).

3. Алғаш рет интерполимерлік жүйелердегі Nd^{3+} және Pr^{3+} иондарына қатысты полимерлік тізбекті байланыстыру дәрежесі гидрогель мен иониттердің мынадай ара қатынасы кезінде ең жоғары мәнге ие болатыны анықталды: Nd^{3+} иондарына қатысты Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлі жүйесі 5:1 қатынасында ИП жұп үшін 3,23%, жеке катионит үшін 2,89%, жеке анионит үшін 1,80%; ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі 5:1 қатынасында ИП жұп үшін 3,25%, жеке катионит үшін 2,62%, жеке анионит үшін 2,45%; ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі 4:2 қатынасында ИП жұп үшін 2,52%, жеке катионит үшін 2%, жеке анионит үшін 0% құрады. Pr^{3+} иондарына қатысты ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі 3:3 қатынасында ИП жұп үшін 3,5%, жеке катионит үшін 1,75%, жеке анионит үшін 1,45%; ПМАҚ-П4ВП интерполимер жүйесі 1:5 қатынасында ИП жұп үшін 2,96%, жеке катионит үшін 2,03%, жеке анионит үшін 1,75% құрады.

4. Жеке полимерлі гидрогельдер мен иониттердің полимерлі аталған иондарға қатысты тиімді динамикалық сыйымдылығы зерттелді: неодим иондарына қатысты Amberlite IR120-АВ-17-8 интерполимерлі жүйесінің 5:1 қатынасында 3,15 ммоль/мг-ды құрайтыны дәлелденді; празеодим иондарына қатысты ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесінің 3:3 қатынасында 5,54 ммоль/мг-ды құрайтыны дәлелденді.

5. Алғаш рет СЖМ концентраттарынан неодим және празеодим иондарын сұрыптап бөлудің ғылыми - тәжірибелік әдісі құрылды. Жеке полимерлі иониттерге металл иондарының таралу коэффициенттері және бөлу дәрежелері

есептелді: ПАҚ-П4ВП интерполимер жүйесіндегі неодим (III) және празеодим (III) иондарының таралу коэффициенттері интерполимер жүйенің 6:0, 5:1 қатынастарында жоғары көрсеткіш көрсететіндігі дәлелденді. 6:0 жұбында неодим иондары үшін 4,1832 мл/мг, ал празеодим иондары үшін 9,5562 мл/мг-ға тең. 5:1 жұбында неодим иондары үшін 2,8755 мл/мг, ал празеодим иондары үшін 7,2647 мл/мг-ға тең.

6. Неодим және празеодим иондарын екі өнеркәсіптік сорбенттер – КУ-2-8 (Na^+) және АВ-17-8 (Cl^-) иониттерінен тұратын интерполимерлік жүйелермен аралас ерітінділерден әртүрлі молярлық қатынаста екі түрлі режимде сұрыпты бөлу мүмкіндіктері зерттелді. Динамикалық режимде 4:2 және 3:3 қатынасында сорбция ешқандай селективтілікке әкелмеді. Дегенмен, екі ионның да сорбциясының жоғары дәрежесі байқалды: 4:2 қатынасында Pr^{3+} ионы үшін 99,36%, Nd^{3+} ионы үшін 95,67% және 3:3 қатынасында Pr^{3+} ионы үшін 81,33%, Nd^{3+} ионы үшін 79%. Статикалық режимде екі металдың да сорбция дәрежесі динамикалық режимге қарағанда айтарлықтай төмен болып шықты: 4:2 қатынасында үшін Pr^{3+} ионы үшін 19,33%, Nd^{3+} ионы үшін 24%. Бірақ, соған қарамастан, 4:2 жүйесінде неодим празеодимге қарағанда 24,16%, ал 3:3 жүйесінде 39,83% жақсы сорбцияланатыны дәлелденді.

Қойылған міндеттер шешімінің толықтығын бағалау. Диссертациялық жұмыста жүктелген міндеттер толықтай жүзеге асты. Жүргізілген зерттеу жұмыстарының нәтижесінде өндірістік ионалмастырғыштар негізінде интерполимерлі жүйелер құрылды. Олардың электрохимиялық, көлемдік-гравиметриялық қасиеттері зерттеліп, сирек жер металдары иондарының оңтайлы сорбциялану шарттары анықталды. Алғаш рет молярлық қатынастары әртүрлі функционалдық полимерлердің сулы ерітінділерден неодим (III) және празеодим (III) иондарын сорбциялық бөлу процесі бойынша жаңа деректер алынды. Алғаш рет интерполимерлі жүйелердің молярлық қатынастарын өзгерту арқылы, празеодимді неодим иондарынан бөліп алу әдісі анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Youssef E.O., Virolainen Sami, Salomon Massima Emile Mouele, Laatikainen Markku, Eveliina Repo, Katri Laatikainen. The recent progress of ion exchange for the separation of rare earths from secondary resources – A review // Hydrometallurgy. - 2023. – Vol. 218. – P. 18-23.
- 2 Ata Akcil, Yahaya Alhaji Ibrahim, Pratima Meshram, Sandeep Panda. Hydrometallurgical recycling strategies for recovery of rare earth elements from consumer electronic scraps: a review // Chemical Technology and Biotechnology. - 2021. – Vol. 96. - P. 1785-1797.
- 3 Fu B., Hower J.C., Zhang W., Luo G., Hu H., Yao H. A review of rare earth elements and yttrium in coal ash: content, modes of occurrences, combustion behavior, and extraction methods // Prog. Energy Combust. Sci. - 2022. - №88. – P. 16-27.
- 4 Georgios Charalampides, Vatalis Konstantinos I., Baklavaridis Apostoplos, Benetis Ploutarch-Nikolas. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe // Procedia Economics and Finance. - 2015. - Vol. 24. - P. 126-135.
- 5 Каширцев В.А., Лифшиц С.Х., Сукнев В.С. Угли Ленского бассейна как потенциальный источник редкоземельных элементов // Наука - производству. - 2004. - №9. - С. 52-54.
- 6 Zhiping Zheng, John Greedan. Rare Earth Elements and Materials // Encyclopedia of Physical Science and Technology. - 2003. - Vol. 3. – P. 27-49.
- 7 Barakos G., Gutzmer J., Mischo H. Strategic evaluations and mining process optimization towards a strong global REE supply chain // Journal of Sustainable Mining. - 2016. - Vol. 15. - P. 26-35.
- 8 Liu T., Chen J. Extraction and separation of heavy rare earth elements: a review // Sep. Purif. Technol. - 2021. – Vol. 276. – P. 119263.
- 9 Yang L., Yang P., Lin Q., Cao J. Migration distribution and recovery of rare earth elements in the nitrophosphate process of fertilizer production // Hydrometallurgy. - 2021. - Vol. 203. – P. 46-55.
- 10 Tommasi F., Thomas P.J., Pagano G., Perono G.A., Oral R., Lyons D.M., Toscanesi M., Trifuoggi M. Review of rare earth elements as fertilizers and feed additives: a knowledge gap analysis // Arch. Environ. Contam. Toxicol. - 2021. - Vol. 81. - P. 531–540.
- 11 Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // Miner. Eng. - 2014. - Vol. 56. - P. 10–28.
- 12 USGS. Mineral Commodity Summaries. - Washington, 2020 <https://doi.org/10.3133/mcs2020> 11.04.2024.
- 13 Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Pontikes Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review // J. Clean. Prod. - 2015. - Vol. 99. – P. 17–38.
- 14 Chen P., Yang F., Liao Q., Zhao Z., Zhang Y., Zhao P., Guo W., Bai R. Recycling and separation of rare earth resources lutetium from LYSO scraps using the

diglycol amic acid functional XAD-type resin // Waste Manag. - 2017. - Vol. 62. – P. 222–228.

15 Habib K., Wenzel H. Exploring rare earths supply constraints for the emerging clean energy technologies and the role of recycling // J. Clean. Prod. - 2014. - Vol. 84. – P. 348–359.

16 Mueller S.R., Wager P.A., Widmer R., Williams I.D. A geological reconnaissance of electrical and electronic waste as a source for rare earth metals // Waste Manag. - 2015. - Vol. 45. - P. 226–234.

17 Rollat A., Guyonnet D., Planchon M., Tuduri J. Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon // Waste Manag. - 2016. - Vol. 49.– P. 427–436.

18 Manis Kumar Jha, Archana Kumari, Rekha Panda, Jyothi Rajesh Kumar, Kyoungkeun Yoo, Jin Young Lee. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // Hydrometallurgy. - 2016. – Vol. 165. - P. 2-26.

19 Chen Q., Ni S., Ai G., Zhang T., Sun X. A recovery strategy of Sm, co for waste SmCo magnets by fatty acid based ionic liquids // Miner. - 2020. - Vol. 158. – P. 106581.

20 Chen Z., Yang X., Song L., Wang X., Xiao Q., Xu H., Feng Q., Ding S. Extraction and complexation of trivalent rare earth elements with tetraalkyl diglycolamides // Inorg. Chim. Acta. - 2020. - Vol. 513. – P. 119928.

21 Avdibegović D., Yagmurlu B., Dittrich C., Regadío M., Friedrich B., Binnemans K. Combined multi-step precipitation and supported ionic liquid phase chromatography for the recovery of rare earths from leach solutions of bauxite residues // Hydrometallurgy - 2018. - Vol. 180. - P. 229–235.

22 Chour Z., Laubie B., Morel J.L., Tang Y., Qiu R., Simonnot M.O., Muhr L. Recovery of rare earth elements from Dicranopteris dichotoma by an enhanced ion exchange leaching process // Chem. Eng. Process. Process Intensif. - 2018. - Vol. 130. - P. 208–213.

23 Dupont D., Binnemans K. Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y₂O₃: Eu³⁺ from lamp phosphor waste // Green Chem. - 2015. - Vol. 17. – P. 856–868.

24 El Ouardi Y., Lamsayah M., Butylina S., Geng, S., Esmaeili M., Giove A., Massima Mouele E.S., Virolainen S., El Barkany S., Ouammou A., Repo E., Laatikainen K. Sustainable composite material based on glutenin biopolymeric-clay for efficient separation of rare earth elements // Chem. Eng. J. - 2022. - Vol. 440. – P. 135959.

25 Jos'e L.B., Ladeira A.C.Q. Recovery and separation of rare earth elements from an acid mine drainage-like solution using a strong acid resin // J. Water Process Eng. - 2021. - Vol. 41. - P. 2–10.

26 Opare E.O., Struhs E., Mirkouei A. A comparative state-of-technology review and future directions for rare earth element separation // Renew. Sust. Energ. Rev. - 2021. - Vol. 143. – P. 110917.

27 Alexandra Roa, Julio López, José Luis Cortina. Recovery of Rare Earth Elements from Acidic Mine Waters: A circular treatment scheme utilizing selective

precipitation and ion exchange // Separation and Purification Technology. - 2024. - Vol. 338. – P. 49-66.

28 Alexandra Roa, Julio López, José Luis Cortina. Selective separation of light and heavy rare earth elements from acidic mine waters by integration of chelating ion exchange and ligand impregnated resin // Science of The Total Environment. - 2024. – Vol. 954. – P. 176700.

29 Mohammad Reza Ganjali, Parviz Norouzi. Introduction to Lanthanide Series (From Lanthanum to Lutetium) // Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods. - 2016.

30 Неодим // Большой Энциклопедический словарь. - 2000.

31 Савицкий Е.М., Терехова В.Ф. Металловедение редкоземельных металлов. - М., 1975. - С. 34-38.

32 Mohammad Reza Ganjali, Parviz Norouzi. Applications of the Lanthanide Series in Human Life // Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods. - 2016.

33 Jacques Lucas, William Davenport. Rare Earth Catalysts // Rare Earths. - 2015.

34 Электронная библиотека Наука и техника // Популярная библиотека химических элементов.

35 Li H.H., Liu X., Li Y. Effects of rare earth Ce addition on microstructure and mechanical properties of impure copper containing Pb // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. - 2020. - №1. - P. 1574–1581.

36 Wu B.H., Ding X.F., Zhang Q.K. The dual trend of diffusion of heavy rare earth elements during the grain boundary diffusion process for sintered Nd-Fe-B magnets // Scr. Mater. - 2018. - №2. - P. 29–32.

37 Patent 107578869B. A Mixed Rare Earth-Iron-Based Permanent Magnetic Material and a Preparation Method and Application / M. Zhang, B.G. Shen, F.X. Hu. - Chinese, 2020.

38 Yang C.Y., Luan Y.K., Li D.Z. Very high cycle fatigue behavior of bearing steel with rare earth addition // Int. J. Fatigue. - 2020. - №1. – P. 105263.

39 Hang Liu, Yao Zhang, Yikun Luan, Huimin Yu, Dianzhong Li. Research Progress in Preparation and Purification of Rare Earth Metals // Metals. - 2020. - Vol. 10, №10. – P. 1376.

40 Xiao F., Hu W., Zhao J., Zhu H. Technologies of Recycling REEs and Iron from NdFeB Scrap // Metals. - 2023. - Vol. 1. – P. 38-55.

41 Am baye T.G., Vaccari M., Castro F.D., Prasad S., Rtimi S. Emerging Technologies for the Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from the End-of-Life Electronic Wastes: A Review on Progress, Challenges, and Perspectives // Environ. Sci. Pollut. Res. - 2020. - Vol. 27. – P. 36052–36074.

42 Ramprasad C., Gwenzi W., Chaukura N., Izyan Wan Azelee N., Upamali Rajapaksha A., Naushad M., Rangabhashiyam S. Strategies and Options for the Sustainable Recovery of Rare Earth Elements from Electrical and Electronic Waste // Chem. Eng. J. - 2022. - Vol. 442. – P. 135992.

43 Pinto J., Colónia J., Abdolvaseei A., Vale C., Henriques B., Pereira E. Algal Sorbents and Prospects for Their Application in the Sustainable Recovery of Rare Earth

Elements from E-Waste // Environ. Sci. Pollut. Res. - 2023. - Vol. 30. – P. 74521–74543.

44 Ambaye T.G., Vaccari M., Castro F.D., Prasad S., Rtimi S. Emerging Technologies for the Recovery of Rare Earth Elements (REEs) from the End-of-Life Electronic Wastes: A Review on Progress, Challenges, and Perspectives // Environ. Sci. Pollut. Res. - 2020. - Vol. 27. – P. 36052–36074.

45 Dev S., Sachan A., Dehghani F., Ghosh T., Briggs B., Aggarwal S. Mechanisms of Biological Recovery of Rare-Earth Elements from Industrial and Electronic Wastes: A Review // Chem. Eng. J. - 2020. - Vol. 397. – P. 124596.

46 Omodara L., Pitkäaho S., Turpeinen E., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Keiski R.L. Recycling and Substitution of Light Rare Earth Elements, Cerium, Lanthanum, Neodymium, and Praseodymium from End-of-Life Applications - A Review // J. Clean. Prod. - 2019. - Vol. 236. – P. 117573.

47 Jyothi R.K., Thenepalli T., Ahn J.W., Parhi P.K., Chung K.W., Lee J.Y. Review of Rare Earth Elements Recovery from Secondary Resources for Clean Energy Technologies: Grand Opportunities to Create Wealth from Waste // J. Clean. Prod. - 2020. - Vol. 267. – P. 122048.

48 Neumann J., Petranikova M., Meeus M., Gamarra J.D., Younesi R., Winter M., Nowak S. Recycling of Lithium-Ion Batteries - Current State of the Art, Circular Economy, and Next Generation Recycling // Adv. Energy Mater. - 2022. - Vol. 12. – P. 2102917.

49 Costis S., Mueller K.K., Blais J.F. Review of Recent Work on the Recovery of Rare Earth Elements from Secondary Sources // Natural Resources. – Canada; USA: Ottawa, 2019. - P. 55.

50 Zhang W., Noble A., Yang X., Honaker R. A Comprehensive Review of Rare Earth Elements Recovery from Coal-Related Materials // Minerals. - 2020. - Vol. 10. – P. 451.

51 Savvilotidou V., Hahladakis J.N., Gidarakos E. Leaching Capacity of Metals–Metalloids and Recovery of Valuable Materials from Waste LCDs // Waste Manag. - 2015. - Vol. 2. - P. 314–324.

52 Kucuker M.A., Kuchta K. Biomining - Biotechnological Systems for the Extraction and Recovery of Metals from Secondary Sources // Glob. NEST J. - 2018. - Vol. 1. - P. 737–742.

53 Muraviev D., Gorshkov V., Warshawsky A., Dekker M. Ion exchange. - New York, 2000. - 256 p.

54 Béla Török, Anne Kokel. Solid catalysts for environmentally benign synthesis // Heterogeneous Catalysis in Sustainable Synthesis. - 2022. - №1. – P. 80-85.

55 Джафаров В.Д., Алыев Н.А., Гусейнов Э.Т., Эфендиев А.А. Синтез полимеризационно способных олигомеров методом катионной полимеризации α -окисей // Высокомолекулярные соединения. - 2008. - Т. 50, №4. - С. 726-731.

56 Красавин И.А., Орлова Г.В., Полосин В.М., Высокова Н.Н., Должникова Е.Н., Рябокобылко Ю.С., Евдокимова Н.Н., Беляков Е.А. Комплексообразующий сорбент, способ его получения и использования // Экологические системы и приборы. – 2007. - №1. - С. 54-58.

- 57 Новаков И.А., Ваниев М.А., Шилина В.В., Бондаренко Л.А. Полиэпихлоргидрин-полиметилметакрилатные композиты // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2011. - Т. 12, №2. - С. 41-44.
- 58 Harland C.E. Ion exchange: Theory and Practice. - Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1994. - P. 213.
- 59 Zagorodni A.A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. - Amsterdam: Elsevier, 2006. - 287 p.
- 60 Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцынкевич Р.В. Синтез и сорбционные свойства новых волокнистых азотфосфорсодержащих ионитов // Журн. прикл. химии. - 2011. - Т. 84. - С. 1270-1275.
- 61 Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектrolиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. - Алматы: ЭВЕРО, 2004. - 271 с.
- 62 Иванов В.А., Горшков В.И. 70 лет истории производства ионообменных смол // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2006. - Т. 6, №1. - С. 5-31.
- 63 Vagliasindi Federico G.A., Belgiorio Vincenzo Rodolfo M.A., Gavasci Renato, Zandaryaa Sarantuyaa. Water treatment in remote and rural areas: A conceptual screening protocol for appropriate POU/POE technologies // Environmental Engineering and Renewable Energy. - Oxford: Elsevier, 2020. - P. 329-336.
- 64 Челнакова П.Н., Колодомный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн. прикл. Хим. - 2004. - Т. 77, вып. 1. - С. 78-82.
- 65 Везенцев А.И., Трубицин М.А., Голдовская-Перистая Л.Ф., Воловичева П.А. Сорбционная очистка почвы от тяжелых металлов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Естественные науки. - 2008. - Т. 3, №6. - С. 172-175.
- 66 Селицкий Г.А., Галкин Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования // Metallurgy and Machine Building. - 2008. - №2. - С. 5-7.
- 67 Челнакова П.Н., Колодяжный В.А. Селективное извлечение катионов цветных металлов из сточных вод слабоосновными анионитами // Журн. прикл. химии. - 2004. - Т. 77, вып. 1. - С. 78-82.
- 68 Irving J. Water treatment Overview: Ion Exchange // Encyclopedia of Separation Science. - 2000. - №1. - P. 60-79.
- 69 Pratima Bajpai. Miscellaneous Topics // Biermann's Handbook of Pulp and Paper. Third Edition. - 2018.
- 70 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К. Ионообменные и полупроницаемые мембраны. - Алматы: ЭВЕРО, 2004. - 245 с.
- 80 Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. - New York: Springer, 2007. - 564 p.

81 Ергожин Е.Е. Достижения в области фундаментальных прикладных исследований по химии ионного обмена и мембранных технологий за 20 лет независимости Республики Казахстан // Докл. НАН РК. - 2011. - №6. – С 32- 41.

82 Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е., Тасмагамбет А.Т., Никитина А.И. Сорбция перренат-ионов новыми лигнинновыми анионообменниками // Химия твердого топлива. - 2009. - №2. - С. 43-47.

83 Wikibooks: Протеомика // Разделение белков – Хроматография. Ионный обмен. Анионообменники.

84 Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е. Полиэлектролиты и комплексоны. - Алматы: Print-S, 2010. - 164 с.

85 Ергожин Е.Е., Чопабаева Н.Н., Никитина А.И., Таирова Б.Т. Иониты на основе отходов древесины для сорбции цветных металлов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: материалы 5-й международ. конф. – Харьков, 2008. - С. 277-278.

86 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И., Тасмагамбет А.Т. Новый сорбент на основе бензиламина, эпихлоргидрина и полиэтиленimina для извлечения ионов переходных металлов // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и образования в области естественных и сельскохозяйственных наук». – Петропавловск, 2012. - С. 148-149.

87 Вийнберг Б. Ионообменная установка извлечения никеля в Южной Африке // Цветные металлы. - 2010. - №2. - С. 55-57.

88 Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Г. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. - Алма-Ата: Наука, 1986. - 248 с.

89 Кхаинг Зо Наинг, Трошкина И.Д. Кинетика сорбции рения из сернокислых растворов ионитом Purolite A170 // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2006. - Т. 6. - С. 972-976.

90 Блохин А.А., Амосов А.А., Мурашкин Ю.В., Евдошенко С.А., Михайленко М.А., Никитин Н.В. Сорбция рения (VII) на гелевых и макропористых анионитах различной основности из растворов минеральных кислот и их аммонийных солей // Журн. прикл. химии. - 2005. - Т. 78. - С. 1436-1439.

91 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Никитина А.И., Хакимболатова К.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов полифункциональными анионитами на основе эпоксиаминов // Химический журнал Казахстана. - 2012. - №1. - С. 29-33.

92 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И., Мельников Е.А. Извлечение ионов меди (II) анионитами на основе эпихлоргидрина и некоторых аминов // Химический журнал Казахстана. - 2012. - № 1. - С. 44-49.

93 Хакимболатова К.Х., Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Мельников Е.А. Новые сорбенты на основе эпихлоргидрина и различных аминов для извлечения ионов Ni^{+2} // Химический журнал Казахстана. - 2012. - №2. - С. 105-108.

94 Ergozhin E.E., Chalov T.K., Nikitina A.I., Melnikov Ye.A. The sorption vanadium ions by polyfunctional anionites from ammonium metavanadate solutions // Chemical journal of Kazakhstan. - 2014. - №3. - С. 32-38.

95 Алексеева С.Л., Болотин С.Н., Цюпко Т.Г. Исследование сорбции соединений хрома (VI) на ионообменных материалах и сорбентах // Журнал прикладной химии. – 2007. - №1. - С. 378-380.

96 Guo W.J., Shen Y.H. Recovery of molybdenum vanadium from acidic sulfate leach solution of blue sludge by ionexchange // Environmental progress & sustainable energy. - 2016. - Vol. 35, №1. - С. 156-160.

97 Троискина И.Д., Кхаинг З.Н., Ушанова О.Н., Вей П.О., Абдусаломов А.А. Извлечение рения из сернокислых растворов активными углями // Журнал прикладной химии. - 2006. - №1. - С. 1435-1438.

98 Ергожин Е.Е., Никитина А.И., Бектенов Н.А., Кабулова Г.К. Сорбция ионов Cu^{2+} сульфокатионитами на основе растительного сырья глицидилметакрилата // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. - 2011. - №3. - С. 14-16.

99 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И. Сорбция ионов Si^{2+} и Ni^{2+} полифункциональными анионитами на основе эпоксидных производных ароматических аминов полиэтиленimina // Вода: химия и экология. - 2012. - №8. - С. 74-79.

100 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Исакова Р.А., Никитина А.И. Исследование комплексообразующей способности анионитов на основе некоторых полиаминов, аллильных и эпоксидных соединений // Журнал прикладной химии. - 2004. - Т. 77, вып. 10. - С. 1693-1698.

101 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Мельников Е.А., Хакимболатова К.Х., Никитина А.И. Изучение селективности сорбции ионов Si^{2+} и Co^{2+} анионитами на основе эпоксидного производного анилина и полиаминов // Химический журнал Казахстана. - 2012. - №2. - С. 93-98.

102 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Никитина А.И., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х. Сорбция ионов тяжелых цветных металлов из растворов сложного состава полифункциональными анионитами // Цветные металлы. - 2008. - №3. - С. 35-37.

103 Селицкий Г.А., Галкин Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования // Metallurgy and machine building. - 2008. - №2. - С. 5-7.

104 Blossey Erich C., Ford Warren T. Polymer Reactions // Comprehensive Polymer Science and Supplements. - 1989. - №1. – P. 20-37.

105 Копишев Э.Е., Рева Ю.И. Теория эффекта Джумадилова // Вестник Алматинского университета энергетики и связи. - 2011. - №2. - С. 19-24.

106 Жұмаділов Т.Қ., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Катионит КУ-2-8 және анионит АВ-17 гидрогельдерінен тұратын интергельді жүйенің өзара активтелу ерекшеліктері // Химический журнал Казахстана. - 2020. - №3(71). - Б. 116-212.

- 107 Azimi G., Kwon H.M., Varanasi K.K. Superhydrophobic surfaces by laser ablation of rare-earth oxide ceramics // MRS communications. - 2014. - №2. - P. 1-5.
- 108 Hughes A.E., Ho D., Forsyth M., Hinton B.R.W. Tow. rds replacement of chromate inhibitors by rare earth systems // Corrosion reviews. - 2007. - Vol. 25, №5-6. - P. 591-605.
- 109 Jumadilov T., Shaltykova D., Suleimenov I. Anomalous ion exchange phenomenon // Proceedings of the Austrian-slovenian polymer meeting (ASPM). – Slovenia. - 2013. - P. 51.
- 110 Jumadilov T., Kaldayeva S., Kondaurov R., Erzhan B., Erzhet B. Mutual activation and high selectivity of polymeric structures in intergel systems. - CRC press, 2015. - P. 111- 119.
- 111 Jumadilov T.K. Electrochemical and conformational behaviour of intergel systems based on the rare crosslinked polyacid and polyvynilpyridines // Proceeding of the international conference of Lithuanian Chemical Society "Chemistry and Chemical Technology". – Kaunas: Lithuania, 2014. - P. 226-229.
- 112 Джумадилов Т.К. Эффект дистанционного взаимодействия полимерных гидрогелей в инновационной технологии // Промышленность Казахстана. - 2011. - №2. - С. 70-72.
- 113 Jumadilov T.K. Hydrogels remote interaction - basis of new phenomena and technologies // 10th Polyimides & High Performance Polymers Conference. – France: Montpellier, 2016. – 114 p.
- 114 Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г. Высокоселективные к ионам редкоземельных элементов интергелевые системы. – Алматы, 2019. – С. 90-91.
- 115 Гендриксон О.Д., Апяри В.В. Полимеры с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение в анализе реальных объектов. – М.: Наука, 2015. - С. 332-374.
- 116 Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Полимеры с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение в анализе реальных объектов. - М.: Наука, 2015. - С. 332 – 374.
- 117 Zahedi J., Ziaee M., Abdouss M., Farazin A., Mizaikoff B. Biomacromolecule template-based molecularly imprinted polymers with an emphasis on their synthesis strategies: a review // Polymers for advanced technologies. - 2016. - Vol. 9. - P. 413-427.
- 118 Zhang J., Landry M.P., Barone P.W., Kim J.H., Lin S., Ulissi Z.W., Lin D., Mu B., Boghossian A.A, Hilmer A.J., Rwei A., Hinckley A.C., Kruss S., Jin H., Heller D.A., Essigmann J.M., Blankschtein D., Strano M.S. Molecular recognition using corona phase complexes made of synthetic polymers adsorbed on carbon nanotubes // Nature nanotechnology. - 2013. - Vol. 8. - P. 959 -968.
- 119 Baron R., McCammon J.A. Molecular recognition and ligand binding // Annual review of physical chemistry. - 2013. - Vol. 64. - P. 151 - 175.
- 120 Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. - Weinheim: Wiley-VCH, 1995. – 281 p.
- 121 Shinkai S., Ikeda M., Sugasaki A., Takeuchi M. Positive allosteric systems designed on dynamic supramolecular scaffolds: toward switching and amplification of

guest affinity and selectivity // Accounts of chemical research. - 2001. - Vol. 34. - P. 494 - 503.

122 Mobley D.L., Dill K.A. Binding of small-molecule ligands to proteins: "what you see" is not always "what you get" // Structure. - 2009. - Vol. 17. - P. 489-498.

123 Wulff G. Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates - a way towards artificial antibodies // Angewandte Chemie international edition in English. - 1995. - Vol. 34. - P. 1812 - 1832.

124 Bravo J.C., Garcinuño R.M., Fernández Durand J.S. Selective solid - phase extraction of ethynylestradiol from river water by molecularly imprinted polymer microcolumns // Analytical and bioanalytical chemistry. - 2009. - Vol. 393. - P. 1763 - 1768.

125 Xu Z., Chen S., Huang W., Fang G., Hua P., Wang S. Study on an on- line molecularly imprinted solid-phase extraction coupled to high-performance liquid chromatography for separation and determination of trace estrone in environment // Analytical and bioanalytical chemistry. - 2008. - №1. - P. 1273 - 1279.

126 Fan J., Wei Y., Wang J., Wu C., Shi H. Study of molecularly imprinted solid-phase extraction of diphenylguanidine and its structural analogs // Analytica chimica acta. - 2009. - Vol. 639. - P. 42 - 50.

127 Alizadeh T., Ganjali M.R., Nouriozi P., Zare M. Multivariate optimization of molecularly imprinted polymer solid-phase extraction applied parathion determination in different water samples // Analytica chimica acta. - 2009. - Vol. 638. - P. 154 - 161.

128 Li M.K., Lei N., Gong C., Yu Y., Lam K., Lam M.H., Yu H., Lam P.K. An organically modified silicate molecularly imprinted solid-phase microextraction device for the determination of polybrominated diphenyl ethers // Analytica chimica acta. - 2009. - Vol. 633. - P. 197 - 203.

129 Wang S., Xu Z., Fang G., Zhang Y., He J. Separation and determination of estrone in environmental and drinking water using molecularly imprinted solid phase extraction coupled with HPLC // Journal of separation science. - 2008. - Vol. 31. - P. 1181 - 1188.

130 Reimhult K., Yoshimatsu K., Risveden K., Chen S., Ye L., Krozer A. Characterization of QCM sensor surfaces coated with molecularly imprinted nanoparticles // Biosensors and bioelectronics. - 2008. - Vol. 23. - P. 1908-1914.

131 Fang C., Yi C., Wang Y., Cao Y., Liu X. Electrochemical sensor based on molecular imprinting by photo-sensitive polymers // Biosensors and bioelectronics. - 2009. - Vol. 24. - P. 3164 - 3169.

132 Liang R.N., Song D.A., Zhang R.M., Qin W. Potentiometric sensing of neutral species based on a uniform-sized molecularly imprinted polymer as a receptor // Angewandte Chemie international edition. - 2010. - Vol. 49. - P. 2556-2559.

133 Valero-Nalero Salinsa-Castillo A., Fernández-Sánchez J.F., Segura-Carretero A., Mallavia Fernández-Gutiérrez A. The development of a MIP- optosensor for the detection of monoaminophthalenes in drinking water // Biosensors and bioelectronics. - 2009. - Vol. 24. - P. 2305 - 2311.

134 Fang Y., Yan S., B., Liu N., Gao Z., Chao Flow injection chemiluminescence sensor using molecularly imprinted polymers as recognition element for determination

of maleic hydrazide // Biosensors and bioelectronics. - 2009. - Vol. 24. - P. 2323 - 2327.

135 Cai D., Ren L., Zhao H., Xu C., Zhang L., Yu Y., Wang H., Lan Y., Roberts M.F., Chuang J.H., Naughton M.J., Ren Z., Chiles T.C. A molecular- imprint nanosensor for ultrasensitive detection of proteins // Nature nanotechnology. - 2010. - Vol. 5. - P. 597-601.

136 Gong X., Liu J., Samuels W.D. Molecular recognition of organic compounds by imprinted silica // Materials research society symposium. proceedings. - 1999. - Vol. 604. - P. 311 - 316.

137 Heilmann J., Maier W.F. Selective catalysis on silicon dioxide with substrate-specific cavities // Angewandte chemie international edition in English. - 1994. - Vol. 33. - P. 471 - 473.

138 Ahmad W.R., Davis M.E. Transesterification on "imprinted" silica // Catalysis letters. - 1996. - Vol. 40. - P. 109-114.

139 Джумадилов Т.К., Кондауров Р.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками – основа будущих технологий. - Алматы, 2017. - С. 15-17.

140 Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М.: Химия, 1987. - С. 77-80.

141 Jumadilov T., Totkhuskyzy B., Malimbayeva Z., Kondaurov R., Imangazy A., Khimersen Kh., Grazulevicius J. Impact of Neodymium and Scandium Ionic Radii on Sorption Dynamics of Amberlite IR120 and AB-17-8 Remote Interaction // Materials. - 2021. - №1. – P. 28-39.

142 Жұмаділов Т.Қ., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Катионит КУ-2-8 және анионит АВ-17 гидрогельдерінен тұратын интергельді жүйенің өзара активтелу ерекшеліктері // Химический журнал Казахстана. - 2020. - №3(71). - Б. 116-212.

143 Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Khakimzhanov S.A., Himersen H., Yeskaliyeva G.K. Influence of initial state of hydrogels on self-organization of polymer networks of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at their remote interaction in an aqueous medium // Chemical journal of Kazakhstan. - 2018. - №1(61). - P. 47-53.

144 Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Khimersen Kh, Malimbayeva Z. Anomalous sorption of neodymium and praseodymium ions by intergel system polyacrylic acid hydrogel – poly-4-vinylpyridine hydrogel // Chem. Chem. Technol. - 2022. - Vol. 16, №1. - P. 7–14.

145 Джумадилов Т.К., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Кондауров Р.Г., Иманғазы А.М., Суберляк О.В. Особенности извлечения неодима интергелевой системой на основе гидрогелей полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина // Химический журнал Казахстана. - 2020. - №1(69). - С. 54-61.

146 Jumadilov T.K., Malimbayeva Z.B., Khimersen Kh., Saparbekova I.S., Imangazy A.M., Suberlyak O.V. Specific features of praseodymium extraction by intergel system based on polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry. - 2021. - Vol. 103, №3. - P. 53-59.

147 Jumadilov Talkybek, Kabzhalelov Kamil, Malimbayeva Zamira, Korganbayeva Zhanar. Features of Selective Sorption of Neodymium and Praseodymium Ions by Interpolymer Systems Based on Industrial Sorbents KU-2-8 and AV-17-8 // Polymers. - 2025. - Vol. 17, №4. – P. 440.

148 Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Сафармамадзода С.М. Торлаушы агенттің әртүрлі мөлшерінде синтезделген псевдоматрицалардың ерекшеліктері // Қазақстанның еңбек сіңірген ғалымы, академик, Америка химиялық қоғамының мүшесі Жұмаділов Талкыбек Қожатайұлының туғанына 70 жыл толуына арналған «Өнеркәсіптік және экологиялық міндеттерді шешудегі төмен және жоғары молекулалық қосылыстар технологиясымен іргелі және қолданбалы химияны дамытудың заманауи мәселелері» Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының еңбектер жинағы. – Алматы, 2022. - Б. 70-73.

149 Жұмаділов Т.Қ., Малимбаева З.Б., Сапарбекова И.С., Суберляк О.В. Неодим иондарын сіңіруге арналған молекулалық таңбалы полимерлер синтезі // Химический журнал Казахстана. - 2020. - №3(71). - Б. 247-254.

150 Учебные материалы по физической химии. Задачи по физической химии. Химическая кинетика. Электрохимия. – Ч. 2. <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> 18.04.2024.