

(19)



(10)

LT 4226 B

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

-
- (11) Patent numeris: **4226**
- (21) Paraiškos numeris: **96-152**
- (22) Paraiškos padavimo data: **1996 10 28**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **1997 05 26**
- (45) Patent paskelbimo data: **1997 10 27**
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: **PCT/US95/04833**
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: **1995 04 25**
- (85) Nacionalinės procedūros pradžia: **1996 10 28**
- (31, 32, 33) Prioritetas: **233640, 1994 04 26, US**
- (72) Išradėjas:
Bryon J. Tarbet, US
Ronald L. Bruening, US
Anthony J. Di Leo, US
Philip M. Goddard, US
Louis M. Scarmoutzos, US
- (73) Patent savininkas:
IBC ADVANCED TECHNOLOGIES, INC., 856 East Utah Valley Drive,
P.O. Box 98, American Fork, UT 84003, US
MILLIPORE CORPORATION, 80 Ashby Road, Bedford, MA 017130, US
- (74) Patentinis patikėtinis:
Liudmila Gerasimovič, 9, J. Basanavičiaus g. 16/5-41, 2009 Vilnius, LT
-

- (54) Pavadinimas:
Selektyvus jonų išskyrimas ir koncentravimas naudojant membranas su jonus surišančiais ligandais

- (57) Referatas:

Būdas selektyviam jonų iš pradinio tirpalo, galinčio turėti didesnes kitų jonų koncentracijas, pašalinimui, išskyrimui ir koncentravimui, apima pradinio tirpalo kontaktavimą su kompozicija, turinčia jonus surišantį ligandą, kovalentiškai surištą su membrana, pasižyminčią paviršiaus hidrofilinėmis savybėmis. Kompozicijos ligando dalis pasižymi cheminiu giminingumu atrinktiems jonams ir su jais sudaro kompleksą, tuo būdu juos pašalindama iš pradinio tirpalo. Tada atrinkti jonai pašalinami iš kompozicijos, jai kontaktuojant su žymiai mažesniu surenkamojo tirpalo tūriu, kuriame atrinkti jonai yra arba tirpūs, arba kuris pasižymi didesniu cheminiu giminingumu atrinktiems jonams, negu kompozicijos ligando dalis, tuo būdu kiekybiškai desorbuojant kompleksintus jonus nuo ligando ir surenkamajame tirpale juos regeneruojant koncentruotoje formoje. Tokiu būdu pašalinti koncentruoti jonai gali būti papildomai išskiriami ir regeneruojami, panaudojant žinomus metodus. Būdas yra naudojamas pašalinant atrinktus jonus, įskaitant tauriuosius metalus ir kitus pereinamuosius metalus, iš įvairių tirpalų: puslaidininkių atliekų, branduolinių atliekų, metalų rafinavimo, aplinkos valymo, ultraaukšto valymo skysčių, elektros jėgainių bei kitų pramonės įmonių atliekų. Išradimo objektas taip pat yra ligando-membranos kompozicija.

Išradimas aprašo membranas su kovalentine jungtim
prijungtais jonus surišančiais ligandais ir selektyvų
jonų išskyrimo iš tirpalų bei jų koncentravimo būdą,
naudojant ligando - membranos kompozicijas, dėka ko šie
5 jonai gali būti mišinyje su žymiai didesnės
koncentracijos jonais. Konkrečiau, išradimas susijęs su
ligando-membranos kompozicijomis bei būdu, skirtu
pašalinti atskiriems jonams iš pradinio tirpalo jonų
mišinio, pratekant tokiems tirpalams per kontaktinius
10 įrenginius su ligando-membranos kompozicijomis ir
susidarant kompleksui tarp atskiriamų jonų ir ligando-
membranos kompozicijų jonų, o po to suardant šį
kompleksą taip, kad ieškomi jonai patektų į žymiai
mažesnio, negu per kontaktinį įrenginį praėjęs tirpalas,
15 surenkamojo skysčio tūrį, kur jie būtų sukonzentruoti.
Taip pašalinti iš tirpalo ir sukonzentruoti jonai vėliau
gali būti regeneruojami žinomais metodais.

Sudėtinių membranų rūšis, kuri panaudota viename iš šio
20 išradimo variantų, anksčiau yra aprašyta JAV patente
4618533 (Steuck). Kai kurios kitos čia aprašytos jonus
surišančios ligandų rūšys yra taip pat žinomos. Pvz., JAV
patentas 4952321 (Bradshaw ir kt.) aprašo aminą turinčius
angliavandenilius, prijungtus prie kieto neorganinio
25 pagrindo, tokio, kaip kvarcas ar silikagelis, kur
ligandas surištas su kietu neorganiniu pagrindu per
erdvinės struktūros angliavandenilį, turintį
trialkoksasilano grupę. JAV patentai 5071819 ir 5084430
(Tarbet ir kt.) atskleidžia sierą ir azotą turinčius
30 angliavandenilius, kaip jonus surišančius ligandus.
Patentuose 4959153 ir 5039419 (Bradshaw ir kt.)
pateikiami sierą turintys angliavandenių ligandai.
Patentai 4943375 ir 5179213 (Bradshaw ir kt.) aprašo
jonus surišančius kraunų ir kriptandų ligandus. JAV
35 patentas 5182251 (Bruening ir kt.) pateikia
aminoalkilfosfonio rūgštį turinčius angliavandenilių
ligandus. JAV patentas 4960882 (Bradshaw) aprašo protonu
jonizuojamus makrociklinius ligandus. JAV patentas

5078978 (Tarbet ir kt.) atskleidžia piridiną turinčius angliavandenilių ligandus. JAV patentas 5244856 (Bruening ir kt.) pateikia politetraalkilamonį ir politrialkilaminą turinčius angliavandenilių ligandus. JAV patentas 5173470 (Bruening ir kt.) nurodo tiolio ir/arba tioeterio-aralkilo angliavandenilių ligandus, turinčius azotą. JAV patente 5190661 (Bruening ir kt.) nurodomi sierą turintys angliavandenilių ligandai, turintys elektronų akceptorines grupes. 1993 m gegužės 7 d. pateikta paraiška išradimui Nr.08/058437 atskleidžia deguonies donorinius makrociklus, pvz., ligandus, turinčius makrociklinius polieterio kriptandus, kaliksarenius ir sferandus, daugiašakius eterius bei jų mišinius. Visi ankstesni pranešimai kalba apie ligandų prijungimą prie neorganinių pagrindų per silano funkcinę erdvinę grupę. Be to, tyrinėtojai anksčiau nėra paskelbę apie stipriai sąveikaujantį su membranomis inkorporuotą kompleksą su didelio selektyvumo ligandais, surišančiais jonus, kas gali būti labai naudinga dėl aukšto naudingo paviršiaus su bendru paviršiumi santykio, dėl patogių fizikinių formatų, gamybos paprastumo ir neaukštų tokių membranų kainų. Šis išradimas sėkmingai tobulina minėtos problemos sprendimą.

Šio išradimo kompozicijos turi jonus surišančius ligandus, kurie kovalentiškai prijungti prie membranos per amido, esterio, tioesterio, karbonilo ar kitą tinkamą ryšį. Pageidautinos yra membranos, kurioms būdingas hidrofiliškumas arba dalinis hidrofiliškumas ir kurios turi tokiems ryšiams sudaryti atitinkamas dalis. Tokios membranos apima poliamidus, tokius kaip nailonas ir celiuliozines medžiagas, tokias kaip celiuliozė, regeneruota celiuliozė, celiuliozės acetatas bei nitroceliuliozė. Jeigu naudojama membrana neturi chemiškai aktyvių grupių, ji gali būti atitinkamai modifikuojama arba apdorojama. Taip pat yra naudojamos sudėtinės membranos. Sudėtinę membraną sudaro akytas

polimerinis membranos pagrindas ir ant jo išdėstyta netirpi tinklinė danga. Tinkami pagrindui polimerai apima fluorintus polimerus, įskaitant politetrafluoretileną ("TEFLONAS"), polivinilideno fluoridą (PVDF) bei pan.;
5 poliolefinus (nesočiuosius angliavandenilius), tokius kaip polietilenas, ultraaukšto molekulinio svorio polietilenas (UPE), polipropilenas, polimetilpentenas bei pan.; polistireną arba pakeistus polistirenus; polisulfonus, tokius kaip polisulfonas, polietersulfonas
10 ir pan; poliesterius, įskaitant polietileno tereftalatą, polibutileno tereftalatą ir pan.; poliakrilatus ir polikarbonatus; bei vinilo polimerus, tokius kaip polivinilchloridas bei poliakrilnitrilai. Sudarant polimerinį membranos pagrindą, taip pat galima naudoti
15 kopolimerus, tokius kaip butadieno ir stireno kopolimerai, fluorintas etileno ir propileno kopolimeras, etileno ir chlortrifluoretileno kopolimeras bei pan.

Kas liečia sudėtinės membranas, tai membranos pagrindo medžiaga neturi įtakos modifikuotos membranos darbui ir
20 jos tinkamumą riboja tiksliai jos gebėjimas būti padengtai arba turėjimas ant savo paviršiaus nusodinto netirpaus polimero sluoksnio, turinčio atitinkamą chemiškai aktyvią grupę. Tai užtikrina hidrofilišnis sluoksnis, kuris gerai sąveikauja su vandeniu bei kitais vandeniniais tirpalais.

25 Galutinis rezultatas yra tai, kad, kai organinis ligandas pririšamas prie bet kurios hidrofilišinės membranos ar sudėtinės membranos, turinčios hidrofilišų paviršių, paviršiaus, jokios gautų ligandų molekulių pagrindinės charakteristikos, prisirišant prie paviršiaus ar dėl
30 paties paviršiaus prigimtės, nepakinta.

Sudėtinių membranų danga susideda iš polimerinto tinklinio monomero. Tipiški tinkami polimerizacijai monomerai apima hidroksialkilakrilatus arba metakrilatus, įskaitant 1-hidroksi-2-propilakrilatą ir 2-hidroksi-1-
35 propilakrilatą, hidroksipropilmetakrilatą, 2,3-dihidroksipropilakrilatą, hidroksietilakrilatą, hidroksietilmetakrilatą ir pan. bei jų mišinius. Kiti

- polimerizuotini monomerai, tinkami naudojimui, apima akrilo rūgštį, 2-N,N-dimetilaminoetil-metakrilatą, sulfoetilmetakrilatą ir pan., akrilamidus, metakrilamidus, etakrilamidus ir pan. Kiti hidrofilinių
- 5 dangų tipai, kurie gali būti naudojami išradimo ribose, apima epoksi funkcines grupes, tokias kaip glicidilakrilatas ir metakrilatas, pirminius aminus, tokius kaip aminoetilmetakrilatai, bei benzilo darinius, tokius kaip vinilbenzilchloridas, vinilbenzilaminas ir p-
- 10 hidroksivinilbenzenas.
- Sudėtinių membranų dangą taip pat sudaro nusodinta kristalinė sistema, apimanti medžiagą, žinomą prekiniu pavadinimu "NAFION". "NAFION" yra sulforūgštis arba perfluorinto polieterio natrio sulfonatas.
- 15 Pagrindinis motyvas, pasirenkant sudėtinę membraną, yra tai, jog dengianti membranos pagrindą danga yra determinuojantis faktorius, apibrėžiantis reagentus, naudojamus ligando kovalentiniam pririšimui. Pvz., sudėtinė membrana, turinti karborūgšties funkcinę grupę,
- 20 gali sudaryti amidinį ryšį su ligando amino grupe; t.y., vienas stabiliausių ligando imobilizacijos būdų. Anksčiau paminėti sudėtiniai polimerai gali būti ruošiami, panaudojant karboksirūgšties aktyvias grupes, kurios gali lengvai konvertuotis į amidus, sąveikaujant su ligando
- 25 amino grupe. Nežiūrint to, gali būti naudojamos bet kokios kitos organinės medžiagos, chemiškai aktyvios rūgšties chloranhidrido atžvilgiu, pririšant organinę ligandą prie paviršiaus. Papildomi tokių grupių pavyzdžiai gali būti esteriai, tioesteriai, Grignard'o
- 30 reagentai bei pan.
- Jeigu paviršiuje esanti chemiškai aktyvi grupė yra sulforūgštis, analogiška procedūra, panaudojant sulfonilchloridą, gali duoti rezultatus, panašius į tuos, kurie gaunami naudojant karboksirūgštį. Vienas tokių
- 35 polimerų, turintis chemiškai aktyvias sulforūgšties grupes, kaip pažymėta anksčiau, gaunamas prekiniu pavadinimu "NAFION" iš DuPont.

Ligandai yra atrenkami iš grupės, susidedančios iš aminorūgščių turinčių angliavandenių, sierą ir azotą turinčių angliavandenių, sierą turinčių angliavandenių, kraunų ir kriptandų, aminoalkilfosfonio rūgščių turinčių angliavandenių, polialkilpoliaminpolikarboksirūgščių turinčių angliavandenių, protonu jonizuojamų makrociklų, piridinų turinčių angliavandenių, politetraalkilamonų ir politrialkilaminų turinčių angliavandenių, turinčių azotą tiolio ir/arba tioeterio-aralkilo angliavandenių, sierą turinčių angliavandenių, taip pat turinčių elektronų akceptorines grupes bei makrociklinius polieterio kriptandus, kur ligandai sugeba selektyviai kompleksinti kai kurių šarminių, žemės šarminių, tauriųjų metalų, kitų pereinamųjų metalų jonus, kai kontaktuojama su jų tirpalais bei mišiniais su kitais jonais.

Kai kurių jonų išskyrimas ir koncentravimas, naudojant ligando-membranos kompozicijas, atliekamas bet koku būdu, kuris užtikrina jono, skirto išskyrimui, kontaktą su pritvirtintu prie membranos ligandu.

Visą procesą sudaro vienos ar daugiau atrinktų jonų rūšių selektyvus atskyrimas ir koncentravimas iš sudėtinio jonų tirpalo, kuriame kiti jonai gali būti žymiai aukštesnėse koncentracijose. Sudėtinis jonų tirpalas arba pradinis tirpalas sąveikauja su šio išradimo kompozicija. Čia pateiktas optimalus variantas apima procesą, kontaktuojant sudėtinio jonų tirpalo dideliu tūriui su kompozicija, kuri yra išradimo esmė. Sąveikavimas, pageidautina, vyksta kontaktiniame prietaise, turinčiame kasetę su išradimo kompozicija, per kurią leidžiama tekėti sudėtiniam jonų tirpalui ir tokiu būdu kontaktuoti su išradimo kompozicija. Be to, vietoj kasetės gali būti naudojami įvairūs kiti aparatai. Atskiras jonas ar jonai sudaro kompleksą su kompozicija.

Pasibaigus kompleksinimo stadijai mažas surenkamojo skysčio arba eliuento tūris užnešamas ant užkrautos kompozicijos, kad cheminiu arba terminiu būdu kompleksas

būtų suardomas ir tiriami jonai ištirpinami ir pašalinami iš kompozicijos. Tada ieškomi jonai iš surenkamojo tirpalo gali būti regeneruojami gerai žinomais būdais. Detaliau, procesas apima kompleksinimo agento formavimą

5 kovalentiškai sujungiant anksčiau minėto tipo ligandą su viena iš anksčiau paminėtų sudėtinių membranų. Tada kompleksinimo agentas įvedamas į kontaktinį prietaisą, pvz., kasetę. Tirpalas, turintis įvairių rūšių jonus, teka per kasetę, kontaktuoja su kompleksinimo agentu ir

10 kai kurie jonai sudaro su juo kompleksą. Atskiri jonai tokiu būdu išskiriami iš likusio jonų mišinio, kuris išteka iš kasetės. Tada per kasetę praleidžiamas mažas surenkamojo skysčio arba eliuento tūris, kad būtų suardytas kompleksas bei ištirpinti ir iš kasetės

15 pašalinti ieškomas arba ieškomi jonai. Šie jonai iš gautos fazės yra regeneruojami gerai žinomais metodais.

Ligando-membranos kompozicijos paruošimas

20 Šio išradimo kompozicijos gali būti gaunamos, naudojantis bet kokiais tinkamais metodais, kur ligandai kovalentiškai pririšami prie membranos, turinčios chemiškai aktyvias grupes. Membrana yra taip parenkama, kad įgytų tiek selektyvias

25 tūrines, tiek selektyvias paviršines savybes. Natūraliai hidrofiliinėms membranoms selektyvios tūrinės ir paviršinės savybės sąlygojamos bet kokio polimero, kuris sudaro membraną. Sudėtinėms membranoms selektyvias tūrines savybes turi sąlygoti membranos pagrindas, o

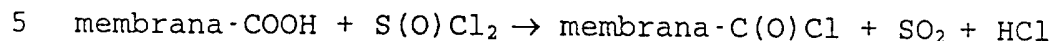
30 selektyvias paviršines savybes - danga. Sudėtinė membrana formuojama, tiesiogiai nusodinant monomerą ant pagrindo paviršiaus, apimant porų vidinius paviršius, *in situ* nusodinant tinklinį monomerą. Geriausia, kai tinklinio monomero nusodinimas ant akyto pagrindo atliekamas

35 tiesioginiu padengimu ir nereikalauja tarpinio cheminio surišimo. Bet koks monomeras polimerinei dangai suformuoti gali būti naudojamas taip ilgai, kaip ilgai jis sugeba polimerizuotis laisvų radikalų polimerizacijos

būdu ir sudaryti tinklinę struktūrą. Vienintelis reikalavimas polimerizuojamam monomerui yra toks, kad jis padengtų ištisą porinės membranos paviršių, kad paviršius galėtų apsirūpinti ligandui chemiškai aktyviomis grupėmis ir kad jis būtų pakankamai hidrofilinis, užtikrinant pririšto ligando efektyvų panaudojimą. Paprastai akyto pagrindo angos yra 0,001-10 μm dydžio, dažniausiai 0,1-5,0 μm . Sudėtinė membrana suformuojama bet koku priimtiniu būdu, tokiu, koks pvz., aprašytas JAV patente 4618533, ir kuris tuo būdu įtrauktas į šio išradimo aprašymą. Trumpai, ši procedūra apima membranos akyto pagrindo plovimą atitinkamu tirpikliu, kad būtų sudrėkintas visas pagrindo paviršius. Tada pagrindas panardinamas į polimerizuojamo monomero laisvų radikalų mišinį, turintį polimerizacijos iniciatorių bei polimero susiuvimo agentą tirpiklyje, kad, esant tokioms sąlygoms, vyktų laisvų radikalų polimerizacija ir akyto pagrindo padengimas susiūtu polimeru. Padengtos polimerinės membranos paviršius turi hidrofilinius arba polinius pakaitalus, kurie gali būti aktyvuojami, kad reaguotų ir kovalentiškai prijungtų ligandus prie membranos paviršiaus.

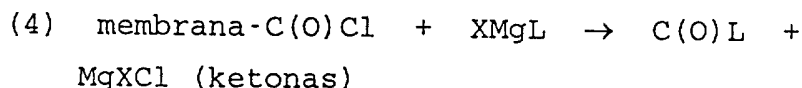
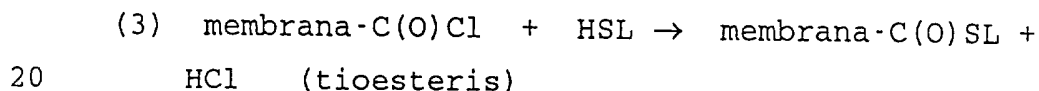
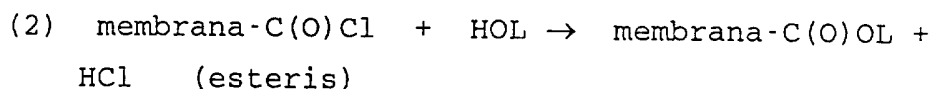
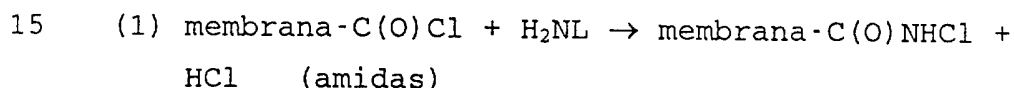
Sudėtinės membranos paviršius, paruoštas pagal JAV patentą 4618533, gali turėti karboksirūgšties liekanas. Kitos tinkamos liekanos gali turėti hidroksilo, sulforūgšties, epoksi, pirminio amino bei modifikuoto benzilo grupes, tokias, kaip anksčiau paminėtų polimerų. Trumpai, sudėtinių membranų paruošimas, naudojant nusodinamų kristalų metodą, apima membranos akyto pagrindo plovimą atitinkamu tirpikliu, kad sudrėktų visas pagrindo paviršius. Po to pagrindas panardinamas į tirpalą, turintį nusodinamus kristalus. Vėliau šis tirpalas pašalinamas ir membranos pagrindas apdorojamas junginiu, kuris nusodina ir fiksuoja kristalus ant pagrindo. Prieš vartojimą membrana plaunama ir džiovinama.

Šiame išradime karboksirūgšties grupių aktyvacija atliekama veikiant karboksirūgštį tionilchloridu, paverčiant jas chloranhidrido grupėmis:



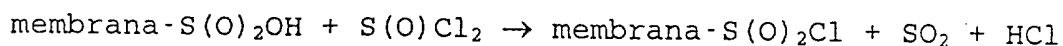
Karboksirūgštys taip pat gali būti verčiamos chloranhidridais jas veikiant fosforo pentachloridu ar fosforo trichloridu.

10 Ligandai (L), turintys chemiškai aktyvius aminus, alkoholius, tiolius, Grignard'o reagentus ir pan., gali būti kovalentiškai pririšti prie membranos per -C(O)Cl grupę, kaip parodyta:



Panašiu būdu vyksta sulforūgšties grupių aktyvacija, reaguojant sulforūgščiai su tionilchloridu, susidarant sulfonilchlorido grupėms:

25



30 Taip pat sulfonilchlorido grupės gali būti gaunamos, reaguojant sulforūgščiai su fosforo pentachloridu arba fosforo trichloridu.

Ligandai, turintys chemiškai aktyvius aminus, alkoholius ir pan., gali būti kovalentiškai prijungti prie membranos per $\text{-S-(O)}_2\text{Cl}$ grupę:

35

(1) membrana- $S(O)_2Cl + H_2NL \rightarrow$ membrana- $S(O)_2NHL +$
HCl (sulfonamidas)

(2) membrana- $S(O)_2Cl + HOL \rightarrow$ membrana- $S(O)_2OL +$
HCl (sulfonesteris)

5

Ši reakcija nevyksta taip lengvai, kaip reakcijos su rūgščių chloranhidridais, gautais iš karboksirūgščių. Nežiūrint to, bet kokia reakcija gali būti naudojama, jei jos dėka susidaro stabilus kovalentinis ryšys tarp
10 ligando ir membranos. Šiuo metu nustatyta, jog amidinis ryšys yra stabiliausias ir lengvai sudaromas.

Ligandai, turintys tokias chemiškai aktyvias $-NH_2$ $-OH$, $-SH$, $-MgX$ liekanas, kurios sudaro kovalentinį ryšį su membranos funkcionaliomis grupėmis, pateikti žemiau
15 nurodytuose patentuose: aminą turintys angliavandeniliai (JAV patentas 4952321), sierą ir azotą turintys angliavandenilių ligandai (JAV patentai 5071819 ir 5084430), sierą turintys angliavandenilių ligandai (JAV patentai 4959153 ir 5039419), kraunų ir kriptandų
20 ligandai (JAV patentai 4943375 ir 5179213), aminoalkilfosfonio grupę turintys angliavandenilių ligandai (JAV patentas 5182251), protonu jonizuojami makrocikliniai ligandai (JAV patentas 4960882), piridiną turintys angliavandenilių ligandai (JAV patentas
25 5078978), politetraalkilamonį ir politrialkilaminą turintys angliavandenilių ligandai (JAV patentas 5244856), azotą turintys tiolio ir/arba tioeterio-aralkilo angliavandenilių ligandai (JAV patentas 5173470) ir sierą bei elektronų akceptorinę grupę turintys
30 angliavandenilių ligandai (JAV patentas 5190661).

Degunies donorinis makrociklinis ligandas, toks kaip aprašytas išradimo paraiškoje Nr. 08/058437, pateiktoje 1993 gegužės 7, turintis chemiškai aktyvią grupę, gali būti gaunamas įvairiausiomis reakcijų schemomis. Dvi yra
35 parodytos. Pirmoji schema apima reakciją tarp cis dihidroksikrauno eterio ir polieterio diolio, kur diolio grupės turi būti aktyvuojamos, veikiant su tokio junginiu

kaip tozilchloridas, turinčiu lengvai nueinančią grupę. Sekančios reakcijos eiga (A reakcija) rodo deguonies donorinio makrociklinio ligando susidarymą (2 formulė), reaguojant cis dihidroksikrauno eteriui (3 formulė) su
5 tozilitu polieterio dioliu (4 formulė), čia T_s yra tozilo grupė, R_3 , R_4 , R_5 ir R_6 yra narys, kiekvienas nepriklausomai atrinktas iš grupės, turinčios H, aliloksimetilą, alkiltio, alkilaminą, karboksi, karboksialkilą ir epoksialkilą. R_7 yra narys, atrinktas iš
10 grupės, susidedančios iš H ir alkilo, Z yra narys, atrinktas iš grupės, susidedančios iš o-fenileno ir o-naftaleno ar alkilo, R_1 ir R_2 yra narys, kiekvienas atrinktas iš grupės, susidedančios iš H, alilo, alkenilo, karboksi, karboksialkilo, aliloksi, aminoalkilo,
15 hidroksi, tio ir alkiltio. Funkcinės grupės, kurios nėra tiesiogiai chemiškai aktyvios atitinkamų membranos paviršiaus grupių atžvilgiu, papildomai gali būti aktyvuojamos taip, kad būtų įmanomas kovalentinis ryšys. Pvz., karboksialkilo funkcinė grupė gali būti paverčiama
20 chloranhidridu ir vėliau reaguoti su etilendiaminu (didelis perteklius), kad gauti monoamidą su laisvu aminu. Po to jie gali reaguoti su membrana. n yra sveikas skaičius nuo 2 iki 4, a yra sveikas skaičius 0 arba 1, b yra sveikas skaičius nuo 0 iki 3, su išlyga, jog b bus
25 mažiausiai 1, kada a lygus 0, ir m yra sveikas skaičius nuo 0 iki 5. Kad užtikrinti chemiškai aktyvią grupę, reaguojančią su membrana, yra būtina, jog viena arba dvi, optimalu, kad tiksliai viena, iš R_1 - R_6 grupių būtų kitokia negu H. Likusios R_1 - R_6 grupės yra H.

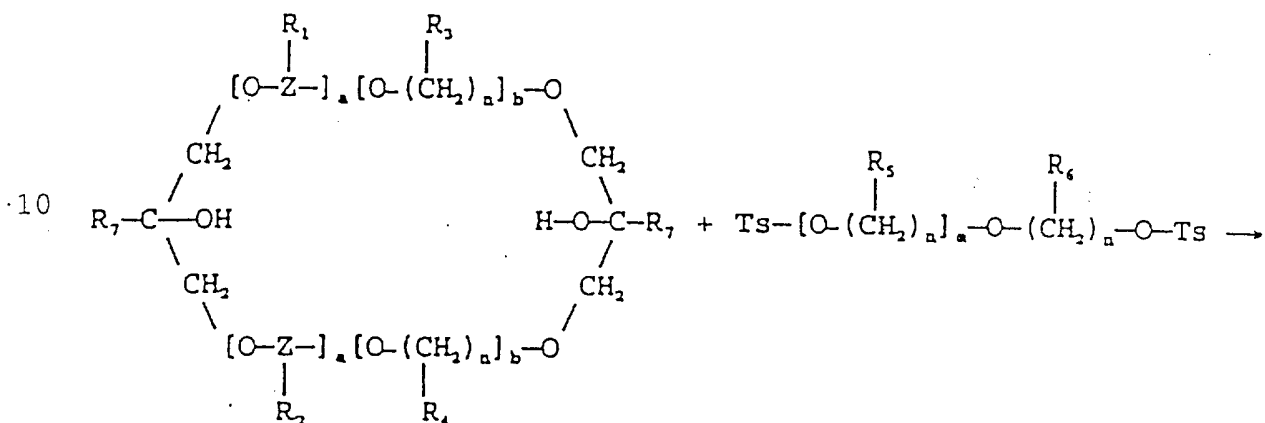
30

35

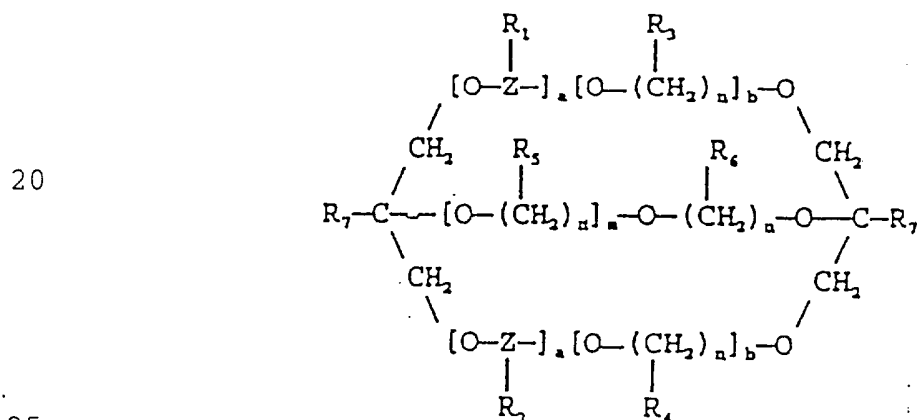
A REAKCIJA

5 krauneterio cis diolis
(3 formulė)

tozilintas polieteris
(4 formulė)



15



(2 formulė)

30

Nors Ts ar tozilo grupė yra pavaizduota anksčiau, kitos
išeinančios grupės, tokios kaip mezilatai, chloridai,
bromidai ir pan. gali būti irgi naudojamos. Tozilo grupė
yra labiau tinkama, kadangi ji yra kristalinėje formoje
35 ir pasižymi geresnėmis reakcinėmis savybėmis.

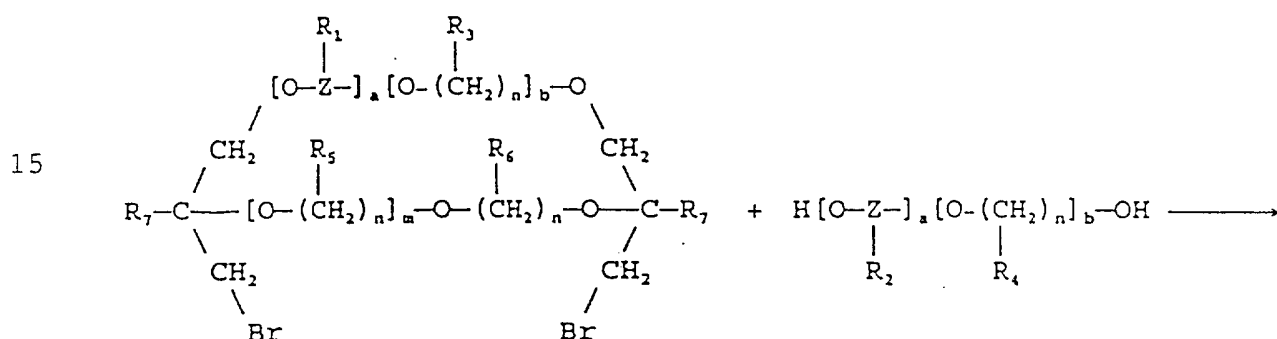
Antra reakcijos schema apima reakciją tarp cis
dibrometilkrauno eterio ir polieterio diolio. Sekanti

reakcijos eiga (B reakcija) rodo deguonies donorinio makrociklinio ligando susidarymą (2 formulė), reaguojant cis dibromometilkrauneteriui (5 formulė) su polieterio dioliu (6 formulė), kur žymėjimai turi tas pačias reikšmes, kaip ankstesnėje 2 formulėje:

B REAKCIJA

cis-(dibrommetil)krauneteris
(5 formulė)

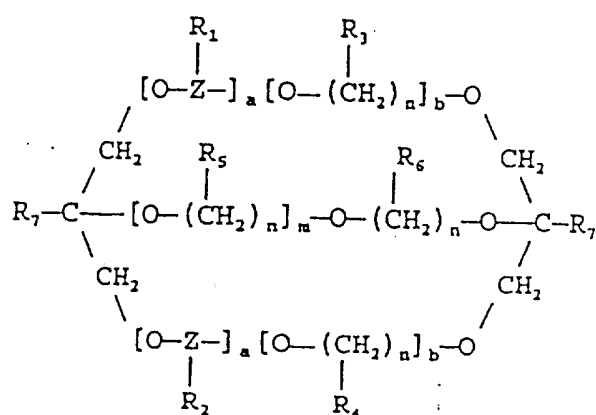
polieterio diolis
(6 formulė)



20

25

30



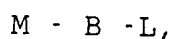
2 formulė

35 Junginys, atitinkantis 2 formulę, turi chemiškai aktyvią grupę ir toliau gali reaguoti su modifikuota membrana, pasižyminčia hidrofiliškesnėmis savybėmis.

- Polialkenpoliaminpolikarboksirūgštį turintys angliavandenilio ligandai gali būti gaunami įvairiais būdais. Pvz., taikant vieną metodą, polialkenpoliaminpolikarboksirūgšties ligandas yra pririšamas prie membranos.
- 5 Naudojant kitą metodą, polialkilenpoliaminas reaguoja su membrana, po to sekant reakcijai su polikarboksirūgštimi. Anksčiau aprašyti ligandai turi būti prijungti prie kietų pagrindų, tokių kaip silikagelis, silicio dioksidas (kvarcas), stiklas, stiklo pluoštas, nikelio oksidas,
- 10 cirkonio oksidas, aliuminio oksidas, titano oksidas ir pan. Ligando prijungimas prie kieto pagrindo vyksta per erdvinę silano grupę. Yra kai kurios kliūtys tokių kietų pagrindų panaudojimui. Pvz., jie dažniausiai turi būti patalpinti kolonėlėje ar panašiam įrenginyje ir neturi
- 15 pritaikymo kitoms membranos konfigūracijoms. Be to, silano chemija yra komplikauta ir tai riboja kai kurias reakcijas bei panaudojimą. Pagaliau, neorganinių pagrindų nestabilumas ar netgi jų dalinis tirpumas kai kuriuose tirpaluose jų panaudojimą tam tikrose atskyrimo
- 20 operacijose daro neefektyviu ar nepriimtiniu. Bet anksčiau nebuvo žinoma, kad ligandai, kurie buvo prijungti prie minėtų neorganinių kietų pagrindų, gali būti fiksuoti prie membranų.
- Išradimo naujumas slypi membranos-ligando derinyje ir
- 25 tokių derinių panaudojimo būde, išskiriant reikalingus jonus. Bet kurie anksčiau naudoti ligandai gali būti modifikuojami, kad būtų panaudojami šiame išradime. Patys ligandai nėra nauji, jie bus priskirti prie ligandų ("L") ir papildomai gali būti išskirstomi į klases, pvz., aminą
- 30 turintys angliavandenilių ligandai, sierą ir azotą turintys angliavandenilių ligandai, sierą turintys angliavandenilių ligandai, krauno ir kriptando ligandai; aminoalkilfosfonį turintys ligandai; protonu jonizuojami makrocikliniai ligandai; piridiną turintys
- 35 angliavandenilių ligandai; politetraalkilamonį ir politrialkilaminą turintys angliavandenilių ligandai; azotą turintys tiolio ir/arba tioeterio-aralkilo

angliavandenilių ligandai; sierą ir elektronų akceptorinę grupę turintys angliavandenilių ligandai bei deguonies donoriniai makrocikliniai ligandai. Šis ligandų išvardijimas yra tikrai iliustracinis ir nemanoma, jog jis apims viską. Kiti ligandai, žinomi ar dar tikrai konstruojami, gali būti naudojami taip pat, tik su viena sąlyga - jie turi būti kovalentiškai prijungti prie membranos ir turi būti funkcionalūs, selektyviai pritraukiant ir surišant atrinktus jonus, kad po to jie būtų pašalinti iš apdorojamų tirpalų.

Taigi, išradimo membranos-ligando derinys gali būti apibrėžtas formule:



kur M yra bet kokia membrana arba sudėtinė membrana, modifikuota taip, kad turėtų hidrofilių paviršių su polinėmis funkcinėmis grupėmis, L yra bet koks ligandas, kaip apibrėžta anksčiau, turintis funkcinę grupę, reaguojančią su membranos aktyvuota poline grupe, ir B yra kovalentinis ryšys, susidaręs reaguojant aktyvuotai polinei grupei ir ligando funkciniai grupei. B ryšių pavyzdžiai yra ryšiai su amidine (NHCO), esterine (COO), tioesterine (COS), karboniline (CO), eterine (O), tioeterine (S) ir sulfonamidine (SO₂NH) grupėmis.

Šio išradimo membranos/ligando kompozicijos, naudojamos tam tikrų jonų atskyrimui, specialistams turi būti aiškos iš sekančių pavyzdžių, kurių kiekvienas naudoja sudėtinę membraną, paruoštą pagal JAV patentą 4618533, ir turinčią karboksirūgšties ar sulforūgšties grupes.

1 pavyzdys

Šiame pavyzdyje azotą turinčiu ligandu modifikuota membrana gaunama sekančiu būdu. 3x3 colių (7,62x7,62 cm²) politetrafluoretileno (PTFE "TEFLON") membranos lakštas, padengtas tinkline akrilo rūgštimi, turinčia ant paviršiaus imobilizuotas karboksirūgšties funkcines grupes, panaudojant JAV patente 4618533 aprašytą būdą,

panardinamas į pakankamą tionilchlorido kiekį, kad būtų pilnai apsemtas membranos paviršius. Membrana šiame tirpale paliekama 8-14 val., kad tionilchloridas galėtų su ja reaguoti ir paversti karboksirūgštį į chloranhidridą. Po to aktyvuota membrana išimama ir kruopščiai plaunama heksanu. Kiti organiniai tirpikliai, tokie kaip toluenas, taip pat gali būti sėkmingai naudojami. Vėliau aktyvuota membrana patalpinama į indą su pakankamu kiekiu tolueno, turinčio 3 g pentaetilenheksamino ligando, kad membrana būtų pilnai apsemta mišinio. Šis mišinys paliekamas reaguoti 8-14 val., kad susidarytų amidinis ryšys tarp vienos iš ligando amino grupių ir membranos chloranhidrido grupės. Membrana vėl plaunama organiniu tirpikliu, kad būtų pašalintas nesurištas ligandas ir jai leidžiama džiūti ore gerai ventiliuojamoje traukos spintoje. Membranai išdžiūvus, testuojamos jos jonus surišančiosios savybės. Testavimo rezultatai yra pateikti 14 pavyzdyje.

20 2 pavyzdys

Šiame pavyzdyje 3x3 colių (7,62x7,62 cm²) polivinilidenfluorido (PVDF) membranos lakštas, padengtas tinkline akrilo rūgštimi ir turintis karboksirūgšties funkcines grupes, kurios, panaudojant JAV patente 4618533 aprašytą būdą, konvertuojamos į rūgšties chloranhidridą, modifikuojamas pentaetilenheksaminu, kaip 1 pavyzdyje. Sekančiuose 3-12 pavyzdžiuose 1 pavyzdžio karboksirūgštimi modifikuota PTFE sudėtinė membrana naudojama ligando pririšimui. Tačiau ir 2 pavyzdžio sudėtinė membrana gali būti naudojama tuo pačiu tikslu. Testuojant ligandų, pririštų prie 1 ir 2 pavyzdžių sudėtinių membranų, skiriamąsias savybes, rezultatai iš esmės yra tokie patys.

3 pavyzdys

Šiame pavyzdyje azotą ir sierą turinčiu ligandu modifikuota membrana gaunama sekančiu būdu. 3x3 colių
5 (7,62x7,62 cm²) karboksirūgšties grupę turinčios PTFE sudėtinės membranos kvadratas yra apdorojamas tionilchloridu, kaip aprašyta 1 pavyzdyje. Po to ši medžiaga reaguoja su pentaetilenheksaminu (pirmoji amino pririšimo per amidinį ryšį prie membranos stadija). Tada
10 šis tarpinis produktas plaunamas ir, kad gauti ligandą su -NHCH₂CH₂SH grupe, panardinamas į antrą tolueno tirpalą, turintį 1 g etilensulfido. Būtina, kad visą laiką tirpalas dengtų membraną. Kiekviena reakcijos stadija trunka 8-14 val. Membranai išdžiūvus, testuojamos jos
15 jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 15 pavyzdyje.

4 pavyzdys

Šiame pavyzdyje azotą ir sierą turinčiu ligandu modifikuota membrana yra gaunama sekančiu būdu. PTFE 3x3
20 colių (7,62x7,62 cm²) karboksirūgšties grupę turinčios sudėtinės membranos kvadratas apdorojamas tionilchloridu, kaip 1 pavyzdyje. Tada ši medžiaga reaguoja su etilendiaminu vietoj pentaetilenheksamino, kaip 3
25 pavyzdyje. Šios reakcijos rezultatas yra medžiaga, prijungta prie membranos per amidinį ryšį ir turinti vieną laisvą amino grupę, kuri vėliau reaguoja su tolueno tirpalu, turinčiu etilensulfidą, kaip 3 pavyzdyje. Membranai išdžiūvus, yra testuojamos jos jonų
30 kompleksinimo savybės, kaip parodyta 16 pavyzdyje.

5 pavyzdys

Šiame pavyzdyje sierą turinčiu ligandu modifikuota
35 membrana gaunama sekančiu būdu. Karboksirūgšties grupę turinti PTFE sudėtinė membrana gaunama taip, kaip 4

pavyzdyje, kai karboksirūgšties grupės yra verčiamos į chloranhidrido formą. Po to membrana panardinama į etanđitiolio bei 2-metilaziridino 1 ekvivalento reakcijos produkto tirpalą toluole, kad ant membranos būtų
5 imobilizuotas $-\text{CONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ligandas. Tada laisva SH grupė blokuojama veikiant metanolio tirpalu, turinčiu jodmetano ir natrio karbonato. Membranai išdžiūvus yra testuojamos jos jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 17 pavyzdyje.

10

6 pavyzdys

Šiame pavyzdyje krauneterį turintis ligandas gaunamas ir pririšamas prie membranos sekančiu būdu. Karboksirūgšties
15 chloranhidrido formą turinti PTFE sudėtinė membrana gaunama kaip 1 pavyzdyje. Pririšimo kraunas paruošiamas ištirpinant 2 g aliloksimetil-18-krauno-6 dichlormetane arba benzene. Tada alilo grupės dvigubas ryšys verčiamas epoksidu, pridedant į maišomą mišinį vandenilio peroksido
20 (30% tirpalo 1-2 nedideli lašai). Vėliau į epoksidintą krauną įdedama amonio hidroksido (0,2 g) ir palaikoma 30-60°C temperatūra. Reakcija vykdoma 6-14 val., kad susidarytų ligandas, turintis 18-krauną-6 su $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2$ grupe. Šis ligandą turintis reakci-
25 jos mišinys supilamas į tolueno tirpalą, kuriame patalpinta membrana. Procedūra baigiama 18-krauno-6 prijungimu per amidinį ryšį ir taip pat ji gali būti naudojama prijungiant daugelį kitų makrociklinių junginių arba medžiagų, turinčių dvigubas jungtis. Membranoms
30 išdžiūvus, testuojamos jų jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 18 pavyzdyje.

7 pavyzdys

35 Šiame pavyzdyje aminofosfonio rūgštį turinčiu ligandu modifikuota membrana gaunama sekančiu būdu. 3x3 colių (7,62x7,62 cm²) karboksirūgšties grupę turinčios PTFE

- sudėtinės membranos kvadratas apdorojamas tionilchloridu ir etilendiaminu kaip 4 pavyzdyje. Gautas aminamidas vėliau apdorojamas, patalpinus membraną į trigurklę apvaliadugnę kolbą, turinčią 83 ml koncentruotos HCl, 83 ml vandens ir 70 g fosforo rūgšties. Mišinį kaitina su grįžtamuoju šaldytuvu ir lėtai per 1 val prideda 270 ml formaldehido. Mišinys kaitinamas kolboje su grįžtamuoju šaldytuvu papildomai 1-4 val., gaunant ligandą, prijungtą per amidinį ryšį, turintį $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2)_2$ grupę.
- 10 Tada testuojamos šio produkto jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 19 pavyzdyje.

8 pavyzdys

- 15 Šiame pavyzdyje atliekama 7 pavyzdžio procedūra su viena išimtimi - pentaetilenheksaminas pakeičia etilendiaminą ir, sutinkamai su šiuo pakeitimu, naudojami pakoreguoti reagentų kiekiai. Gaunamas ligandas, turintis grupę $-\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_5\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$. Tada yra testuojamos šio
- 20 produkto jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 20 pavyzdyje.

9 pavyzdys

- 25 Šiame pavyzdyje azotą turinčiu ligandu modifikuota membrana gaunama sekančiu būdu. 3×3 colių ($7,62 \times 7,62 \text{ cm}^2$) PTFE sudėtinės membranos su karboksirūgšties grupėmis ant paviršiaus kvadratas pagal 1 pavyzdį yra verčiamas į rūgšties chloranhidrido formą ir toluene veikiamas
- 30 tetraaza-12-kraunu-4, susidarant amidiniam ryšiui tarp žiedo vieno azoto atomo ir rūgšties anhidrido. Gauta membrana 4 kartus plaunama toluene ir tada apdorojama koncentruota HCl, fosforo rūgštimi ir formaldehidu, kaip
- 35 7 pavyzdyje, kad būtų gauta membrana su makrocikline aminoalkilfosfonio grupe. Tada testuojamos šios medžiagos jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 21 pavyzdyje.

10 pavyzdys

Šiame pavyzdyje aminokarboksirūgštį turinti membrana gaunama sekančia procedūra. Medžiaga ruošama taip, kaip
5 7 pavyzdyje, iki to momento, kai turimas etilendiaminas prijungiamas prie paviršiaus per amidinį ryšį. Toliau ši medžiaga reaguoja, patalpinus membraną į kolbą, turinčią 200 ml dimetilformamido (DMF), 0,1 g dimetilaminopiridino (DMAP), 25 ml piridino ir 1 g dietilentriaminpentaacto
10 rūgšties (DTPA) dianhidrido. Mišinys paliekamas reaguoti 24-72 val. 80°C temperatūroje. Galutinis produktas plaunamas vandeniu, džiovinamas ir testuojamos jonus surišančios savybės, kaip parodyta 22 pavyzdyje.

15 11 pavyzdys

Šiame pavyzdyje azotą turintis kriptandas prijungiamas prie PTFE sudėtinės membranos, turinčios karboksirūgšties funkcinę grupę, sekančiu būdu. Membranos su kriptandu
20 [2.2.2], pririštu papildomai, gavimo procedūra yra identiška 6 pavyzdyje naudotai procedūrai, išskyrus tai, jog vietoj 18-krauno-6 yra naudojamas aliloksimetil-kriptandas-[2.2.2]. Membranai išdžiūvus, testuojamos jos jonų kompleksinimo savybės, kaip parodyta 23 pavyzdyje.

25

12 pavyzdys

Šiame pavyzdyje azotą turintis kraunas prijungiamas prie membranos sekančiu būdu. PTFE sudėtinė membrana, turinti
30 karboksirūgšties funkcinės grupės chloranhidrido formą, gaunama taip, kaip nurodyta 1 pavyzdyje. Heksaza-18-kraunas-6, ištirpintas toluene, 8-14 val. paliekamas reaguoti su membrana, kaip 9 pavyzdyje. Prieš testuojant jonų šalinimo savybes, kaip parodyta 24 pavyzdyje,
35 membrana plaunama toluenu ir išdžiovinama.

13 pavyzdys

Šiame pavyzdyje aukšto molekulinio svorio polietileno (UPE) membrana padengiama "NAFION", naudojant
5 precipituotų kristalų metodą, tokiu būdu gaunant paviršių su chemiškai aktyviomis sulforūgšties grupėmis ir tada ruošama azotą turinčiu ligandu modifikuota membrana.

UPE membrana [2×12 colių ($5,08 \times 30,48 \text{ cm}^2$), 3×3 colių ($7,62 \times 7,62 \text{ cm}^2$) lakštai arba 2,75 cm diametro
10 skrituliukai] plaunama tris kartus, kiekvieną kartą su 150 ml HPLC rūšies izopropanoliu ir po to 3 kartus, kiekvieną kartą su 150 ml, HPLC rūšies metanoliu. Po to membranos džiovinamos ore iki pastovaus svorio. Tada membranos sudrėkinamos metanolyje ir įmerkiamos į 50 ml
15 "NAFION" tirpalą (5 masės% tirpalas perfluorinto polieterio jonų mainų dervos miltelių sulforūgšties arba natrio sulfonato žemesniuose alkoholiuose su 10% vandens, Aldrich Chemical Co.) 5 minutėms. Po to "NAFION" tirpalas dekantuojamas ir membranos pamerkiamos dichlormetane.

20 Tada membranos plaunamos tris kartus, kiekvieną kartą su 150 ml dichlormetano, džiovinamos 2 val. ore ir per naktį (15 val.) vakuume.

Membranos sulforūgšties funkcinės grupės verčiamos į sulfonilchlorido formą, veikiant fosforo pentachloridui, analogiškai 1 pavyzdžiui, kai iš karboksirūgšties
25 susidaro chloranhidridas, gaunant aktyvuotą membraną. Tokiu būdu, 2×12 colių ($5,08 \times 30,48 \text{ cm}^2$), 3×3 colių ($7,62 \times 7,62 \text{ cm}^2$) arba 2,75 cm diametro "NAFION" padengtos UPE membranos lakštai pamerkiami į tokį fosforo pentachlorido tirpalo kiekį, kad jo pakaktų pilnai
30 uždengti membranos paviršių. Įmerkta membrana paliekama 8-14 val., kad fosforo pentachloridas galėtų sulforūgšties funkcinės grupes paversti sulfonilchlorido funkcinėmis grupėmis. Aktyvuota membrana, turinti
35 sulfonilchlorido funkcinės grupes, yra išimama iš fosforo pentachlorido tirpalo ir rūpestingai nuplaunama heksane

arba toluole. Po to aktyvuota membrana patalpinama į kolbą, turinčią 3 g pentaetilenheksamino ligando ir pakankamą tolueno kiekį, pilnai uždengiantį membraną. Šis mišinys paliekamas reaguoti 8-14 val., kad susidarytų sulfonamido ryšys tarp vienos iš ligando amino grupių ir aktyvuotos membranos sulfonilchlorido funkcinės grupės. Membrana iš naujo plaunama organiniu tirpikliu, kad būtų pašalintas nesurištas ligandas, ir paliekama džiūti ore. Tokiu būdu gali būti gaunamos ir kitais ligandais modifikuotos membranos. Ligandai taip pat gali būti pririšami prie sulforūgštimi modifikuotų membranų paminėtu anksčiau būdu, per susidarančius sulfonamidinius ar sulfonato esterinius ryšius.

15 Metallų jonų regeneravimas ir koncentravimas

Išradimo metallų jonų regeneravimo ir koncentravimo būdas susijęs su atskirų metallų jonų selektyviniu regeneravimu iš metallų jonų mišinių, naudojant išradimo kompozicijas, kurios aprašytos anksčiau. Metallų jonų regeneravimo ir/arba atskyrimo iš buitinio vandens, labai išvalytų bei atliekų skysčių, nuosėdinių ir gamybinių tirpalų ir metallų regeneravimo, pvz., iš fotografinių ir rentgeno juostų ryškalių, efektyvūs metodai reikalauja modernios technologijos. Šių jonų koncentracija tirpaluose paprastai būna žema, tuo tarpu pašalinių jonų koncentracija būna žymiai aukštesnė. Vadinasi, reikalingas būdas, kurio pagalba būtų selektyviai regeneruojami arba koncentruojami šie nepageidaujami pavojingi ir/arba reikalingi jonai. Išradimas leidžia efektyviai išskirti šiuos jonus, naudojant, sutinkamai su išradimu, prie membranų prijungtus ligandus. Metallo jonų iš jonų mišinių tirpalų selektyvaus regeneravimo ir koncentravimo bendras metodas apima atskirų jonų kompleksų su šio išradimo kompozicija sudarymą pradiniam tirpale, po to šių kompleksų suardymą, išlaisvinant sukompleksintus jonus, kurie,

lyginant su pradinio tirpalo tūriu, ištirpinami žymiai mažesnio tūrio surenkamajame tirpale. Kaip čia pažymėta, "pradinis tirpalas", "užnešimo tirpalas" bei pan. reiškia tirpalą, turintį vienos rūšies joną arba skirtingus jonus, kuriuos numatoma sukonzentruoti, atskirti ir/arba regeneruoti mišinyje su kitais jonais bei kompleksinimo ar cheminiais reagentais, kurie nėra atrinkti pašalinimui, bet kurie tirpale yra žymiai aukštesnėse koncentracijose. Kaip čia pažymėta, "surenkamasis tirpalas", "desorbcijos tirpalas", "eliucijos tirpalas", "eliuentas" ir pan. reiškia vandeninį tirpalą, kuris turi didesnę cheminę giminingumą koncentruojamiems, atskiriamiems ir/arba regeneruojamiems jonams arba kuriame tokie jonai yra tirpūs. Bet kokiu atveju atrinkti jonai yra kiekybiškai desorbuojami nuo ligando surenkamajame tirpale koncentruotoje formoje, kadangi surenkamasis tirpalas paprastai mažesnio tūrio negu pradinis tirpalas.

Selektyvus jonų iš tirpalų išskyrimo būdas, naudojant šio išradimo membranos/ligando kompoziciją, bus aiškus specialistams, nagrinėjant sekančius pavyzdžius.

14 pavyzdys

1 pavyzdžio membranos 0,2 g lakštas patalpinamas į laboratorinę stiklinę su 25 ml 1 M natrio acetato ir 0,1 M acto rūgšties tirpalu (pH=5.5), turinčiu 5×10^{-4} M CuCl_2 . Membrana šiame tirpale paliekama 120 min. Po to membrana išimama iš pradinio tirpalo, nuplaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml 1 M HCl surenkamojo tirpalo. Vario ir natrio kiekiai pradiniam ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana tiriami naudojant liepsnos atominės absorbcijos (AA) spektroskopiją. Eksperimento pradžioje pradinis tirpalas turėjo 23 g/l natrio ir 31 milijoninę dalį (m.d.) vario, o po kontakto su membrana - 23 g/l natrio ir apie 1 m.d. vario.

Surenkamasis tirpalas prieš eksperimentą turėjo tokius vario ir natrio kiekius, kurie buvo žemiau jų nustatymo ribos, bet po kontakto su membrana - nedetektuojamą natrio kiekį ir 154 m.d. vario. Šis pavyzdys rodo, jog
5 membranos-ligando atskyrimas yra žymiai selektyvesnis variui, negu natriui, todėl kontakto su membrana metu varis lengvai pašalinamas iš pradinio tirpalo ir vario jonai gali būti regeneruojami mažame surenkamojo tirpalo tūryje. Manoma, jog vario jonų koncentracija
10 surenkamajame tirpale galėtų būti net didesnė, jeigu būtų naudojami didesni pradinio tirpalo tūriai ir didesnės membranos.

15 pavyzdys

15

Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 0,1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 M NaNO_3 tirpalo, turinčio 5×10^{-4} M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, patalpinamas 3 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas. Membrana kontaktuoja su šiuo pradiniu tirpalu 120 min. Po to ji išimama iš
20 pradinio tirpalo, nuplaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml surenkamojo tirpalo, turinčio 0,5 M tiokarbamido 0,1 M HNO_3 .

Pradiniam ir surenkamajame tirpaluose gyvsidabrio kiekiai buvo analizuojami prieš ir po kontakto su
25 membrana, naudojant induktyviai konjuguotos plazmos (ICP) spektroskopiją, o kalcio ir natrio kiekiai - liepsnos (AA) spektroskopiją. Tyrimo pradžioje tirpalas turėjo 4 g/l kalcio, 12,5 g/l natrio ir 101 m.d. gyvsidabrio. Po kontakto su membrana pradinis tirpalas turėjo 4 g/l
30 kalcio, 12,5 g/l natrio ir < 1 m.d. gyvsidabrio.

Surenkamasis tirpalas iš pradžių turėjo kalcio, natrio ir gyvsidabrio kiekius, esančius žemiau jų nustatymo ribų. Po kontakto su membrana šis tirpalas turėjo kalcio ir natrio kiekius žemiau jų nustatymo ribų, o gyvsidabrio
35 buvo 505 m.d. Tokiu būdu, gyvsidabris yra išskiriamas iš pradinio tirpalo, turinčio taip pat natrio ir kalcio, esant dideliame selektyvumo laipsniui. Gyvsidabris lengvai

pašalinamas iš pradinio tirpalo, turinčio jonų mišinį, bei regeneruojamas ir koncentruojamas, eliujuojant jį į paprastą surenkamąjį tirpalą. Kaip ir 14 pavyzdyje, tikėtina, jog koncentravimo faktorius gali būti pagerintas, naudojant darbinę sistemą su platesne skale, ypač, membraną naudojant kasetės pavidalu.

16 pavyzdys

Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 0,1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ir 0,1 M NaNO_3 tirpalo, turinčio 5×10^{-4} M AgNO_3 , patalpinama 4 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas. Membrana kontaktuoja su pradiniu tirpalu 120 min. Po to ji išimama iš šio tirpalo, nuplaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml 6 M HCl surenkamojo tirpalo.

Pradiniame ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana analizuojami sidabro, geležies ir natrio kiekiai, naudojant liepsnos AA spektroskopiją. Prieš kontaktą pradinis tirpalas turėjo 5,6 g/l geležies, 12,5 g/l natrio ir 54 m.d. sidabro. Po kontakto su membrana pradinis tirpalas turėjo 5,6 g/l geležies, 12,5 g/l natrio ir < 1 m.d. sidabro.

Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo geležies, natrio, sidabro kiekius, žemesnius už jų nustatymo ribas. Tačiau po kontakto su membrana surenkamasis tirpalas turėjo nedetektuojamus geležies ir natrio kiekius bei 265 m.d. sidabro. Membranos-ligando derinys buvo labai selektyvus, šalinant sidabro jonus iš pradinio jonų mišinio tirpalo. Tokiu būdu, sidabro jonai gali būti regeneruojami ir koncentruojami gryname pavidale.

17 pavzdys

Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 0,1 M NiCl_2 , 0,1 M FeCl_3 ir 0,1 M ZnCl_2 tirpalu, turinčiu 5×10^{-4} M PdCl_2 , ištirpintu 6 M HCl tirpale, patalpinamas 5 pavyzdžio 0,2 g membranos

lakštas. Membrana paliekama kontaktuoti šiame pradiniam tirpale 120 min. Po to ji išimama iš pradinio tirpalo, nuplaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml surenkamojo tirpalo, turinčio 2 M NH_3 ir 1 M HCl .

- 5 Pradiniam ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana analizuojami paladžio, nikelio, cinko kiekiai, naudojant ICP spektroskopiją. Pradinis tirpalas turėjo 5,9 g/l nikelio, 5,6 g/l geležies, 6,5 g/l cinko ir 52 m.d. paladžio. Po kontakto su membrana
10 pradinis tirpalas turėjo 5,9 g/l nikelio, 5,6 geležies, 6,5 g/l cinko ir < 1 m.d. paladžio.

Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo nikelio, geležies, cinko ir paladžio kiekius, žemesnius už jų nustatymo ribas. Tačiau po kontakto su membrana surenkamasis
15 tirpalas turėjo nedetektuojamus nikelio, geležies bei cinko kiekius, o paladžio rasta 262 m.d. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys yra labai selektyvus, surišant paladžio jonus iš pradinio jonų mišinio tirpalo ir yra tinkamas paladžio jonų pašalinimui, valymui ir
20 regeneravimui.

18 pavyzdys

- Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 0,1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ir 0,1 M
25 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tirpalo, turinčio 5×10^{-4} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ištirpinto 1 M HNO_3 tirpale, patalpinamas 6 pavyzdžio membranos 0,2 g lakštas. Membrana kontaktuoja su šiuo pradiniu tirpalu 120 min. Po to membrana išimama iš pradinio tirpalo, plaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml surenkamojo
30 tirpalo, turinčio 0,03 M tetranatrio EDTA.

Pradiniam ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto švino, magnio ir kalcio kiekiai buvo analizuojami, naudojant liepsnos AA spektroskopiją. Iš pradžių pradinis tirpalas turėjo 2,4 g/l magnio, 4,0 g/l
35 kalcio ir 102 m.d. švino. Po kontakto su membrana pradinis tirpalas turėjo 2,4 g/l magnio, 4,0 g/l kalcio ir apie 2 m.d. švino.

Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo magnio, kalcio ir švino kiekius, žemesnius už jų nustatymo ribas. Po kontakto su membrana surenkamasis tirpalas turėjo nedetektuojamus magnio ir kalcio kiekius bei 495 m.d. švino. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys yra labai selektyvus, pašalinant švino jonus iš pradinio tirpalo, turinčio jonų mišinį, ir yra tinkamas švino regeneravimui ir koncentravimui.

10 19 pavyzdys

- Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 0,3 M CuSO_4 ir 0,1 M NiSO_4 tirpalu, turinčiu 5×10^{-4} M Sb, ištirpinto 2 M H_2SO_4 , patalpinamas 7 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas.
- 15 Membrana kontaktuoja su šiuo pradiniu tirpalu 120 min. Po to ji išimama iš pradinio tirpalo, plaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml 6 M HCl surenkamojo tirpalo.
- Pradiniame ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana vario, nikelio ir stibio kiekiai
- 20 analizuojami naudojant liepsnos AA spektroskopiją. Pradinis tirpalas turėjo 5,9 g/l nikelio, 19 g/l vario ir 56 m.d. stibio. Po kontakto su membrana pradinis tirpalas turėjo 5,9 g/l nikelio, 19 g/l vario ir < 5 m.d. stibio.
- Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo nedetektuojamus
- 25 nikelio, vario ir stibio kiekius. Tačiau po kontakto su membrana surenkamasis tirpalas turėjo nedetektuojamus nikelio ir vario kiekius, bet 285 m.d. stibio. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys yra selektyvus, surišant stibį pradiniame tirpale, turinčiame jonų mišinį ir yra
- 30 tinkamas stibio pašalinimui, valymui ir regeneravimui.

20 pavyzdys

- Į laboratorinę stiklinę, turinčią 25 ml vandentiekio vandens su 5 m.d geležies, 5 m.d. švino, 5 m.d. vario, 5 m.d. nikelio ir 5 m.d. cinko, patalpinamas 8 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas. Vandentiekio vanduo turi

reliatyviai aukštas natrio, kalio, kalcio ir magnio jonų koncentracijas. Membrana kontaktuoja su šiuo tirpalu 240 min. Po to ji išimama, plaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml 6 M HCl surenkamojo tirpalo.

- 5 Pradiniam ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana geležies, nikelio, cinko kiekiai analizuojami naudojant ICP spektroskopiją, o vario bei švino kiekiai - naudojant liepsnos AA spektroskopiją. Pradinis tirpalas turėjo kiekvieno metalo tokius kiekius,
- 10 kaip paminėta aukščiau. Po kontakto su membrana, pradinis tirpalas turėjo < 1 m.d. kiekvieno iš šių metalų. Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo nedetektuojamus geležies, švino, nikelio, vario ir cinko kiekius. Tačiau po kontakto su membrana surenkamasis tirpalas turėjo 25
- 15 m.d. nikelio, 25 m.d. vario, 24 m.d. geležies, 26 m.d. švino ir 26 m.d. cinko. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys iš pradinio jonų mišinio tirpalo lengvai pašalina geležį, šviną, varį, nikelį ir cinką, nežiūrint, kad tirpale kartu buvo natrio, kalio, kalcio bei magnio
- 20 jonai.

21 pavyzdys

- Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 1% HF, kuriame yra 200
- 25 bilijoninių dalių (b.d.) geležies, patalpinamas 9 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas. Membrana kontaktuoja su šiuo pradiniu tirpalu 480 min. Po to ji išimama iš pradinio tirpalo, plaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml surenkamojo tirpalo, turinčio 37% HCl.
- 30 Pradiniam ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana analizuojami geležies kiekiai, naudojant grafitinio strypo AA spektroskopiją. Iš pradžių pradinis tirpalas turėjo 200 b.d. geležies. Po kontakto su membrana pradiniam tirpale rasta 10 b.d.
- 35 geležies.
- Surenkamasis tirpalas iš pradžių turėjo nedetektuojamą geležies kiekį. Tačiau po kontakto su membrana

surenkamajame tirpale buvo 910 b.d. geležies. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys lengvai pašalina geležį iš pradinio tirpalo, nežiūrint labai mažo geležies kiekio pradiniam tirpale bei esant rūgščiai ir stipriai chelatintam geležies atžvilgiu fluoridui.

22 pavyzdys

Į laboratorinę stiklinę su 25 ml 0,5 M HF ir 0,5 M NaF tirpalo, turinčio 10 m.d. geležies, 10 m.d. vario ir 10 m.d. nikelio, patalpinamas 10 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas. Membrana kontaktuoja su šiuo pradiniu tirpalu 240 min. Po to ji išimama iš pradinio tirpalo, plaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml 3 M HCl surenkamojo tirpalo.

Pradiniam ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana analizuojami geležies ir nikelio kiekiai, naudojant ICP spektroskopiją, bei vario kiekiai - naudojant AA spektroskopiją. Iš pradžių pradinis tirpalas turėjo po 10 m.d. geležies, vario bei nikelio. Po kontakto su membrana pradiniam tirpale buvo po < 1 m.d. kiekvieno iš šių trijų metalų.

Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo nedetektuojamus geležies, vario, nikelio bei natrio kiekius. Tačiau po kontakto su membrana surenkamajame tirpale buvo nedetektuojamas natrio kiekis ir rasta po 50 m.d. geležies, vario ir nikelio. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys lengvai pašalina geležį, varį ir nikelį iš pradinio tirpalo ir šie trys metalai gali būti išskirti iš pradinio tirpalo ir regeneruoti.

23 pavyzdys

Į laboratorinę stiklinę, turinčią 25 ml 5 m.d. kalio dejonizuotame vandenyje, kurio pH=8, patalpinamas 11 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas. Membrana kontaktuoja su šiuo tirpalu 120 min. Po to membrana išimama iš

pradinio tirpalo, nuplaunama vandeniu ir įdedama į 5 ml tūrio 0,1 M HCl surenkamąjį tirpalą.

Pradiniame ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana analizuojamas kalio kiekis, naudojant liepsnos AA spektroskopiją. Iš pradžių tirpalas turėjo 15 m.d. kalio, bet po kontakto su membrana jame buvo < 1 m.d. kalio.

Surenkamasis tirpalas iš pradžių turėjo nedetektuojamą kalio kiekį, o po kontakto su membrana jame rasta 75 m.d. kalio. Tokiu būdu, kalis gali būti lengvai pašalinamas iš pradinio tirpalo, surišant jį su membrana, bei regeneruojamas, eliuuojant į surenkamąjį tirpalą.

24 pavyzdys

15

Į laboratorinę stiklinę, turinčią 25 ml vandentiekio vandens, kuriame yra po 5 m.d. švino, kadmio, gyvsidabrio, vario ir nikelio, patalpinamas 12 pavyzdžio 0,2 g membranos lakštas.

20 Membrana kontaktuoja su šiuo pradiniu tirpalu 480 min. Po to membrana išimama, nuplaunama vandeniu ir patalpinama į 5 ml tūrio 6 M HCl tirpalą.

Pradiniame ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po kontakto su membrana analizuojami gyvsidabrio, kadmio ir nikelio kiekiai, naudojant ICP spektroskopiją, bei švino, vario ir gyvsidabrio kiekiai - naudojant liepsnos AA spektroskopiją. Iš pradžių pradinis tirpalas turėjo po 5 m.d. švino, kadmio, gyvsidabrio, vario ir nikelio, bet po kontakto su membrana jame buvo < 1 m.d. kiekvieno šių elementų.

30 Surenkamasis tirpalas iš pradžių turėjo nedetektuojamus švino, kadmio, gyvsidabrio vario ir nikelio kiekius. Tačiau po kontakto su membrana jame buvo po 25 m.d. kiekvieno šių elementų. Vadinasi, švinas, kadmis, gyvsidabris, varis ir nikelis lengvai pašalinami iš pradinio tirpalo, turinčio taip pat natrio, kalio, kalcio ir magnio. Be to, visi elementai, pašalinti iš tirpalo,

35

adsorbuojant ant membranos, yra regeneruojami ir koncentruojami surenkamajame tirpale.

25 pavyzdys

5

I membranos laikiklį (0-žiedas ir spaustuvas) patalpinamas 13 pavyzdžio 0,04 g membranos (2,75 cm diametro skritulys) lakštas. Ši sistema numatyta 1,83 cm diametro skritulio daliai, kuri kontaktuos su tirpalu, tekančiu per membraną. Per membraną, naudojant vakuuminį siurbį, 1 ml/min. greičiu leidžiama tekėti 5 ml pradinio 1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,1 M natrio acetato ir 0,01 M acto rūgšties tirpalo, turinčio 6 m.d. Cu. Po to membrana nuplaunama per ją praleidžiant 1 ml/min. greičiu 2 ml 1 M NH_4Cl . Tada per membraną 2 ml/min. greičiu praleidžiamas surenkamasis 3 ml tūrio 0.5 M HCl tirpalas.

Pradiniame ir surenkamajame tirpaluose prieš ir po jų praėjimo pro membraną analizuojami vario, cinko ir natrio kiekiai, naudojant liepsnos atominės adsorbcijos spektroskopiją. Pradžioje pradinis tirpalas turėjo 6 m.d. Cu, 65 g/l Zn bei 2,3 g/l Na. Po kontakto su membrana Zn ir Na kiekiai pradiniame tirpale išliko nepakitę, o Cu buvo 2 m.d.

Surenkamasis tirpalas pradžioje turėjo nedetektuojamus Cu, Zn ir Na kiekius. Praėjęs per membraną surenkamasis tirpalas turėjo nedetektuojamus Zn ir Na kiekius, bet 10 m.d. Cu. Tokiu būdu, membranos-ligando derinys yra labai selektyvus nedideliems Cu kiekams, esantiems pradiniame tirpale kartu su koncentruotais Zn ir Na.

Kaip parodyta, šio išradimo objektas yra ligando-membranos kompozicijos medžiaga, naudinga atskirų metalo jonų, esančių mišiniuose su kitais jonais net žymiai didesnėse koncentracijose, atskyrimui, regeneravimui ir koncentravimui. Vėliau regeneruoti metalai gali būti analizuojami arba papildomai koncentruojami surenkamajame tirpale, naudojant standartinius metodus, žinomus šių medžiagų technologijoje.

Nors metalo jonų atskyrimo ir koncentravimo būdas šiame išradime yra aprašytas ir paaiškintas, nurodant tam tikrus specifinius membranos-pririšto ligando derinius, šių ligandų analogus panaudojantys būdai taip pat įeina į
5 išradimo apimtį, kaip yra pateikta apibrėžtyje.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kompozicija, tinkama tam tikrų jonų pašalinimui iš tirpalų, turinti jonus surišantį ligandą, pasižymintį cheminiu giminingumu atrinktiems jonams, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad ligandas yra kovalentiškai pririštas prie membranos ir membranos-ligando derinys atvaizduojamas formule:



10 kur M yra bet kokia membrana, pasižyminti paviršiaus hidrofilišiomis savybėmis ir turinti polines funkcines grupes, L yra bet koks ligandas, pasižymintis cheminiu giminingumu atrinktiems jonams bei turintis funkcinę grupę, chemiškai aktyvią membranos aktyvuotos polinės grupės atžvilgiu, ir B yra kovalentinis ryšys, susidarantis reaguojant membranos aktyvuotoms polinėms grupėms su ligando funkcinėmis grupėmis.

2. Kompozicija pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad L yra ligandas, atrinktas iš grupės, susidedančios iš aminorūgščių angliavandenių; sierą ir azotą turinčių angliavandenių; sierą turinčių angliavandenių; kraunų ir kriptanų; aminoalkilfosfonio grupę turinčių angliavandenių; protonu jonizuojamų makrociklų; piridinų turinčių angliavandenių; politetraalkilamonio ir politrialkilaminų turinčių angliavandenių; azotą turinčių tiolio ir/arba tioeterio-aralkilo angliavandenių; sierą ir elektronų akceptorines grupes turinčių angliavandenių; ir deguonies donorinių makrociklų.

30 3. Kompozicija pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad B yra kovalentinis ryšys su amidine (NHCO), esterine (COO), tioesterine (COS), karboniline (CO), eterine (O), tioeterine (S), sulfonatine (SO₃) ir sulfonamidine (SO₂NH) grupėmis.

35 4. Kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i tuo, kad M yra membrana, atrinkta iš grupės, susidedančios iš poliamidų ir celiuliozių.

5. Kompozicija pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad minėta membrana yra poliamidas, būtent nailonas.
6. Kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad minėta membrana yra celiuliozinė, atrinkta iš
5 grupės, susidedančios iš celiuliozės, regeneruotos
celiuliozės, celiuliozės acetato ir nitroceliuliozės.
7. Kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad M yra sudėtinė membrana, turinti membranos
pagrindą, sudarytą iš pirmojo polimero; minėto pagrindo
10 paviršius yra tiesiogiai ir pilnai padengtas antruoju
polimeru, gautu precipituotų kristalų metodu ir yra
hidrofilinis.
8. Kompozicija pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad minėtas pirmasis polimeras yra polimeras arba
15 kopolimeras, atrinktas iš grupės, susidedančios iš
fluorintų polimerų, poliolefinų, polistirenų,
polisulfonų, poliesterių, poliakrilatų, polikarbonatų,
vinilo polimerų ir poliakrilonitrilų.
9. Kompozicija pagal 8 punktą, b e s i s k i r i a n t i
20 tuo, kad minėtas antrasis polimeras yra perfluorintas
polieteris.
10. Kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad M yra sudėtinė membrana, turinti membranos
pagrindą, sudarytą iš pirmojo polimero; minėto pagrindo
25 paviršius yra tiesiogiai ir pilnai padengtas tinklinės
struktūros antruoju polimeru, *in situ* sudarytu iš
polimerinto monomero ir *in situ* susiūto tinkline
struktūra ant minėto pagrindo, ir yra hidrofilinis.
11. Kompozicija pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n -
30 t i tuo, kad minėtas pirmasis polimeras yra polimeras
arba kopolimeras, atrinktas iš grupės, susidedančios iš
fluorintų polimerų; poliolefinų; polistirenų;
polisulfonų; poliesterių; poliakrilatų; polikarbonatų;
vinilo polimerų bei poliakrilonitrilų.
- 35 12. Kompozicija pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad minėtas antrasis polimeras yra sudarytas iš
polimerizuojamojo monomero, atrinkto iš grupės,

susidedančios iš akrilatų, metakrilatų, etakrilatų, akrilo rūgšties, akrilamidų, metakrilamidų, etakrilamidų bei jų mišinių.

13. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
5 t i tuo, kad L yra aminą turintis angliavandenilio ligandas.
14. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra sierą ir azotą turintis angliavandenilio ligandas.
- 10 15. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra sierą turintis angliavandenilio ligandas.
16. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra krauno ligandas.
- 15 17. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra kriptando ligandas.
18. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra aminoalkilfosfonio grupę turintis angliavandenilio ligandas.
- 20 19. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra protonu jonizuojamas makrociklinis ligandas.
20. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra piridiną turintis angliavandenilio
25 ligandas.
21. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra politetraalkilamonis ir politrialkilaminą turintis angliavandenilio ligandas.
22. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
30 t i tuo, kad L yra narys, atrinktas iš grupės, susidedančios iš azotą turinčio tiolio - aralkilo angliavandenilio ligando ir azotą turinčio tioeterio-aralkilo angliavandenilio ligando.
23. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
35 t i tuo, kad L yra sierą ir elektronų akceptorinę grupę turintis angliavandenilio ligandas.

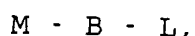
24. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
t i tuo, kad L yra deguonies donorinis makrociklinis
ligandas.

25. Kompozicija pagal 12 punktą, b e s i s k i r i a n -
5 t i tuo, kad B yra amidinis ryšys.

26. Kompozicija pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i
tuo, kad B yra sulfonamidinis ryšys.

27. Būdas koncentruoti, pašalinti ir atskirti atrinktus
jonus iš pradinio tirpalo, juos surišant ligando,
10 pasižyminčio cheminiu giminingumu atrinktiems jonams,
pagalba, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad:

(a) pradinis tirpalas, turintis pirminį tūrį,
kontaktuoja su kompozicija, turinčia jonus surišantį
ligandą, kuris kovalentiškai pririštas prie membranos;
15 minėtas membranos-ligando derinys atvaizduojamas formule:



kur M yra bet kokia membrana, pasižyminti paviršiaus
hidrofilinėmis savybėmis ir turinti polines funkcines
grupes, L yra bet koks ligandas, pasižymintis cheminiu
20 giminingumu atrinktiems jonams, turintis funkcinę grupę,
aktyvią membranos aktyvuotos polinės grupės atžvilgiu, ir
B yra kovalentinis ryšys, susidarantis reaguojant
membranos aktyvuotoms polinėms grupėms su ligando
funkcinėmis grupėmis, ir kompozicijos ligando dalis
25 pasižymi cheminiu giminingumu minėtiems atrinktiems
jonams, kad sudarytų atrinktų jonų ir minėtos
kompozicijos ligando dalies kompleksą;

(b) pradinį tirpalą pašalina nuo sąlyčio su minėta
kompozicija, su kuria atrinkti jonai buvo sudarę
30 kompleksą; ir

(c) minėta kompozicija, turinti atrinktus
sukompleksintus jonus, kontaktuoja su vandeninio
surenkamojo tirpalo mažesniu tūriu, kuriame atrinkti
jonai yra tirpūs, arba kuris pasižymi didesniu cheminiu
35 giminingumu tokiems atrinktiems jonams, negu kompozicijos
ligando dalis; ryšium su tuo atrinkti jonai kiekybiškai

išplaunami nuo ligando ir pereina į surenkamąjį tirpalą koncentruotoje formoje.

28. Būdas pagal 27 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad L yra ligandas, atrinktas iš grupės, susidedančios iš aminų turinčių angliavandenilių; sierą ir azotą turinčių angliavandenilių; sierą turinčių angliavandenilių; kraunų ir kriptandų; aminoalkilfosfonio grupę turinčių angliavandenilių; protonu jonizuojamų makrociklų; piridiną turinčių angliavandenilių; politetraalkilamonio ir politrialkilaminą turinčių angliavandenilių; azotą turinčių tiolio ir/arba tioeterio-aralkilo angliavandenilių; sierą ir elektronų akceptorinę grupę turinčių angliavandenilių; ir deguonies donorinių makrociklų.
29. Būdas pagal 28 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad B yra kovalentinis ryšys su amidine (NHCO), esterine (COO), tioesterine (COS), karboniline (CO), eterine (O), tioeterine (S), sulfonatine (SO₃) ir sulfonamidine (SO₂NH) grupėmis.
30. Būdas pagal 29 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad M yra membrana, atrinkta iš grupės, susidedančios iš poliamidų ir celiuliozių.
31. Būdas pagal 30 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta membrana yra poliamidas, būtent nailonas.
32. Būdas pagal 30 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėta membrana yra celiuliozinė, atrinkta iš grupės, susidedančios iš celiuliozės, regeneruotos celiuliozės, celiuliozės acetato ir nitroceliuliozės.
33. Būdas pagal 29 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad M yra sudėtinė membrana, turinti membranos pagrindą, sudarytą iš pirmojo polimero; minėto pagrindo paviršius yra tiesiogiai ir pilnai padengtas antruoju polimeru, gautu precipituotų kristalų metodu, ir yra hidrofilinis.
34. Būdas pagal 33 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas pirmasis polimeras yra polimeras arba

kopolimeras, atrinktas iš grupės, susidedančios iš fluorintų polimerų, poliolefinų, polistirenų, polisulfonų, poliesterių, poliakrilatų, polikarbonatų, vinilo polimerų ir poliakrilonitrilų.

5 35. Būdas pagal 34 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas antrasis polimeras yra perfluorintas polieteris.

36. Būdas pagal 29 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad M yra sudėtinė membrana, turinti membranos
10 pagrindą, sudarytą iš pirmojo polimero; minėto pagrindo paviršius yra tiesiogiai ir pilnai padengtas tinklinės struktūros antruoju polimeru, *in situ* sudarytu iš polimerinto monomero ir *in situ* susiūto tinkline struktūra ant minėto pagrindo, ir yra hidrofilinis.

15 37. Būdas pagal 36 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas pirmasis polimeras yra polimeras arba kopolimeras, atrinktas iš grupės, susidedančios iš fluorintų polimerų; poliolefinų; polistirenų; polisulfonų; poliesterių; poliakrilatų; polikarbonatų;
20 vinilo polimerų ir poliakrilonitrilų.

38. Būdas pagal 37 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtas antrasis polimeras yra sudarytas iš polimerizuojamojo monomero, atrinkto iš grupės, susidedančios iš akrilatų, metakrilatų, etakrilatų,
25 akrilo rūgšties, akrilamidų, metakrilamidų, etakrilamidų ir jų mišinių.

39. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad L yra aminą turintis angliavandenilio ligandas.

40. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
30 tuo, kad L yra sierą ir azotą turintis angliavandenilio ligandas.

41. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad L yra sierą turintis angliavandenilio ligandas.

42. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
35 tuo, kad L yra krauno ligandas.

43. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad L yra kriptando ligandas.

44. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad L yra aminoalkilfosfonio grupę turintis
angliavandenilio ligandas.
45. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad L yra protonu jonizuojamas makrociklinis
ligandas.
46. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad L yra piridiną turintis angliavandenilio
ligandas.
- 10 47. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad L yra politetraalkilamonis ir politrialkilaminą
turintis angliavandenilio ligandas.
48. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad L yra narys, atrinktas iš grupės, susidedančios
15 iš azotą turinčio tiolio-aralkilo angliavandenilio
ligando ir azotą turinčio tioeterio-aralkilo
angliavandenilio ligando.
49. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad L yra sierą ir elektronų akceptorinę grupę
20 turintis angliavandenilio ligandas.
50. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad L yra deguonies donorinis makrociklinis
ligandas.
51. Būdas pagal 38 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
25 tuo, kad B yra amidinis ryšys.
52. Būdas pagal 29 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad B yra sulfonamidinis ryšys.
53. Būdas pagal 27 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad minėtą kompoziciją patalpina į kontaktinį
30 aparatą, kuriame ji įtvirtinama, ir kuris apima
priemones, skirtas pradinio ir surenkamojo tirpalų
pratekėjimui per minėtą kompoziciją.
54. Būdas pagal 53 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kontaktinį aparatą sudaro kasetinės priemonės.