

Władysław WALKOWIAK<sup>1</sup>, Cezary A. KOZŁOWSKI<sup>2</sup>

## ZASTOSOWANIE POLIMEROWYCH MEMBRAN INKLUZYJNYCH DO WYDZIELANIA I SEPARACJI JONÓW METALI

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono zastosowania polimerowych membran inkluzyjnych w zakresie usuwania i rozdzielania jonów litowców, berylowców, metali przejściowych i lantanowców. Ich duża trwałość działania sprzyja wykorzystaniu tej techniki rozdzielczej w chemii analitycznej oraz w ochronie środowiska.

## APPLICATION OF POLYMER INCLUSION MEMBRANES FOR RECOVERY AND SEPARATION OF METAL IONS

**Summary.** In the paper polymer inclusion membranes for selective removal of metal ions are presented. This paper gives a short overview of the importance of polymer inclusion membranes (PIMs) in separation and removal of alkali, alkaline-earth, transition and lanthanides metal ions.

### 1. Podział ciekłych membran

Ze względu na budowę wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje ciekłych membran: membrany grubowarstwowe (ang.: Bulk Liquid Membrane - BLM), ciekłe membrany oparte (ang.: Supported Liquid Membrane - SLM) oraz ciekłe membrany emulsyjne (ang.: Emulsion Liquid Membrane - ELM). Membrana ciekła rozdziela dwie fazy wodne, tj. roztwór zasilający od roztworu odbierającego. W przypadku ciekłych membran emulsyjnych fazą zasilającą jest roztwór zewnętrzny, a fazą odbierającą roztwór wewnętrzny. Cechą charakterystyczną

---

<sup>1</sup> Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, ul. Smoluchowskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: walkowiak@ichn.ch.pwr.wroc.pl

<sup>2</sup> Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, ul. Armii Krajowej 13, 42-200 Częstochowa, e-mail: c.kozlowski@wsp.czyst.pl

ciekłych membran jest jednocześnie występowanie etapów odpowiadających procesom ekstrakcji i reekstrakcji, na skutek czego proces prowadzi się w sposób ciągły, unikając stosowania operacji pośrednich [1].

Innym rodzajem ciekłych membran jest taka ich odmiana, w której występuje połączenie metod ekstrakcji oraz techniki ciekłych membran w układzie membranowym złożonym z membran jonowymiennych i ciekłych (BLM), zwanym wielomembranowym układem hybrydowym (ang.: Multimembrane Hybrid System – MHS) [2].

Najnowszym rodzajem ciekłych membran są membrany formowane metodą wylewania roztworu stanowiącego mieszaninę polimeru i fazy organicznej, w której rolę rozpuszczalnika przyjmuje wysoko plastyfikowany polimer. Membrana ta nosi nazwę polimerowej membrany inkluzyjnej (ang.: Polymer Inclusion Membrane - PIM) [3].

## 2. Stabilność działania ciekłych membran

Podstawową wadą, która w dużym stopniu ogranicza praktyczne wykorzystanie membran ciekłych jest ich nietrwałość i niestabilność działania. Zjawiska te związane są zarówno ze składem membran ciekłych, jak i ich budową. Czynniki, które ograniczają żywotność ciekłych membran, niezależnie od ich rodzaju, są: elucja przenośnika z membrany do roztworów wodnych, powstawanie emulsji na granicy faz membrana – roztwory wodne, zwilżanie porowatego filmu przez fazy wodne, różnice ciśnień pomiędzy fazą zasilającą i odbierającą, blokowanie porów membrany na skutek wytrącenia osadu na powierzchni membrany i utworzenie gradientu ciśnienia osmotycznego po obu stronach membrany [4].

Przebite bariery, jaką jest membrana ciekała, może nastąpić już po kilku minutach, nieraz występuje dopiero po kilku miesiącach, w zależności od rodzaju badanego układu [5]. Okazało się jednak, że nawet przy wyeliminowaniu tych czynników, „czas życia” membrany jest ograniczony. Dochodzić może do utraty właściwości transportowych membran oraz zanieczyszczania roztworów wodnych związkami organicznymi, często toksycznymi. Również następować może wymywanie rozpuszczalnika, zanieczyszczanie roztworów wodnych oraz „zwilżanie” membrany cieklej prowadzące do utraty selektywności.

Ciekle membrany oparte są w większości przypadków niestabilne i należy się liczyć z koniecznością ich regenerowania organicznym roztworem przenośnika po kilku okresowych pomiarach. Najczęściej uzyskanie optymalnych warunków transportu dla odpowiednio długiego „czasu życia” SLM wiąże się ze zmniejszeniem ich właściwości transportowych, tj. szybkości i selektywności procesu [6]. Z tych przyczyn w procesach membranowych ważnym zagadnieniem jest rozwiązanie problemu podwyższenia stabilności ciekłych membran i tym samym wydłużenie czasu ich działania. Polimerowe membrany inkluzyjne (PIM) ze

względem ich budowę i znaczną odporność na wymywanie nośnika coraz częściej znajdują zastosowanie do usuwania i rozdzielania jonów metali z roztworów wodnych.

### 3. Separacja jonów metali grup głównych

Schow i wsp. [7] badali transport kationów metali alkalicznych przez PIM o matrycy z trioctanu celulozy (CTA) zawierającej dicykloheksano-18-korona-6 jako przenośnik jonów oraz mieszaninę eteru o-nitrofenylooktylowego (ONPOE) i tri(2-n-butylooksoetylo) fosforanu jako plastyfikatorów membrany. Wartości strumieni transportu przez PIM rosły w szeregu kationów litowców:  $\text{Na}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ . Hayashita i wsp. [8] zastosowali nowy optyczny sensor na bazie membrany z CTA zawierającej ONPOE jako plastyfikator oraz dibenzo-16-korona-5 jako selektywny przenośnik w stosunku do jonów  $\text{Na}^+$ . Ten typ membrany okazał się wysoce selektywny dla jonów sodu w stosunku do obecnych w roztworze jonów litu i potasu.

Bartsch ze wsp. [9] badał transport kationów litowców przez polimerowe membrany inkluzyjne używając w roli przenośnika jonów jonizowalny eter lariatowy, tj. kwas sym-(decyl)dibenzo-16-korona-5-oksooctowy. Określił on wpływ szybkości mieszania, pH fazy zasilającej, stężenia kwasu solnego w fazie odbierającej, grubości membrany, oraz podstawników alkilowych w eterach o-nitrofenyloowych na szybkość i selektywność transportu przez PIM. Eter lariatowy o wnęce 16-korona-5 okazał się bardzo selektywny dla kationów sodu, a wartości strumieni transportu rosły w szeregu:  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+ \ll \text{K}^+ \ll \text{Na}^+$ .

Arena i wsp. [10] badali selektywny transport jonów cezu i strontu przez PIM zawierającą pochodne kaliks[4]arenów jako przenośniki jonów i ONPOE jako plastyfikator. Fazą zasilającą w procesie transportu były ścieki promieniotwórcze. Wykazano, że dodatek kwasu dinonylnaftalenosulfonowego zwiększa o 50 razy szybkość transportu strontu przez PIM zawierającą 0,185 M kaliks[4]aren i 0,868 M kwasu dinonylnaftalenosulfonowy (DNNS) w porównaniu z membraną zawierającą jedynie kaliks[4]aren jako przenośnik jonów. Wysoką selektywność separacji jonów  $\text{Cs(I)/Na(I)}$  i  $\text{Sr(II)/Na(I)}$  obserwowano podczas transportu przez PIM z kaliks[4]aren-korona-6 oraz pochodną kaliks[4]arenu, co potwierdzają wartości współczynników selektywności ww. metali, które w obu przypadkach wynosiły około 100.

Levitskaia ze wsp. [11] uzyskali wysokie wartości współczynników separacji  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ , które wynosiły około 130, podczas transportu jonów metali alkalicznych przez PIM zawierającą pochodne kaliks-bis-korony w roztworze plastyfikatora (ONPOE). Porównując transport mieszaniny kationów litowców przez SLM (Celgard 2500) i PIM o matrycy z CTA za pomocą eterów kaliks[4]koronowych. Kim i wsp. [12] wykazali, że transport przez membrany inkluzyjne jest 10-krotnie szybszy niż w układach z membranami opartymi.

Z kolei Lee ze wsp. [13] separując jony  $\text{Sr}^{2+}$  od  $\text{Ca}^{2+}$  za pomocą DC-18-korona-6 oraz DNNS wykazali, że w przypadku przenośnika makrocyklicznego, przy stężeniu 0,10 M, współczynnik przepuszczalności jonów strontu był 50 razy wyższy dla jonów strontu, aniżeli dla jonów wapnia. Po 10 godzinach transportu przez membranę z CTA zawierającą 0,10 M DC18C6 i DNNS wydzielono ponad 90% jonów  $\text{Sr}(\text{II})$  i ponad 50% jonów  $\text{Ca}(\text{II})$ , co świadczy, że silnie kwasowy DNNS zwiększa efektywność wydzielania kosztem selektywności układu membranowego. Rais i wsp. [14] badali plastyfikowaną membranę o matrycy z polichlorku winylu do rozdzielania izotopów promieniotwórczych Cs-137 i Sr-90. Membrana ta zawierała dikarbolid kobaltu(III) jako przenośnik jonów i ONPOE jako plastyfikator.

Lamb i Nazarenko [15,16] badali transport i sorpcję jonów ołowiu(II) z wodnych roztworów soli tego metalu ( $8 \cdot 10^{-5}$  M) przy użyciu polimerowej membrany inkluzyjnej zawierającej tlenek tri-n-oktylofosfiny (TOPO) lub dicykloheksano-18-korona-6 jako przenośniki jonów oraz ONPOE jako plastyfikator. Membrany te zawierały 20% CTA, 64÷77% ONPOE lub dioktylotetraftalanu i 3÷16% TOPO. Wartości współczynników przepuszczalności dla transportu przez membrany zawierające ONPOE lub dioktylotetraftalen były rzędu  $10^{-4}$  m/s. Określono również wpływ anionów na transport i sorpcję ołowiu(II), który wzrastał w szeregu:  $\text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{I}^-$ .

#### 4. Transport jonów metali d-elektronowych

Sugiura i wsp. badając transport jonów cynku(II) dokonali porównania plastyfikatorów w membranie o matrycy z CTA zawierającą betafenantrolinę jako przenośnik jonów, stwierdzając, iż etery orto-fenyloalkilowe posiadają bardzo dobre własności plastyfikujące matrycę [17]. Wykazano, że najwyższy strumień otrzymano dla eteru orto-nitrofenylopentylowego, tj.  $0,29 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ , oraz dla mieszaniny plastyfikatorów, a więc eteru orto-nitrofenylopentylowego i fosforanu tri(2-n-butylooksoetylowego) (TBEP), tj.  $0,44 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Sugiura i Hirata [18] badali transport jonów skandu(III) przez PIM z roztworów tiocyjanianowych za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych jako przenośników jonów. Strumienie transportu skandu(III) zwiększały się w miarę zmniejszania długości podstawnika alkilowego od  $\text{C}_{12}$  do  $\text{C}_6$  w cząsteczkach czwartorzędowych soli amoniowych i przyjmowały wartości od 0,28 do  $1,11 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ .

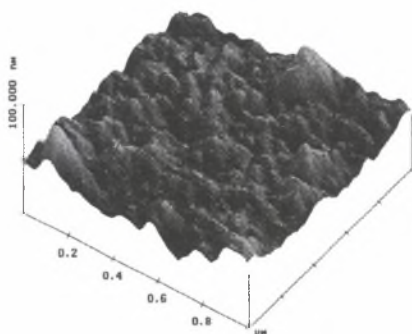
Porównania transportu miedzi(II) przez SLM i PIM dokonali Pangam i Buffle [19]. Obie membrany zawierały kwas laurylowy jako przenośnik jonów i tri(2-etyloheksylo) fosforan jako rozpuszczalnik (SLM) lub jako plastyfikator CTA (PIM). Wyznaczono maksymalne strumienie transportu miedzi(II), które dla stężenia przenośnika wynoszącego 0,7 M dla SLM

i 2,2 M dla PIM wynosiły odpowiednio 1,9 i 1,4  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . Natomiast współczynniki dyfuzji kompleksów miedzi(II) w membranie były dla PIM 22 razy niższe w porównaniu z SLM.

Hayashita [20] rozdzielał również jony cynku i kadmu z roztworu zawierającego chlorek magnezu używając PIM zawierającej chlorek trioktylometyloamoniowy jako przenośnik jonów. Wysoką selektywność Cd(II)/Pb(II) w transporcie kompleksów chlorkowych kadmu(II) i ołowiu(II) przez PIM otrzymano stosując roztwór 0,001 M kwasu etylenodiaminotetraoctowego jako fazę odbierającą. Ten sam autor [21] zastosował acykliczny polieter zawierający łańcuch z pięcioma atomami tlenu oraz dwie grupy karboksylowe jako przenośnik jonów dla separacji Pb(II) i Cu(II) z równomolowego roztworu o stężeniu metali  $1,0 \cdot 10^{-4}$  M. Transportując te jony do 0,10 M roztworu kwasu azotowego stężenie jonów ołowiu(II) zmniejszyło się w fazie zasilającej w czasie 24 godzin ponad 43 razy.

Wang i wsp. [22, 23] wyznaczyli współczynniki dyfuzji w procesie transportu jonów kadmu(II) i miedzi(II) przez PIM o matrycy z PCW zawierającej 30 + 50% (m/m) Aliquat 336 w przeliczeniu na masę membrany. Kolev i wsp. [24-26] transportowali jony Au(III) i Pd(II) z roztworów kwasu solnego przez immobilizowaną membranę z PCW zawierającą Aliquat 336, wykazując oprócz własności ekstrakcyjnych przenośnika jonów również dobre jego własności plastyfikujące.

Kozłowski i Walkowiak [27] wykazali, że można formować efektywnie transportującą membranę, która zawiera trójoctan celulozy jako suport (41%), eter orto-nitrofenylo-pentyłowy jako plastyfikator (36%) i tri-n-oktyloamina jako przenośnik jonów (23%). Wygląd tak zsyntezowanej polimerowej membrany inkluzyjnej zawierającej przenośnik jonów przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Zdjęcie AFM 3-D PIM zawierającej 1,28 M Aliquat 336 i  $0,80 \text{ cm}^3$  ONPPE / 1,0 g CTA

Fig. 1. AFM images of PIM surface containing 1.28 M Aliquat 336 and  $0.80 \text{ cm}^3$  ONPPE / 1.0 g CTA

Walkowiak ze wsp. [28] zbadali transport jonów Cr(VI), Zn(II) i Cd(II) przez polimerowe membrany inkluzyjne (PIM) zawierające aminy jako przenośniki jonów. Szybkość transportu tych jonów malała w szeregu:  $\text{HCrO}_4^- > \text{CdCl}_4^{2-} + \text{CdCl}_3^- > \text{ZnCl}_4^{2-} + \text{ZnCl}_3^-$ . Kozłowski i wsp. [29] zbadali także selektywność procesu wydzielania jonów cynku(II) i kadmu(II) z wodnych roztworów chlorkowych zawierających równomolową mieszaninę jonów obu metali za pomocą polimerowej membran inkluzyjnych (PIM). Transport Zn(II) i Cd(II) prowadzono z wodnej fazy zasilającej przez PIM zbudowanej z trójoctanu celulozy, eteru o-nitrofenylopentylowego i tri-n-oktyloaminy. Selektywność transportu przez PIM malała wraz ze wzrostem stężenia HCl w fazie zasilającej. Zbadano również własności ekstrakcyjne alkilowej pochodnej n-tlenku pirydyny w procesie transportu chromu(VI) przez PIM [30].

## 5. Transport lantanowców i aktynowców

W latach 70. pierwsze prace dotyczące membran inkluzyjnych dotyczyły wykorzystania tych membran w przemyśle nuklearnym [31, 32]. Pod koniec lat 80 Sugiura i wsp. zbadali transport jonów metali przez polimerowe membrany inkluzyjne wykorzystując jako pierwi trójoctan celulozy w roli inertej matrycy, a 4-rzędowe sole amoniowe jako przenośniki jonów [33-34]. Sugiura i wsp. [35] zastosowali membrany z CTA również do transportu kationów lantanowców przez PIM zawierające  $\beta$ -diketony, hinokitiol lub flawonol jako przenośniki jonów i TBEP w roli plastyfikatora. Wraz ze wzrostem promieni jonowych lantanowców od lantanu do lutetu wartości strumieni transportu systematycznie malały od 1,39 do 0,03  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ .

Sugiura [36] wyznaczył również strumienie transportu kationów lantanowców przez PIM zawierającą hinokitiol jako przenośnik jonów oraz ONPOE lub etery (n-alkilo)polioksoetylenowe jako plastyfikatory. Wyznaczono wpływ podstawnika alkilowego w tych eterach na transport jonów lantanowców, wykazując, że wartości strumieni obniżały się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce eteru n-alkilo polioksoetylenowego. Transportując jony lutetu przez PIM zawierającą hinokitiol oraz różne etery polioksoetylenowe i ONPOE (jako plastyfikatory) wykazano, że w zakresie ich stężeń w membranie równym 0,5 ÷ 1,25 M polieterów transport utrzymuje się na maksymalnym poziomie, ze strumieniem transportu równym 1,25  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ . W dwóch innych pracach ci sami autorzy [37, 38] badali mieszaninę ONPOE i czwartorzędowych soli amoniowych jako plastyfikatory membran z CTA oraz benzotrifluoroaceton i dwie pochodne pirazolu jako przenośniki jonów lantanowców. Kopunec ze wsp. dokonali przeglądu metod separacji aktynowców i metali ziem rzadkich za pomocą ciekłych membran opartych i polimerowych membran inkluzyjnych [39].

## 6. Podsumowanie

Spośród wielu metod rozdzielczych szczególną uwagę zwracają techniki membranowe, w tym ciekłe membrany oparte na wymianie jonowej, pozwalające w sposób ekologicznie czysty separować mieszaniny jonów metali. Najnowszym rodzajem ciekłych membran są polimerowe membrany inkluzyjne formowane metodą immobilizacji przenośnika jonów w plastyfikowany polimer, wykazujące wysoką stabilność działania. Przedstawiony przegląd dotyczący selektywnego transportu jonów metali przez PIM wykazuje, iż metoda ta zyskuje coraz szersze zastosowanie analityczne, a także w praktyce przemysłowej.

## Literatura

1. Ho S.W., Sirkar K.K.: *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York 1992.
2. Wódzki R., Sionkowski G., Poźniak G.: Recovery and concentration of metal ions. Uphill transport of Zn(II) in a multimembrane hybrid system. *Sep. Sci. Technol.*, 1999, t. 34, s. 627-649.
3. Lamb J.D., Bradshaw J.S., Shirts R.B., Izatt R.M.: *Novel macrocyclic carriers for proton-coupled liquid membrane transport*. Brigham Young University Press, 1998.
4. Kemperman A.J.B., Bargeman D., Van den Boomgaard Th., Strarhmann H.: Stability of supported liquid membranes: State of the art. *Sep. Sci. Technol.*, 1996, t. 31, s. 2733-2762.
5. Szpakowska M., Nagy O.B.: Stability of supported liquid membranes containing Acorga P-50 as carrier. *J. Membr. Sci.*, 1997, t. 129, s. 251-261.
6. Neplenbroek A.M., Bargeman D., Smolders C.A.: Supported liquid membranes: instability effect. *J. Membr. Sci.*, 1992, t. 67, s. 121.
7. Schow A.J., Peterson R.T., Lamb J.D., Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separation. *J. Membr. Sci.*, 1996, t. 111, s. 291.
8. Hayashita T., Fujimoto T., Moriata Y., Bartsch R.A.: Separation by solvent extraction and membrane transport with a dibenzopolyether dicarboxylic acid ionophore. *Chemistry Letters*, 1994, s. 2385.
9. Bartsch R.A., Charewicz W.A., Lu J., Walkowiak W., Amiri-Elaisi B.: Metal ion transport across polymer inclusion membranes, *Proceeding of Intern. Solv. Extraction Symposia, Russia, Moscow, Yune 1998*, s. 205.
10. Arena A., Contino A., Margi A., Sciotto D., Lamb J.D.: Selective transport of cesium and strontium ions through polymer inclusion membranes containing calixarenes as carriers. *Supramolecular Chemistry*, 1998, t. 10, s. 5.

11. Levitskaia T.G., Macdonald D.M., Lamb J.D., Moyer B.A.: Prediction of the carrier-mediated cation flux through polymer inclusion membranes via fundamental thermodynamic quantities: complexation study of bis(dodecyloxy)calix [4]arene-crown-6 with alkali metal cations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, t. 2, s. 1481.
12. Kim J.S., Kim S.K., Ko J.W., Kim E.T., Yu S.H., Cho M.H., Kwon S.G., Lee E.H.: Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers. *Talanta*, 2000, t. 52, s. 1143.
13. Lee C.W., Hong K.H., Lee M.H., Cho Y.H., Choi G.S., Choi Y.W., Moon S.H.: Separation and preconcentration of strontium from calcium in aqueous samples by supported liquid membrane containing crown ether. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, t. 193, s. 767.
14. Rais J., Mason C.V., Abney K.D.: Use of PCV plasticized membranes for uptake of radioactive cesium and strontium. *Sep. Sci. Technol.*, 1997, t. 32, s. 951.
15. Nazarenko A.Y., Lamb J.D.: Selective transport of lead(II) and strontium(II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkyl naphthalenesulfonic acid. *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1997, t. 29, s. 247.
16. Lamb J.D., Nazarenko A.Y., Uenishi J., Tsukube H.: Lead(II) ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing tri-octylphosphine oxide. *J. Membr. Sci.*, 1997, t. 134, s. 255.
17. Suigra M., Kikkawa M., Urita S.: Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 1987, t. 22, s. 2263.
18. Sugiura M., Hirata H.: Transport of scandium ion through cellulose triacetate membranes containing quaternary ammonium salts as carriers. *Chemistry Express*, 1993, t. 8, s. 519.
19. Paugam M.F., Buffle J.: Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.*, 1998, t. 147, s. 207.
20. Hayashita T., Kumazawa M., Yamamoto M.: Selective permeation of cadmium(II) chloride complex through cellulose triacetate plasticizer membrane containing trioctylmethylammonium chloride carrier. *Chemistry Letters*, 1994, s. 37.
21. Hayashita T.: Heavy metal ion separation by functional polymeric membranes, ACS Symposium Series 642, [w:] Chemical separation with liquid membranes, R.A. Bartsch, J.D. Way (Eds.), Washington DC 1996.
22. Wang L., Paimin R., Cattrall R.W., Kolev S.D.: The use of a PVC-based Aliquat336 membrane to extract Cd(II) and Cu(II) from chloride solutions, International Solvent Extraction Conference ISEC '99, Barcelona 1999, s. 184.



23. Wang L., Paimin R., Cattrall R.W., Shen W., Kolev S.D.: The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane. *J. Membr. Sci.*, 2000, t.176, s. 105.
24. Kolev S.D., Sakai Y., Cattrall R.W., Paimin R., Potter I.D.: Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes. *Analytica Chimica Acta*, 2000, t. 413, s. 241.
25. Kolev S.D., Argiropoulos G., Cattrall R.W., Hamilton I.C., Paimin R.: Mathematical modeling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions. *J. Membr. Sci.*, 1997, t. 137, s. 261.
26. Argiropoulos G., Cattrall R.W., Hamilton I.C., Kolev S.D., Paimin R.: The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions. *J. Membr. Sci.*, 1998, t. 138, s. 279.
27. Kozłowski C., Walkowiak W.: Wydzielenie chromianów z roztworów wodnych w procesach membran opartych i polimerycznych membran inkluzyjnych zawierających aminy. III Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska” Szczyrk, 21-23 października 1999, s. 53.
28. Walkowiak W., Bartsch R.A., Kozłowski C., Gęga J., Charewicz W.A., Amiri-Eliasi B.: Separation and removal of metal ionic species by polymeric inclusion membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000, t. 246, s. 643.
29. Kozłowski C., Ulewicz M., Walkowiak W.: Separation of zinc and cadmium ions from aqueous chloride solution by ion flotation and liquid membranes, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2000, t. 34, s. 141.
30. Wiończyk B., Apostoluk W., Prochaska K., Kozłowski C.: The properties of 4-1'-n-tricecyl)pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membranes transport of Cr(VI). *Analytica Chimica Acta*, 2001, t. 428, s. 89.
31. Vofsi D., Jagur-Grodzinski J.: Solvent-polymeric membranes. *Natur-wissenschaften*, 1974, t. 61, s. 25.
32. Jagur-Grodzinski J., Marian S., Vofsi D.: The mechanism of a selective permeation of ions through „Solvent Polymeric Membranes”. *Sep. Science*, 1973, t. 8, s. 33.
33. Sugiura M.: Coupled-ion transport trough a solvent polymeric membrane. *J. Colloid. Interface Sci.*, 1981, t. 81, s. 385.
34. Sugiura M., Hirata H.: Effect of trialkylmethylammonium chlorides on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Chemistry Express*, 1993, t. 8, s. 249.
35. Sugiura M.: Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers. *Sep. Sci. Technol.*, 1990, t. 25. s. 1189.

36. Sugiura M.: Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes. *Sep. Sci. Technol.*, 1992, t. 27, s. 269.
37. Sugiura M., Kikkawa M., Urita S.: Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes. *J. Membr. Sci.*, 1989, t. 42, s. 47.
38. Sugiura M., Hirata H.: Effect of trialkylmethylammonium chlorides on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes. *Chemistry Express*, 1993, t. 8, s. 249.
39. Kopunec R., Ngo Manh T.: Carrier mediated transport of actinides and rare earth elements through liquid and plasticized membranes. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994, t. 183, s. 181.

### Abstract

In the paper polymer inclusion membranes for selective removal of metal ions are presented. This paper gives a short overview of the importance of polymer inclusion membranes (PIMs) in separation and removal of alkali, alkaline-earth, transition and lanthanides metal ions. The properties of PIMs, especially their durability, make them useful in the applicability of analytical chemistry and environmental protection industries.