

АЗАРОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ТИОКАРБАМОИЛЬНЫХ, ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫХ И
ИМИДАЗОЛИМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук
Светлана Юрьевна БРАТСКАЯ
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии ДВО РАН
зав. лабораторией сорбционных процессов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кильдеева Наталия Рустемовна
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Московский государственный университет дизайна и
технологий», заведующая кафедрой физической и
коллоидной химии

доктор химических наук
Кыдралиева Камиля Асылбековна
Институт прикладной биохимии и машиностроения (ОАО
«Биохиммаш»), ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина

Защита состоится «___» октября 2015 г. в «___» часов на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН
Автореферат разослан «___» сентября 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы¹

Хитозан, получаемый из второго по распространенности в природе биополимера хитина, обладает по сравнению с наиболее распространенным полимером – целлюлозой – рядом существенных преимуществ для создания на его основе функциональных материалов: он растворим в кислотах, обладает даже в немодифицированном виде хорошими комплексообразующими свойствами по отношению к ионам многих металлов, значительно легче вступает в химические реакции с получением высокозамещенных производных различного типа, достаточно легко формуется в гранулы, пленки, волокна, полые трубки, капсулы и другие формы.

Хорошие комплексообразующие свойства хитозана определяют неуклонный рост интереса к экспериментальным и теоретическим исследованиям взаимодействия этого полимера и его производных с ионами металлов, а также к разработке простых и экономически целесообразных методов синтеза производных с повышенной сорбционной емкостью и селективностью. Сорбционные свойства ряда производных хитозана ранее рассматривались в литературе, однако, несистематический характер исследований оставляет открытым вопрос о влиянии условий синтеза и используемых сшивающих агентов на структуру и сорбционные свойства получаемых материалов. Весьма ограничены сведения о сорбционных свойствах азот-содержащих гетероциклических производных хитозана, хотя синтетические полимеры, содержащие имидазольные и пиридинные функциональные группы, хорошо известны как высокоэффективные сорбенты для извлечения и концентрирования ионов переходных и благородных металлов.

Исследования в области взаимодействия хитозана с ионами металлов стремительно расширяют области его применения, связанные с использованием его в качестве полимерного лиганда. Если десятилетия назад основной интерес к хитозану

¹ СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ: ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ГСО – государственный стандартный образец ДГЭЭГ – диглицидиловый эфир этиленгликоля; ДГЭДЭГ – диглицидиловый эфир диэтиленгликоля; ИМХ – N-(4(5)-имидазолил)метилхитозан; 2-ПЭХ – N-(2-(2-пиридил)этил)хитозан; 4-ПЭХ – N-(2-(4-пиридил)этил)хитозан; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СЗ – степень замещения; СД – степень деацетилирования; СС – степень сшивки; ТКХ – тиокарбамоилхитозан; Thio – тиомочевина; Э – эпихлоргидрин.

был связан с перспективами его применения для извлечения ионов токсичных и ценных металлов, в настоящее время образование комплексных соединений с ионами металлов рассматривается как важная стадия получения металлических наночастиц, стабилизированных хитозаном и его производными, для применения в оптике и катализе.

В зависимости от области применения требования к полимеру могут существенно меняться, поэтому понимание механизмов взаимодействия хитозана и его производных с ионами металлов является необходимым условием успешного решения проблемы выбора наиболее подходящих производных для получения функциональных материалов различного назначения (высокоселективных сорбентов, эффективных носителей катализаторов или стабилизаторов для синтеза наночастиц металлов). В связи с этим имеют высокую актуальность систематические исследования сорбционных свойств азот- и серу-содержащих производных хитозана.

Цель работы заключалась в исследовании сорбционных свойств тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилированных производных хитозана, полученных методом «синтез в геле»; установлении механизма сорбции ионов благородных металлов производными различной структуры; а также в оценке применимости таких производных для аналитического концентрирования ионов благородных металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **научные задачи**:

- исследование сорбционных свойств тиокарбамоилхитозанов (ТКХ) со степенью замещения от 0.4 до 0.9 по отношению к ионам благородных металлов;
- исследование сорбционных свойств N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ) и N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана (4-ПЭХ) по отношению к ионам переходных и благородных металлов и установление влияния структурной изомерии заместителя на сорбционные характеристики пиридилэтилированных производных хитозана;
- исследование сорбционных свойств N-(4(5)-имидазолил)метилхитозана (ИМХ) по отношению к ионам переходных и благородных металлов и установление влияния сшивающих агентов на сорбционные характеристики полученных материалов;
- установление механизма сорбции ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) тиокарбамоильными, пиридилэтилированными и имидазолилметилированными производными хитозана;

– оценка возможности применения пиридилэтилированных, имидазолилметилованных и тиокарбамоильных производных хитозана для аналитического концентрирования и атомно-абсорбционного определения благородных металлов.

Научная новизна

Впервые проведены систематические исследования сорбции ионов переходных и благородных металлов тиокарбамоильными, пиридилэтилированными и имидазолилметилованными производными хитозана со средней и высокой степенью функционального замещения, полученными методом полимераналогичного превращения «синтез в геле». Установлены корреляции между структурой (типом функционального заместителя и степенью замещения, типом сшивающего агента) и сорбционной емкостью азот-содержащих гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана.

Впервые установлено, что в процессе сорбции ионов Au(III) и Pt(IV) хитозаном и его пиридилэтилированными и имидазолилметилованными производными происходит частичное или полное восстановление ионов металлов до Au(0) и Pt(II), что заметно снижает эффективность элюирования ионов из фазы сорбента.

Проведены сравнительные исследования эффективности применения хитозана, его тиокарбамоильных, пиридилэтилированных и имидазолилметилованных производных для концентрирования ионов благородных металлов перед атомно-абсорбционным определением. Показано, что наиболее эффективно групповое концентрирование и элюирование ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) осуществляется с применением N-(4(5)-имидазолил)метилхитозана и N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана.

На защиту выносятся:

– результаты исследования сорбционных свойств тиокарбамоилхитозана, N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ), N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана (4-ПЭХ), N-(4(5)-имидазолил)метилхитозана (ИМХ) по отношению к ионам переходных и благородных металлов и корреляции между типом функционального заместителя и сорбционной емкостью исследованных производных;

– механизмы сорбции ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) тиокарбамоильными, пиридилэтилированными и имидазолилметилованными производными хитозана;

– обоснование выбора производных хитозана для атомно-абсорбционного

определения золота, палладия и платины с предварительным концентрированием и элюированием анализируемых компонентов.

Практическая значимость

Исследованы сорбционные свойства ряда новых пиридилэтилированных, имидазолилметилированных и тиокарбамоильных производных хитозана, полученных методом «синтез в геле», отличающимся большей простотой и эффективностью по сравнению с известными способами химической модификации хитозана. Установленные корреляции между структурой функционального заместителя, степенью замещения и сорбционной емкостью производных хитозана позволяют проводить обоснованный выбор производных для извлечения из растворов ионов благородных и переходных металлов, а также для использования в качестве носителей катализаторов – металлических наночастиц.

Показано, что N-(4(5)-имидазолил)метилхитозан, сшитый диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля, обеспечивает эффективное концентрирование ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) из растворов с высоким фоновым содержанием ионов Fe(III) и солей щелочных металлов. Предел обнаружения методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии при коэффициенте концентрирования 50 составил 0.0026 мкг/мл для золота, 0.0015 мкг/мл для палладия, 0.0196 мкг/мл для платины.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях».

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, элементного анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС); хорошей воспроизводимостью результатов; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и государственных стандартных образцов для контроля содержания металлов.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на

6-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2014 г.), XII международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (Пермь, 2014 г.), EUCNIS (Порто, Португалия, 2013 г.), XI Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (Мурманск, 2012 г.), IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012 г.), 5-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011 г.), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.), 10th International Conference of the European Chitin Society (Санкт-Петербург, 2011 г.), V научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011 г.), X Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана» (Нижний Новгород, 2010 г.), III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010 г.), XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010 г.).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ из них 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, и глава в коллективной монографии.

Личный вклад автора² заключался в анализе литературных данных по теме исследования, получении и обработке основной части экспериментальных данных, участии в обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций и докладов на конференциях, в том числе международных.

Связь работы с научными программами

Работа проводилась при поддержке РФФИ, проект № 14-13-00136, грантов интеграционной программы УрО РАН и ДВО РАН (проекты №№ 12-П-УО-04-008 и 09-П-УО-04-003).

² В работе использованы производные хитозана, синтезированные авторским методом «синтез в геле» и предоставленные для исследования к.х.н. Пестовым А.В. (ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН). Квантово-химические расчеты проведены н.с. Войтом А. В. и м.н.с. Портнягиным А.С. (ИХ ДВО РАН).

Структура работы

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 158 наименований. Работа изложена на 129 страницах, содержит 25 рисунков, 11 схем и 18 таблиц.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 «Литературный обзор. Азот- и серу-содержащие производные хитозана: синтез и свойства» представлен литературный обзор, в котором рассмотрены основные типы известных азот- и серу-содержащих производных хитозана, современные подходы к синтезу таких производных, обсуждены их сорбционные свойства по отношению к ионам различных металлов; а также обобщены сведения об использовании хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов металлов.

В Главе 2 «Экспериментальная часть» приведены характеристики использованных реагентов и ГСО, кратко описаны условия синтеза производных хитозана и сорбционных материалов на их основе, представлены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C и данные элементного анализа, на основании которых определена структура и степень замещения производных. В качестве прекурсора для получения производных использовали хитозан, произведенный ООО «Сонат» (степень дезацетилирования (СД) – 0.84, молекулярная масса – 250 кДа, зольность – 0.19%). В данной главе также приведены способы приготовления растворов, методики проведения сорбционных экспериментов, описаны использованные физико-химические методы исследований.

В Главе 3 «Сорбционные свойства пиридилэтилированных, имидазолметилированных и тиокарбамоильных производных хитозана, полученных методом «синтез в геле»» изложены результаты исследования сорбционных свойств тиокарбамоильных производных хитозана (ТКХ) со степенью замещения (СЗ) 0.4, 0.7, 0.9 и азот-содержащих гетероциклических производных (N-2-(2-пиридил)этилхитозан (2-ПЭХ) с СЗ 0.4, 0.7, 0.8; N-2-(4-пиридил)этилхитозан (4-ПЭХ) с СЗ 0.8; N-(4(5)-имидазол)метилхитозан (ИМХ) с СЗ 0.23, полученных методом «синтез в геле». Структуры производных приведены на Схеме 1.

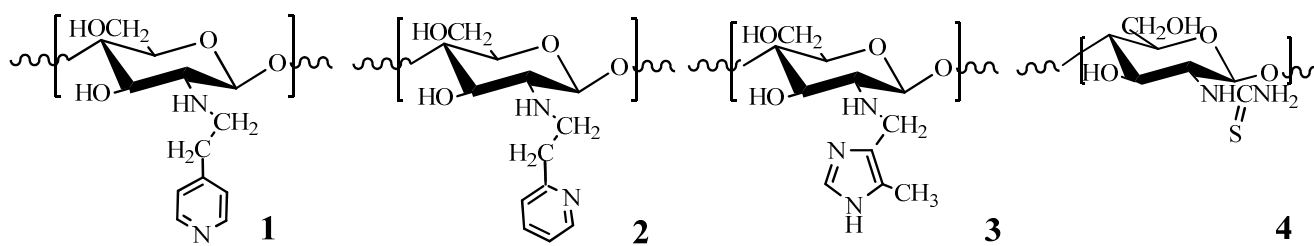


Схема 1 Структуры фрагментов производных: 4-ПЭХ (1), 2-ПЭХ (2), ИМХ (3) и ТКХ (4)

Одной из основных задач химической модификации является повышение сорбционной емкости полимеров-прекурсоров. Введение в структуру хитозана функциональных фрагментов, содержащих атомы азота и серы, выступающих в роли дополнительных электронодонорных и координационных центров, можно рассматривать как эффективный инструмент повышения сродства хитозана к ионам благородных и переходных металлов.

Полученные данные подтвердили, что введение пиридилэтильных, имидазолилметильных и тиокарбамоильных функциональных групп приводит к заметному увеличению сорбционной емкости хитозана по ионам Au(III), Pd(II) и Pt(IV) при сорбции из 0.1M растворов HCl (Рисунок 1). При этом сорбционная емкость тиокарбамоильных (ТКХ) и гетероциклических (2-ПЭХ) производных хитозана по ионам благородных металлов увеличивается с увеличением СЗ и достигает для 2-ПЭХ с СЗ 0.8 и ТКХ с СЗ 0.9 значений, превышающих сорбционную емкость хитозана в 2-5 раз и 1.5-4 соответственно, изменяясь в ряду Au(III)>Pd(II)>Pt(IV) (Рисунок 1). Сравнение сорбционной емкости рассматриваемых производных с имеющимися в литературе данными показало, что максимальная сорбционная емкость высокозамещенных ТКХ и

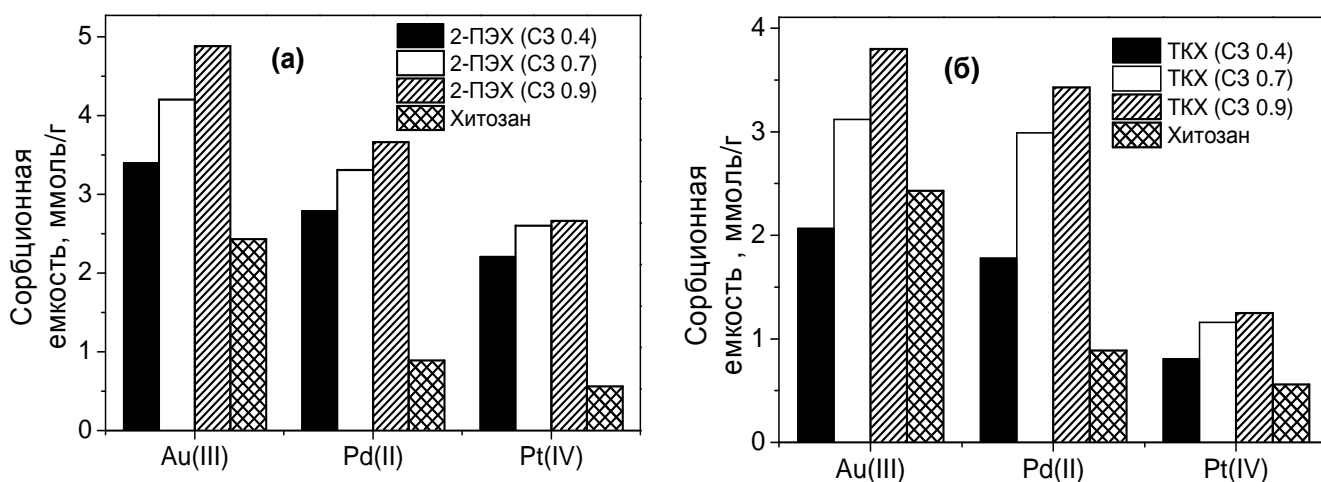


Рисунок 1 – Влияние степени замещения (СЗ) на сорбционную емкость: а – 2-ПЭХ, б – ТКХ, в 0.1M HCl

2-ПЭХ по ионам всех исследованных благородных металлов выше или сопоставима с емкостью лучших известных азот- и серу-содержащих полимерных сорбентов, включая производные хитозана^{3,4}.

Вместе с тем, сорбционная емкость материала зависит не только от природы

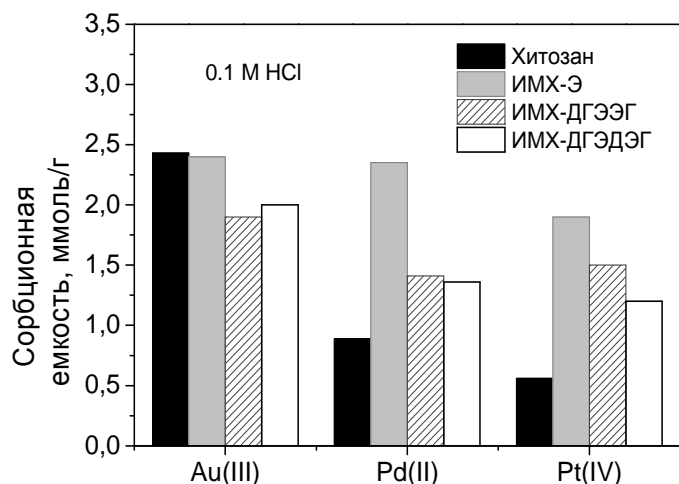


Рисунок 2 – Влияние типа сшивающего агента на сорбционные свойства ИМХ

функционального заместителя и СЗ, но и от структуры полимерной матрицы. Влияние природы сшивающего агента и жесткости формирующейся матрицы на сорбционные свойства производных хитозана было рассмотрено на примере имидазолилметилированных производных хитозана с СЗ, равной 0.23.

Установлено, что сорбционная емкость по ионам благородных металлов при сорбции из 0.1М раствора HCl

заметно отличается в ряду ИМХ, полученных сшивкой эпихлоргидрином (ИМХ-Э), диглицидиловыми эфирами этиленгликоля (ИМХ-ДГЭЭГ) и диэтиленгликоля (ИМХ-ДГЭДЭГ) (Рисунок 2). Наибольшая величина сорбционной емкости по ионам Au(III), Pd(II) и Pt(IV) отмечается для ИМХ, сшитого эпихлоргидрином (ИМХ-Э). Именно этот материал имеет наименее жесткую структуру и характеризуется наибольшей степенью набухания, которая в 0.1М растворе HCl составляет 250%, тогда как для производных, полученных сшивкой диглицидиловым эфиром этиленгликоля (ИМХ-ДГЭЭГ) и диэтиленгликоля (ИМХ-ДГЭДЭГ) – 167% и 148% соответственно.

Важным фактором, определяющим эффективность сорбционного взаимодействия, является также структурная изомерия заместителя. Влияние этого параметра было рассмотрено на примере пиридилэтилированных производных хитозана 2-ПЭХ и 4-ПЭХ с одинаковой СЗ, равной 0.8. Основным отличием двух региоизомеров 2-ПЭХ и 4-ПЭХ является возможность образования в случае 2-ПЭХ хелатных (Структура 1, Схема 2) или квазихелатных (Структура 2, Схема 2) циклов с ионом металла с участием

³ Хитозан и его производные как полимерные лиганды/ Пестов А.В., Азарова Ю.А., Братская С.Ю. // Хитозан. – М: Центр “Биоинженерия” РАН, 2013. – Р. 222–270.

⁴ Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // Sep. Purif. Technol. 2004. Vol. 38. P. 43–74.

замещенной аминогруппы хитозана и атома азота пиридиньного кольца. Кроме того, сравнение степени сшивки (СС) производных показало, что 4-ПЭХ (СС 0.28) более реакционноспособен при взаимодействии со сшивающим агентом (эпихлоргидрином) по сравнению с его региоизомером 2-ПЭХ (СС 0.16), вероятно, вследствие меньших пространственных затруднений для нуклеофильной атаки в заместителе 4-ПЭХ. В результате более высокой степени сшивки, набухаемость 4-ПЭХ в 0.1М растворе HCl оказалась значительно ниже (150%) по сравнению с набухаемостью 2-ПЭХ (400%).

Из представленных на Рисунке 3 данных видно, что сорбционная емкость 2-ПЭХ по ионам благородных металлов от 1.5 до 2.5 раз выше по сравнению с емкостью 4-ПЭХ.

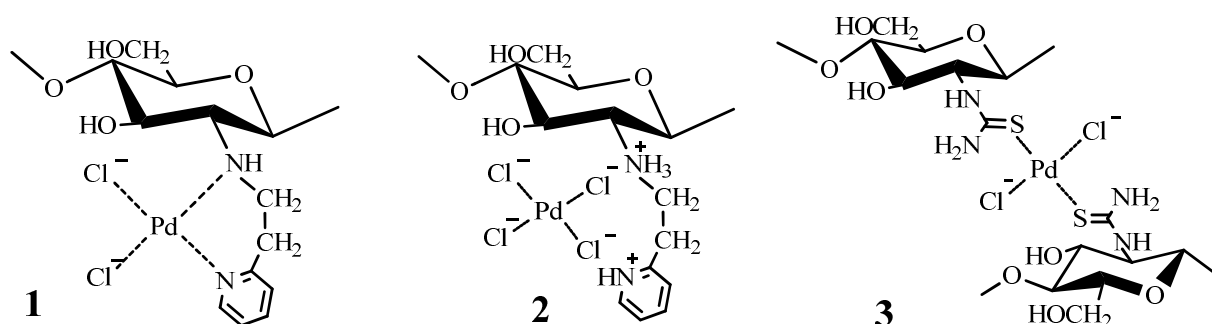


Схема 2 – Возможные структуры хелатов (1,3) и квазихелатов (2) ионов Pd(II) с 2-ПЭХ (1, 2) и ТКХ (3)

Изменения констант сорбции (K_L) производных, рассчитанных из уравнения Ленгмюра (1), подтверждают, что введение 2-пиридилэтильных групп приводит к значительному повышению устойчивости комплексов с ионами Pd(II) и Pt(IV) (Таблица 1). Таким образом, более высокая сорбционная емкость региоизомера 2-ПЭХ является результатом его способности образовывать шестичленные хелатные циклы с ионами металлов и низкой степени сшивки по сравнению с 4-ПЭХ.

$$A = Q_{\max} \frac{K_L \cdot [C]}{1 + K_L \cdot [C]}, \quad (1)$$

где A – количество сорбированного иона металла (ммоль/г), C – равновесная концентрация иона металла в растворе (ммоль/л), K_L – константа Ленгмюра, л/ммоль, Q_{\max} – максимальная сорбционная емкость, ммоль/г.

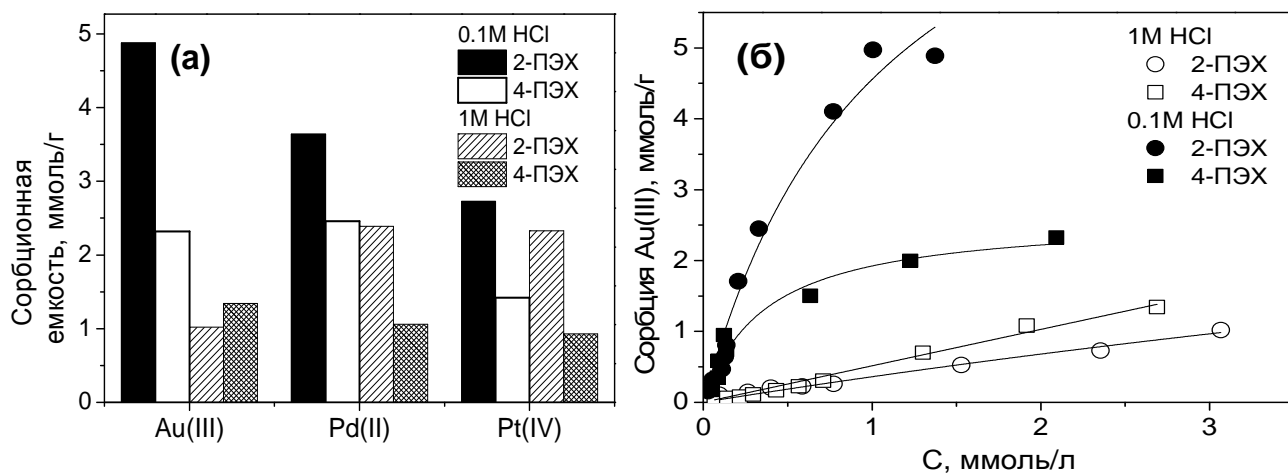


Рисунок 3 – Влияние концентрации HCl на сорбцию ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ; а – сорбционная емкость 2-ПЭХ и 4-ПЭХ; б – изотермы сорбции ионов Au(III) на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ из 0.1M и 1M растворов HCl

Таблица 1 – Параметры уравнения Ленгмюра для изотерм сорбции ионов благородных металлов на хитозане и его производных (обозначения параметров приведены в соответствии с уравнением (1))

	Хитозан			2-ПЭХ						4-ПЭХ		
	С3 0			С3 0.4			С3 0.8			С3 0.8		
	Au	Pd	Pt	Au	Pd	Pt	Au	Pd	Pt	Au	Pd	Pt
K_L	3.11	3.52	2.31	3.10	3.71	2.33	3.33	5.42	3.44	2.75	3.21	4.92
Q_{max}	2.00	0.89	0.55	3.27	2.79	2.00	4.98	3.65	2.7	2.62	2.68	1.61
r	0.92	0.98	0.93	0.94	0.98	0.94	0.94	0.98	0.86	0.96	0.98	0.90

Не менее важной характеристикой материалов, чем сорбционная емкость, является селективность сорбции в присутствии конкурирующих ионов. При реализации ионообменного механизма сорбции, рассматриваемого в качестве основного в современной литературе⁴ для хитозана и его азот-содержащих производных, конкурирующими ионами при сорбции благородных металлов в форме хлорокомплексов являются хлорид-ионы. Как для пиридилэтилированных, так и для имидазолметилированных производных хитозана было установлено, что увеличение концентрации HCl приводит не только к снижению сорбционной емкости, но и к переходу от изотерм высокого сродства к изотермам низкого сродства (Рисунки 3 и 4).

При этом снижение сорбционной емкости было заметно меньше в случае жестко сшитых матриц – ИМХ-ДГЭДЭГ и 4-ПЭХ.

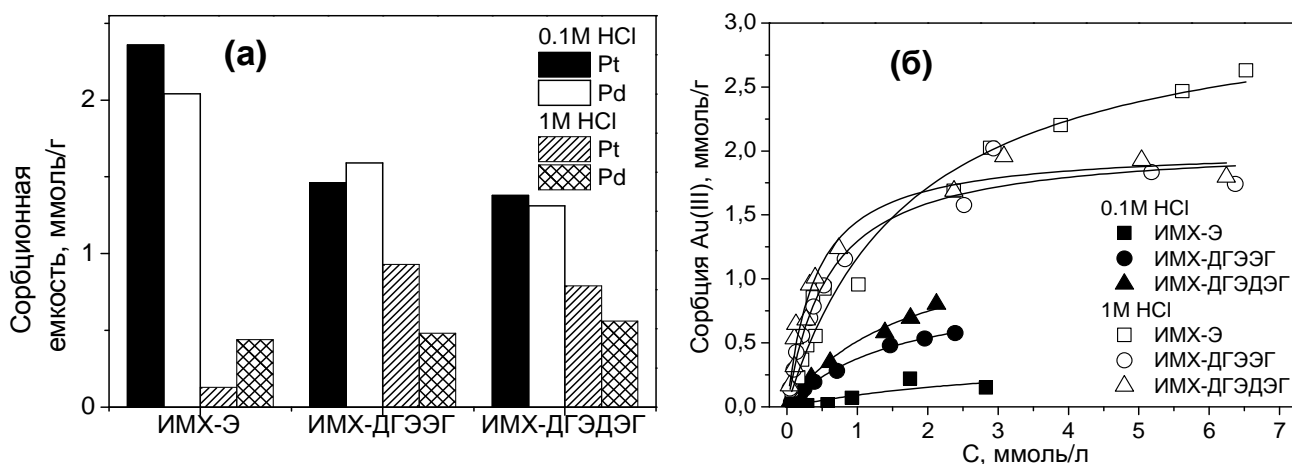


Рисунок 4 – Влияние концентрации HCl на сорбционные свойства ИМХ: а - сорбционная емкость производных по ионам Pd(II) и Pt(IV); б - изотермы сорбции ионов Au(III) из 0.1M и 1M растворов HCl

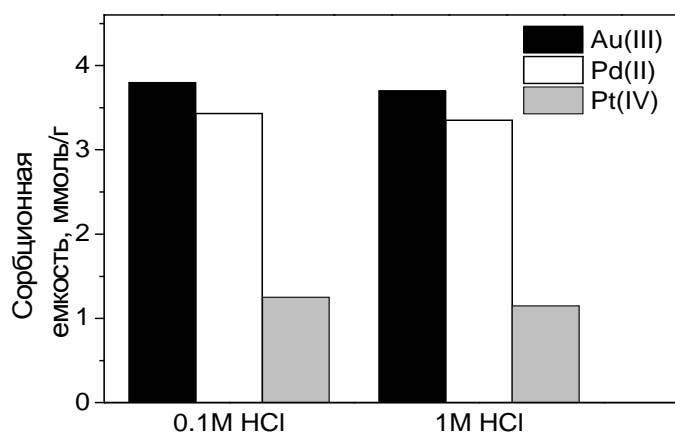


Рисунок 5 – Влияние концентрации HCl на сорбционную емкость ТКХ (C3 0.9) по ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II)

В отличие от азот-содержащих гетероциклических производных, тиокарбамоилхитозаны, для которых ионообменный механизм сорбции не является основным, а сорбция ионов благородных металлов происходит преимущественно за счет образования хелатов, демонстрируют высокую селективность в 1M растворах HCl (Рисунок 5).

Введение пиридилэтильных и имидазолилметильных заместителей в макромолекулу хитозана привело также к значительному повышению сорбционной емкости хитозана по ионам переходных металлов (Рисунок 6). В данном случае координация катионов металлов возможна с участием, как функциональных групп заместителей, так и amino-и гидроксильных групп хитозана. Вероятные структуры некоторых комплексов представлены на Схеме 3. В среднем сорбционная емкость 2-ПЭХ и ИМХ-Э по ионам Cu(II) и Ni(II) увеличивается по сравнению с емкостью немодифицированного хитозана в 3-5 раз.

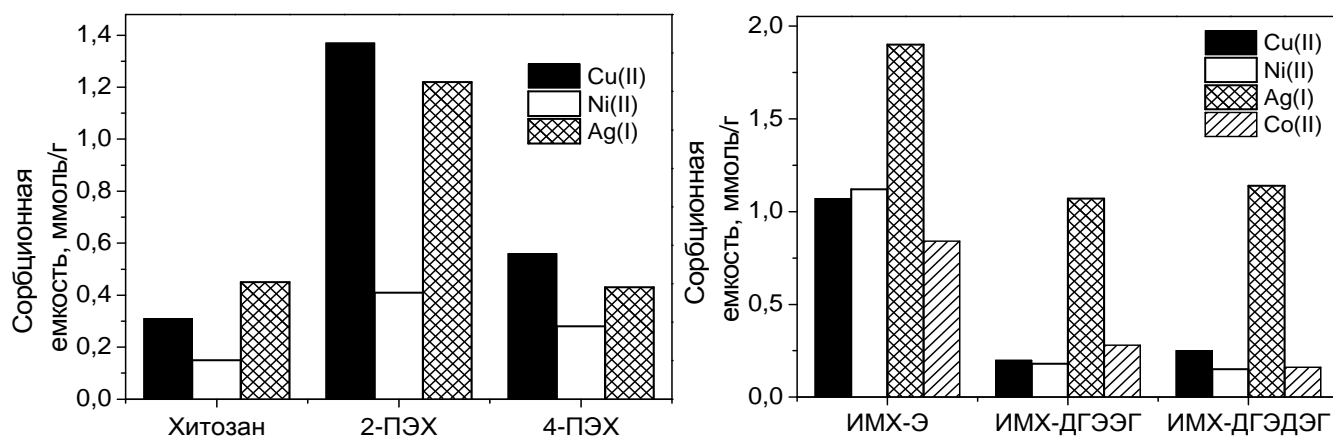


Рисунок 6 – Сорбционная емкость азот-содержащих производных по ионам переходных металлов (1M NH₄NO₃, pH 5.3)

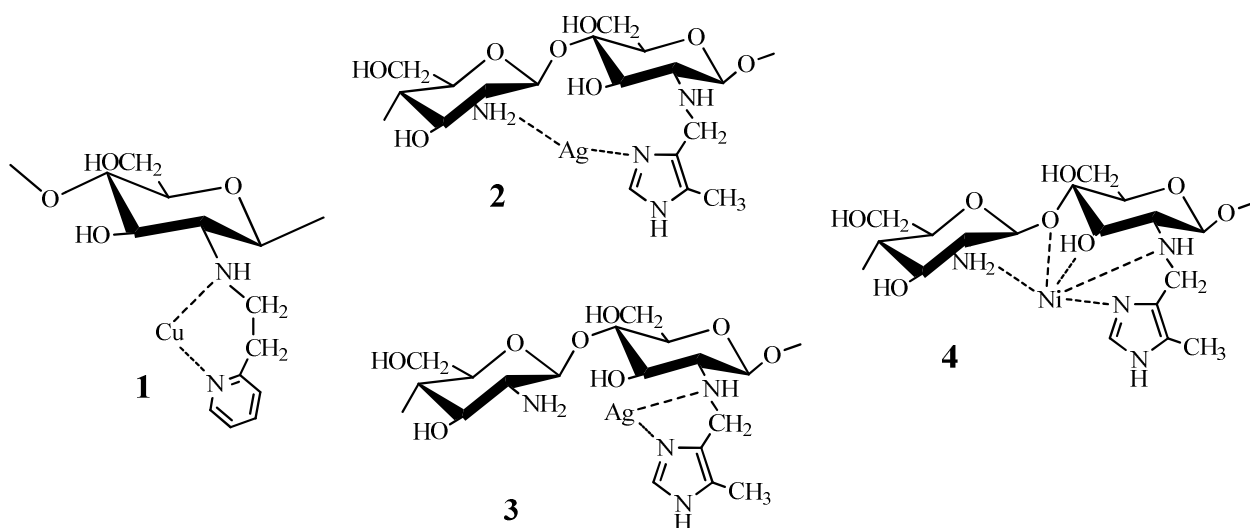


Схема 3 – Вероятные структуры комплексов 2-ПЭХ с Cu(II) - (1) и ИМХ с Ag(I) - (2, 3) и Ni(II) - (4)

Важным фактором для обеспечения селективности извлечения отдельных ионов является увеличение сорбционной емкости хитозана и его гетероциклических производных по катионам переходных металлов с ростом pH, то есть с уменьшением степени протонирования атомов азота в аминных, пиридинных и имидазольных группах. При pH менее 2, в области эффективной сорбции ионов благородных металлов, сорбционная емкость всех производных по отношению к ионам переходных металлов невелика (Рисунок 7). Таким образом, при pH < 2 возможно селективное извлечение ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) даже при значительном фоновом содержании ионов Fe(III) и других переходных металлов. Коэффициенты селективности $K_{s, Au/Fe}$ при извлечении ионов Au(III) из растворов с содержанием 0.01 мг/л на фоне содержаний Fe(III) – 300

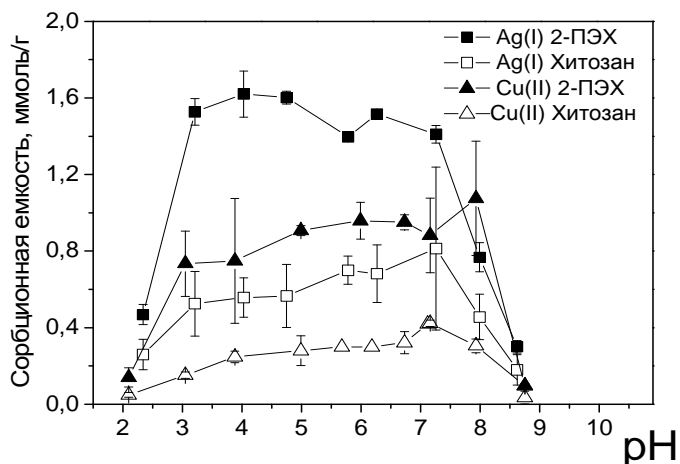


Рисунок 7 – Влияние рН на сорбционную емкость хитозана и его азот-содержащих производных по ионам переходных металлов

тиокарбамоильных производных хитозана к ионам благородных металлов убывает в ряду Au(III)>Pd(II)>Pt(IV). При этом ряды изменения сорбционной емкости производных выглядят следующим образом:

Au(III): 2-ПЭХ>ТКХ>Хитозан≥ИМХ-Э≥4-ПЭХ

Pd(II): 2-ПЭХ>ТКХ>4-ПЭХ≥ИМХ-Э>Хитозан

Pt(IV): 2-ПЭХ>ИМХ-Э>4-ПЭХ≥ТКХ>Хитозан

Видно, что сродство к ионам Pt(IV) и Pd(II) для всех исследованных

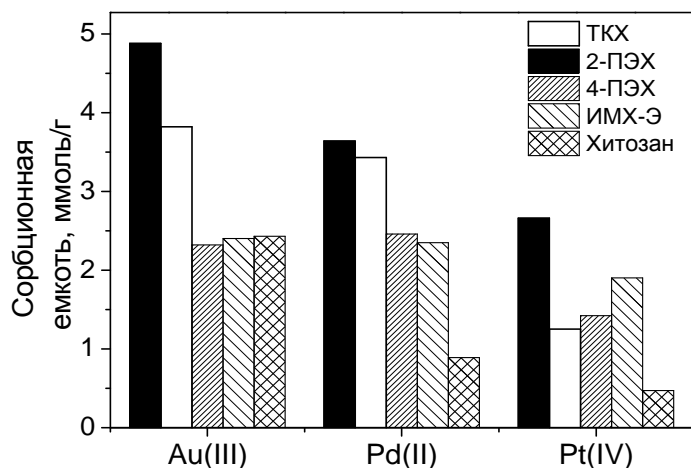


Рисунок 8 – Сорбционная емкость хитозана и его азот- и серу-содержащих производных по ионам благородных металлов

мг/г и Na(I) – 100 мг/л составили в зависимости от природы заместителя в хитозане от 13218 до 521050, подтверждая для всех производных высокую селективность извлечения золота в присутствии ионов щелочных и переходных металлов.

Обобщая полученные данные, можно сделать следующие выводы. Во-первых, сродство всех азот-содержащих гетероциклических и

тиокарбамоильных производных по сравнению с хитозаном увеличивается с увеличением содержания электронодонорных центров в полимере. При этом аномально высокая сорбционная емкость хитозана по отношению к ионам Au(III) искажает ряд аффинности производных, установленный для ионов Pt(IV) и Pd(II) (Рисунок 8).

В Главе 4 «Роль редокс реакций в механизмах сорбции и элюирования ионов благородных металлов на гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана» рассматриваются причины, приводящие к тому, что введение одних и тех же

функциональных заместителей по разному влияет на изменение сорбционных свойств производных по отношению к ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II).

Изменение последовательности в рядах средства производных к ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II) предполагает возможность реализации различных механизмов при сорбции этих ионов. Как правило, в случае ионообменного механизма сорбции сорбированные ионы достаточно легко вытесняются растворами с высокой концентрацией конкурирующих ионов. Однако, из представленных на Рисунке 9а данных видно, что эффективность элюирования золота 5М раствором HCl не превышает 50% для всех гетероциклических производных, а в случае хитозана и ТКХ составляет менее 1%. При этом эффективность элюирования палладия значительно выше и составляет от 60 до 85% для хитозана и всех исследованных производных за исключением ТКХ.

На основании этих данных можно говорить, что вклад ионного обмена в механизм сорбции ионов Pd(II) на азот-содержащих производных значительно выше, чем для ионов Au(III) и Pt(IV). При использовании для элюирования смеси 0.1М HCl/1М Thio эффективность элюирования ионов всех благородных металлов была значительно выше, но и в этих условиях эффективность элюирования золота из хитозана составила около 40% (Рисунок 9б). Наиболее вероятной причиной этого является частичное или полное восстановление ионов Au(III) до элементных форм в фазе сорбента.

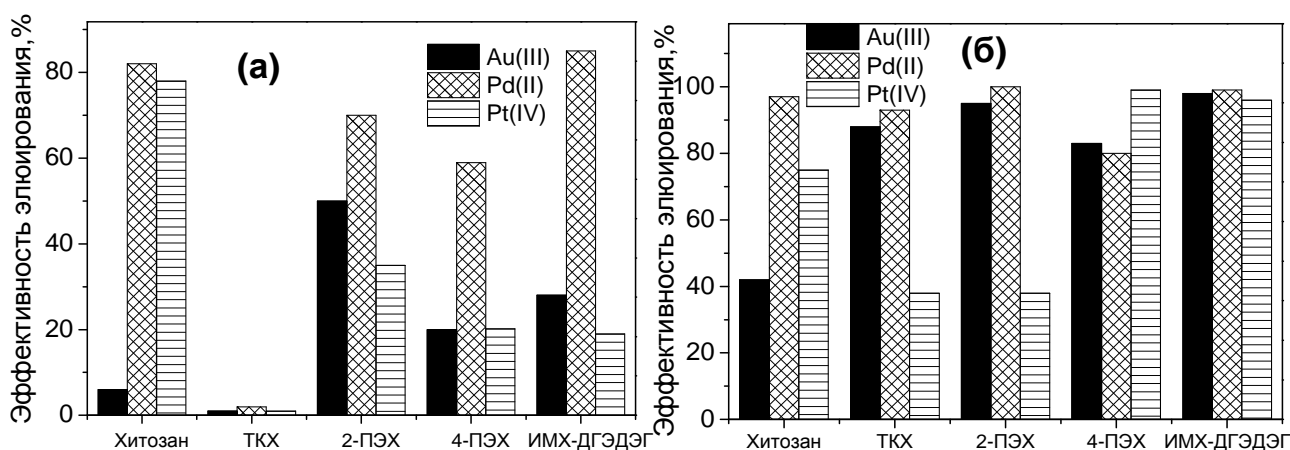


Рисунок 9 – Эффективность элюирования благородных металлов растворами HCl (а) и 0.1М HCl/1М Thio (б) из фазы сорбентов после предварительного концентрирования из 0.1М HCl

С помощью метода РФЭС были определены степени окисления золота, платины и

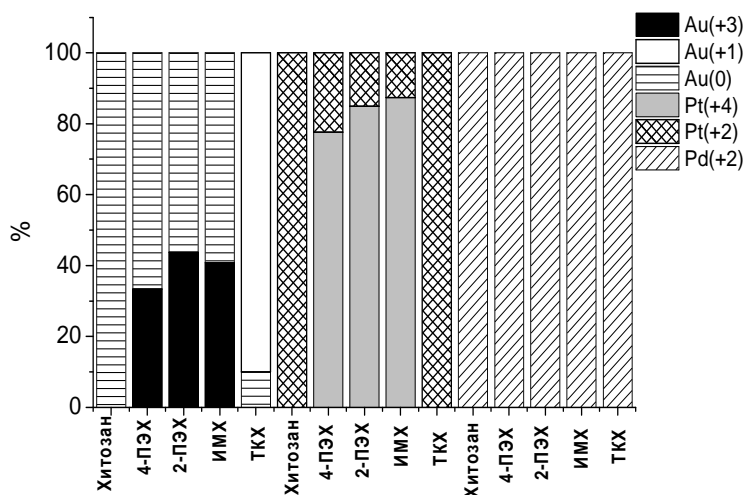


Рисунок 10 – Относительное содержание благородных металлов в различных степенях окисления в фазе сорбентов

палладия в фазе сорбентов после предварительного концентрирования из 0.1М HCl. Было установлено, что сорбция ионов Au(III) и Pt(IV), в отличие от ионов Pd(II), проходит с изменением степени окисления металла. Доля восстановленных форм Au(0) и Pt(II) в фазе хитозана составила 100% (Рисунок 10). Вероятно, что именно восстановление Au(III) в процессе

сорбции на хитозане является основным фактором, приводящим к инверсии ряда сродства производных и аномально высокой сорбционной емкости хитозана по ионам Au(III). При этом эффективность элюирования золота после концентрирования на производных хитозана, в которых доля восстановленного элементного золота была заметно ниже, составляет более 80% (Рисунок 9б). Низкая эффективность элюирования также отмечалась на всех производных, кроме хитозана, для ионов платины. Вероятно, значительный вклад здесь вносит формирование устойчивых хелатных соединений всеми типами производных с ионами Pt(II)/Pt(IV).

Совместное рассмотрение данных по эффективности элюирования и степени окисления металлов после сорбции позволяет сделать вывод, что ионный обмен является лишь одним из возможных механизмов сорбции ионов благородных металлов на хитозане и его азот-содержащих гетероциклических производных. Значительный вклад в сорбцию ионов Pt(IV) и Pd(II) вносит хелатирование с участием атомов азота гетероциклов, а в сорбцию ионов золота – восстановление Au(III) до элементного золота.

В Главе 5 «Аналитическое концентрирование ионов благородных металлов на хитозане и его производных для определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)» рассмотрена возможность применения производных хитозана для аналитического концентрирования ионов благородных металлов. Как было показано в Главах 3-4, природа функционального заместителя в хитозане значительно влияет не

только на сорбционную емкость и селективность сорбции в присутствии конкурирующих ионов, но и на возможность последующего элюирования определяемых компонентов из фазы сорбента без его разрушения.

Возможность количественного извлечения ионов благородных металлов на

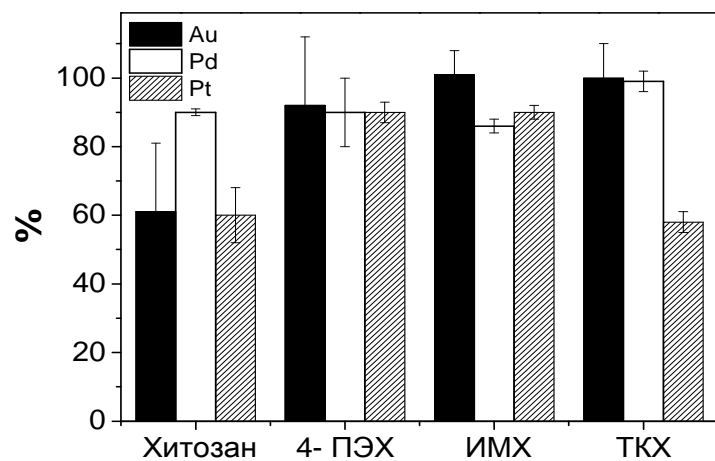


Рисунок 11 – Степень извлечения благородных металлов на мини колонке в динамическом режиме

хитозане и его производных в динамическом режиме исследовали из растворов с содержанием Au(III), Pd(II) и Pt(IV) в 10 раз ниже порога определения методом ААС в присутствии мешающих определению ионов железа и натрия (Таблица 2): Au(III) – 0.01 мг/л; Pd(II) – 0.01 мг/л; Pt(IV) – 0.1 мг/л; Fe(III) – 300 мг/л; Na(I) – 100 мг/л в 0.1М растворе HCl.

Таблица 2 – Пределы обнаружения^a ионов благородных металлов методом атомной абсорбционной спектроскопии с и без концентрирования

Элемент	Предел обнаружения без концентрирования, мг/л (n=5)		Предел обнаружения с 50-кратным концентрированием (n=5) ^b	
	в растворе 0.1М HCl	в растворе Fe(III) 300 мг/л, Na(I) 100 мг/л, 0.1М HCl	мг/л	мкг
Au	0.088	0.13	0.0026	0.26
Pt	0.75	0.75	0.015	1.5
Pd	0.097	0.097	0.00194	0.20

^a – Рассчитаны по уравнению (2), S_0 – определяли для холостой пробы; ^b – концентрирование проводилось из 100 мл раствора

Результаты анализа содержания металлов в элюатах показали (Рисунок 11), что содержание палладия, найденное с помощью ААС после концентрирования/элюирования на всех исследованных сорбентах, сопоставимо с эталонным значением. Достоверное определение золота возможно с концентрированием на всех исследованных сорбентах, кроме хитозана, что очевидно, связано с низкой эффективностью элюирования металла из фазы сорбента, так как исследование кинетики сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентного раствора с более высокими содержаниями ионов благородных металлов показало, что степень извлечения золота хитозаном составляет более 80%. Вследствие недостаточно высокой

эффективности элюирования (менее 80%) достоверное количественное определение платины также не обеспечивается при концентрировании на хитозане и ТКХ. Таким образом, для группового извлечения и элюирования ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II) наиболее подходящими сорбентами являются ИМХ-ДГЭДЭГ и 4-ПЭХ, несмотря на их относительно низкую сорбционную емкость.

При коэффициенте концентрирования, равном 50, предел обнаружения (C_{\min}), рассчитанный в соответствии с формулой (2):

$$C_{\min}=3S_0/S \quad (2)$$

где S - коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона калибровочной кривой), S_0 - стандартное отклонение фонового сигнала, для золота, платины и палладия методом ААС составляет 2.6, 15 и 1.96 мкг/л соответственно (Таблица 2).

Проверка правильности метода определения золота методом ААС с предварительным концентрированием на ИМХ-ДГЭДЭГ была проведена на стандартном образце руды после разложения пробы⁵. При аттестованном значении содержания золота в руде $12.8 \cdot 10^{-4} \pm 0.5 \cdot 10^{-4} \%$, установлено содержание $10.6 \cdot 10^{-4} \pm 0.4 \cdot 10^{-4} \%$. Согласно контрольной процедуре: $K_k = |X - C| \leq X_{\text{cp}} \cdot \Delta \cdot 0.01$, где X – установленное содержание, C – аттестованное значение, Δ – погрешность методики, полученный результат удовлетворяет условиям норматива (Таблица 3).

Таблица 3 – Результаты измерения содержания золота в руде с применением норматива контроля

Объект контроля	Определяемый показатель	Аттестованное значение, С, %	Результат анализа, X, %	Результат контрольной процедуры K_k , %	Норматив контроля, $X_{\text{cp}} \cdot \Delta \cdot 0.01$, %	Заключение
Руда Au-Ag РЗС-6 ГСО 5806-91	Золото	$12.8 \cdot 10^{-4}$	$10.6 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	Удов.

Таким образом, сорбент ИМХ-ДГЭДЭГ может быть использован для концентрирования золота из растворов выщелачивания руд для определения содержания методом ААС. Важно отметить, что ни эффективность извлечения ионов Au(III) на ИМХ-ДГЭДЭГ, ни эффективность последующего элюирования не изменяются течение 4 циклов сорбции/регенерации материала.

⁵ Пат. 2306546 Российская Федерация, МПК30 G 01 N 1/28, G 01 N 31/100. Способ определения примесей в кремнейсодержащих материалах / Н.М. Лапташ, Л.Н. Куриленко; Владивосток. – № 2006103432/04; заявл. 06.02.2006; опубл. 20.09.2007, Бюл. №26.-9с.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования сорбции ионов переходных и благородных металлов тиокарбамоилхитозаном (ТКХ), N-(2-(2-пиридил)этил)хитозаном (2-ПЭХ), N-(2-(4-пиридил)этил)хитозаном (4-ПЭХ), N-(4(5)-имидазолил)метилхитозаном (ИМХ) со средней и высокой степенью функционального замещения. Установлено, что сорбционная емкость производных изменяется в рядах: 2-ПЭХ>ТКХ>Хитозан \geq ИМХ \geq 4-ПЭХ (для Au(III)); 2-ПЭХ >ТКХ>4-ПЭХ \geq ИМХ>Хитозан (для Pd(II)); 2-ПЭХ>ИМХ> 4-ПЭХ \geq ТКХ >Хитозан (для Pt(IV)).

2. Показано, что введение этилпиридинных, тиокарбамоильных и имидазолилметильных группировок значительно повышает сорбционную емкость хитозана по ионам благородных металлов в соответствии с рядом Au(III)>Pd(II)>Pt(IV) при сорбции из 0.1М растворов HCl. Сорбционная емкость тиокарбамоильных производных со степенью замещения 0.4-0.9 по ионам Au(III), Pd(II) и Pt(IV) практически не зависит от концентрации HCl в диапазоне концентраций 0.1-1М, тогда как сорбционная емкость азот-содержащих гетероциклических производных резко снижается с ростом концентрации Cl⁻ ионов в растворе.

3. На примере ИМХ впервые показано, что использование диглицидиловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля в качестве сшивающих агентов обеспечивает формирование жестких матриц с более высокой селективностью в растворах с содержанием HCl до 1 моль/л.

4. Установлено, что при равной степени замещения изомерных производных ПЭХ хелатообразующий изомер 2-ПЭХ имеет сорбционную емкость по ионам Cu²⁺ и Ag⁺ и в 2.5 и 3 раза выше, чем 4-ПЭХ. При этом введение 4-этилпиридинных фрагментов не приводит к изменению сорбционной емкости хитозана по ионам Ag⁺, что связано с отсутствием эффективного координационного взаимодействия между ионом Ag⁺ и атомом азота 4-этилпиридинного кольца.

5. Впервые с применением метода РФЭС установлено, что в отличие от ионов Pd(II), сорбирующихся на хитозане и всех исследованных производных без изменения степени окисления в результате ионного-обмена и хелатирования, в процессе сорбции ионов Au(III) и Pt(IV) происходит восстановление металлов до Au(0) и Pt(II), при этом соотношение форм Au(0)/Au(III) и Pt(II)/Pt(IV) зависит от типа заместителя в хитозане.

Показано, что низкая эффективность элюирования золота из хитозана связана с образованием элементарного золота.

6. Впервые проведены сравнительные исследования эффективности применения хитозана, его тиокарбамоильных и азот-содержащих гетероциклических производных для концентрирования ионов благородных металлов перед атомно-абсорбционным определением. Показано, что наиболее эффективно групповое концентрирование и элюирование ионов Au(III), Pd(II) и Pt(IV) из растворов с высоким фоновым содержанием ионов Fe(III) осуществляется с использованием 4-ПЭХ и ИМХ. При коэффициенте концентрирования 50 предел обнаружения ионов Au(III), Pd(II) и Pt(IV) методом атомно-абсорбционной спектроскопии составил 2.6, 15 и 1.96 мкг/л, соответственно.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Пестов А.В., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Азарова Ю.А., Братская С.Ю. Получение сорбента ионов металлов на основе N-(5-метил-4-имидазолил)хитозана со средней степенью замещения // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, № 1. С. 87-93.
2. Bratskaya S.Yu. , Azarova Yu.A. , Portnyagin A.S., Mechaev A.V., Voit A.V., Pestov A.V. Synthesis and properties of isomeric pyridyl-containing chitosan derivatives // International Journal of Biological Macromolecules. 2013. Т.62.С. 426–432.
3. Пестов А.В., Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Ятлук Ю.Г. Имидазолсодержащее производное хитозана: новый метод синтеза и характеристика сорбционных свойств // Известия АН. Серия химическая. 2012. № 10. С.1943–1948.
4. Bratskaya S.Yu., Azarova Yu.A., Matochkina E.G., Kodess M.I., Yatluk Yu.G., Pestov A.V. N-(2-(2-pyridyl)ethyl)chitosan: Synthesis, characterization and sorption properties // Carbohydrate Polymers. 2012. V.87. P. 869-875.
5. Bratskaya S.Yu., Ustinov A.Yu., Azarova Yu.A., Pestov A.V. Thiocarbamoyl chitozan: Synthesis, characterization and sorption of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) // Carbohydrate Polymers. 2011. V.85. P. 854-861.
6. Пестов А.В., Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Кодесс М.И., Ятлук Ю.Г. N-2- (2-пиридил) этилхитозан: синтез в геле и сорбционные свойства // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, №4. С. 678-683.

Глава в монографии

Хитозан и его производные как полимерные лиганды / Пестов А.В., Азарова Ю.А., Братская С.Ю. // Хитозан. – М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013. – С. 222-270.

Публикации в сборниках и материалах конференций

1. Братская С.Ю., Пестов А.В., Азарова Ю.А., Устинов А.Ю., Ятлук Ю. Сорбционные свойства гетероциклических и серусодержащих производных хитозана по отношению к ионам благородных металлов // Материалы Десятой Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». Нижний Новгород. 2010. С.78-81.
2. Братская С.Ю., Пестов А.В., Азарова Ю.А., Устинов А.Ю., Ятлук Ю. Гетероциклические производные хитозана в сорбции ионов металлов // III

- Международный симпозиум по сорбции и экстракции. Владивосток. 2010г. С.128-131.
3. Братская С.Ю., Пестов А.В., Азарова Ю.А., Устинов А.Ю., Ятлук Ю. Гетероциклические и серусодержащие сорбенты на основе хитозана для селективного извлечения ионов золота, платины и палладия // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск. 2010 г. С 182-185.
 4. Пестов А.В., Братская С. Ю., Азарова Ю. А. Функционализированные производные хитозана для селективного извлечения благородных металлов // Сборник тезисов докладов V научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты. 2011г. С 6-10.
 5. Pestov A. V., Bratskaya S. Yu., Azarova Yu.A., Avramenko V.A., Yatluk Yu.G. Sorption properties of heterocyclic chitosan derivatives // Proceedings of 10th International Conference of the European Chitin Society (Advances in Chitin Science), St. Petersburg. 2011. V.XI. P. 390-395.
 6. Братская С.Ю., Пестов А.В., Азарова Ю.А., Авраменко В.А., Ятлук Ю.Г. Серусодержащие и N- гетероциклические хитозаны: сорбционные свойства и применения для аналитического концентрирования // Сборник научных трудов 5-ого Международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток. 2011г. С. 211-212.
 7. Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Гетероциклические производные хитозана: синтез, структура и сорбционные свойства // Сборник тезисов докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Т.4. С. 394.
 8. Братская С.Ю., Пестов А.В., Азарова Ю.А. Сорбционное концентрирование ионов благородных металлов с использованием производных хитозана // Материалы IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Красноярск. 2012г. С. 199.
 9. Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Портнягин А.С., Войт А.В., Пестов А.В. Влияние азот- и серусодержащих заместителей на сорбционные свойства хитозана //

- Материалы XI Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». Мурманск. 2012., С. 153-157.
10. Bratskaya S.Yu., Azarova Yu.A., Mechaev A.V., Portnyagin A.S., Voit A.V., Yatluk Yu.G., Pestov A.V. Isomeric pyridyl-containing chitosan derivatives: synthesis in gel and sorption properties // Proceedings of EUCHIS. Porto, Portugal. 2013.
 11. Братская С. Ю., Азарова Ю.А., Устинов А.Ю., Назиров А. Е., Пестов А. В. Применение хитозана и его азотсодержащих производных для аналитического концентрирования ионов благородных металлов // Материалы XII международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». Пермь. 2014 г. С. 67-71.
 12. Азарова Ю.А., Пестов А.В., Устинов А.Ю., Назиров А.Е., Братская С.Ю. Определение низких содержаний благородных металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием на хитозане и его производных // Сборник научных труда. 6-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование» Владивосток. 2014. С.77-78.