

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук**

На правах рукописи

АЗАРОВА ЮЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА

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

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Братская С.Ю.

Владивосток 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. АЗОТ- И СЕРУ-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИТОЗАНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.....	13
1.1 Введение.....	13
1.2 Производные хитозана с азот-содержащими функциональными группами	15
1.2.1 Синтез азот-содержащих производных хитозана.....	15
1.2.2 Сорбционные свойства азот-содержащих производных хитозана..	17
1.3 Производные хитозана с серу-содержащими функциональными группами	21
1.3.1 Синтез серу-содержащих производных хитозана	21
1.3.2 Сорбционные свойства серу-содержащих производных хитозана .	23
1.4 Применение хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов металлов.....	29
1.4.1 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов нативного хитозана и композитов на его основе.....	30
1.4.2 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов азот-содержащих производных хитозана.....	33
1.4.3 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов кислород-содержащих производных хитозана	39
1.4.4 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов серу-содержащих производных хитозана	44
1.5 Заключение	44
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Хитозан и производные хитозана.....	46
2.1.1 Нативный хитозан.....	46

2.1.2	Пиридилэтилированные производные хитозана	46
2.1.3	Имидазолилметильные производные хитозана	49
2.1.4	Тиокарбамоильные производные хитозана.....	52
2.2	Материалы и реагенты.....	54
2.3	Методы исследования.....	55
2.3.1	ЯМР спектроскопия.....	55
2.3.2	Элементный анализ.....	55
2.3.3	ИК-Фурье спектроскопия.....	56
2.3.4	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	56
2.3.5	Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	56
2.3.6	Сорбция ионов металлов на хитозане и его производных	57
2.3.7	Элюирование ионов металлов после сорбции на хитозане и его производных	58
2.3.8	Аналитическое концентрирование ионов благородных металлов на хитозане и его производных	59
ГЛАВА 3 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫХ, ИМИДАЗОЛИЛМЕТИЛИРОВАННЫХ И ТИОКАРБАМОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ «СИНТЕЗ В ГЕЛЕ»		61
3.1	Сорбционные свойства пиридилэтилированных производных хитозана.....	61
3.1.1	Влияние степени замещения на сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ).....	61
3.1.2	Влияние изомерии заместителя на сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ) и N-(2-(4-пиридил)этил)хитозана (4-ПЭХ)	66

3.1.2.1 Особенности сорбции ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ.....	68
3.1.2.2 Особенности сорбции ионов переходных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ.....	70
3.2 Сорбционные свойства имидазолилметильных производных хитозана.....	76
3.2.1 Сорбция ионов благородных металлов на N-(4(5)-имидазолил)метилхитозане (ИМХ)	76
3.2.2 Сорбция ионов переходных металлов на имидазолилметильных производных хитозана.....	80
3.3 Сорбционные свойства тиокарбамоильных производных хитозана (ТКХ) .	82
ГЛАВА 4 РОЛЬ РЕДОКС РЕАКЦИЙ В МЕХАНИЗМАХ СОРБЦИИ И ЭЛЮИРОВАНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И ТИОКАРБАМОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА	90
4.1 Изменение степени окисления благородных металлов в результате сорбции на хитозане и его производных	90
4.2 Эффективность элюирования ионов благородных металлов после сорбции на хитозане и его производных	94
ГЛАВА 5 АНАЛИТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ХИТОЗАНЕ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ААС).....	98
5.1 Селективность извлечения ионов благородных металлов на хитозане и его производных	98
5.2 Пределы обнаружения ионов благородных металлов методом ААС без предварительного концентрирования и после концентрирования на производных хитозана	100

ВЫВОДЫ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ	123

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС – Атомно-абсорбционная спектроскопия

ДГЭЭГ – Диглицидиловый эфир этиленгликоля

ДГЭДЭГ – Диглицидиловый эфир диэтиленгликоля

ИМХ – N-(4(5)-Имидазолил)метилхитозан

ИСП-АЭС – Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС – Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

НАА – Нейтронно-активационный анализ

ПЭИ – Полиэтиленимин

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 дезацетилирования

СС – Степень сшивки

ТКХ – Тиокарбамоилхитозан

ЭТА – Электротермическая атомизация

Э – Эпихлоргидрин

ГСО – Государственный стандартный образец

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 пиридилные 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 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 серусодержащих 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 имидазолилметиленовыми производными хитозана;

– оценка возможности применения пиридилэтилированных, имидазолилметиленовых 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 имидазолилметиленовыми 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 имидазолилметиленовыми 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 имидазолилметиленовых 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)-имидазоллил)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 имидазоллилметиленовыми 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, имидазоллилметиленовых 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)-имидазоллил)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 (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 автора 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 РФФ, проект № 14-13-00136, грантов интеграционной программы УрО РАН и ДВО РАН (проекты №№ 12-П-УО-04-008 и 09-П-УО-04-003).

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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. АЗОТ- И СЕРУ-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИТОЗАНА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

1.1 Введение

Различные аспекты взаимодействия хитозана с ионами металлов освещены в достаточно большом количестве литературных обзоров [1–4]. Не вызывает сомнения, что хитозан является одним из самых эффективных природных полимерных лигандов, связывающих широкий спектр ионов металлов, за исключением щелочных и щелочно-земельных металлов [3]. Анализ литературных данных, часть из которых отражена в Таблице 1.1, показывает, что сорбционная емкость хитозана сильно варьируется в зависимости от условий сорбции, формы и физико-химических характеристик хитозана, а также способа сшивки хитозана [5].

С целью повышения сродства нативного полимера к ионам определенных металлов, изменения рядов селективности, рН интервала эффективной сорбции широко используются химическая модификация с введением новых функциональных групп и темплатирование, позволяющее создать в полимерной матрице полости определенного размера, максимально соответствующие размеру извлекаемых ионов [6]. В последние годы интерес к хитозану и его производным, проявляющим высокое сродство к ионам благородных металлов, связан также с их применением в качестве полимерных стабилизаторов при синтезе наночастиц [7–9].

К сожалению, представленные в литературе данные о сорбции ионов металлов часто носят описательный характер вследствие ограниченного количества рассматриваемых производных и недостаточного внимания к влиянию условий синтеза на структуру получаемых производных. Цель данного обзора – показать, какие стратегии модифицирования хитозана приводят к получению производных с наиболее ярко выраженной групповой селективностью и высокой сорбционной емкостью, и каким образом полученные производные могут применяться для решения задач аналитического разделения и концентрирования.

Таблица 1.1 – Сорбционные свойства нативного хитозана

Тип хитозана	Молекулярная масса хитозана, Да	Степень ацетилирования	Металл	Условия сорбции	Сорбционная емкость, ммоль/г	Ссылка
Хитозан	Нет данных	0.47	Cu(II)	pH=6	0.81	[10]
Хитозан, сшитый диглицидиловым эфиром этиленгликоля	500000	0.44	Cu(II)	pH=6	0.72	[5]
Хитозан	500000	0.44	Cu(II)	pH=6	0.53	[5]
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином	Высоко-молекулярный	Нет данных	Cu(II)	pH=3-5	1.26	[11]
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином	Нет данных	0.25	Cu(II)	pH=6	0.56	[12]
Хитозан, сшитый гексаметилен-диизоцианатом	Нет данных	0.12	Cu(II)	pH=7	2.96	[13]
Хитозан, сшитый глутаровым альдегидом	410000	0.13	Ni(II)	pH=3.5-5.5	1.3	[14]
Полые микросферы хитозана, сшитого формальдегидом	750000	0.45	Ag(I)	pH=7.6	0.31	[15]
Хитозан	Нет данных	0.14	Pb(II)	pH=7	0.18	[16]
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином	Нет данных	0.25	Pb(II)	pH=7	0.16	[12]
Хитозан	Нет данных	0.14	Hg(II)	pH=8	0.0342	[16]
Хитозан	Нет данных	0.40	Hg(II)	pH=4	0.546	[17]
Хитозан, O-сшитый эпихлоргидрином	Нет данных	0.1	Co(II)	pH=5	0.172	[18]
Хитозан, сшитый эпихлоргидрином	Нет данных	0.25	Zn(II)	pH=7	0.15	[12]
Хитозан, сшитый глутаровым альдегидом	125000	0.13	Pd(II)	pH=2	2.44	[19]
Хитозан, сшитый глутаровым альдегидом	125000	0.13	Au(III)	pH=1.6	2.9	[20]
Хитозан, сшитый глутаровым альдегидом	125000	0.13	Pt(IV)	pH=2	1.58	[21]

1.2 Производные хитозана с азот-содержащими функциональными группами

1.2.1 Синтез азот-содержащих производных хитозана

Функционализирование хитозана азот-содержащими группами проводится введением остатка алифатического амина, ароматического амина или гетероциклического фрагмента. С этой целью используют доступные реакции присоединения и замещения уже сформированной азот-содержащей функциональной группы.

Строго формальное аминоалкилирование проводят либо стандартным методом нуклеофильного замещения, либо подвесным модифицированием с использованием линкеров. При реализации первого подхода путем обработки хитозана 2-хлорэтилдиметиламином [22] или глицидилтриметиламмоний хлоридом [23], N-(3-хлор-2-гидрокси)пропилхитозана метиламином [24] получены O-(2-диметиламино)этилхитин (**11N**), N-(3-триметиламмоний-2-гидрокси)пропилхитозан (**2N**) и N-(3-метиламино-2-гидрокси)пропилхитозан (**3N**) со степенью замещения 1.85, 0.6 и 0.2 соответственно (Схема 1.1).

Вторым методом проводят функционализирование хитозана полиэтиленимином (ПЭИ) с использованием глутарового альдегида (**8N**) [25] или эпихлоргидрина (**5N**) [26], которые одновременно являются сшивающими и линкер-образующими агентами, этилендиамином (**1N**) [27, 28] и трис(2-аминоэтил)амином (**4N**) [29] посредством гидроксипропильного линкера (Схема 1.1). В некоторых случаях осуществляют модифицирование хитозана, уже предварительно сшитого диглицидиловым эфиром этиленгликоля [26, 28, 29] или эпихлоргидрином [23]. Функционализирование хитозана и его конъюгата с ПЭИ алифатическими аминокислотами проводят с использованием реакций ацилирования, формируя в качестве терминальных групп либо аминогруппы (**12N**) [30–32], либо карбоксильные группы (**6N**, **7N**) [33, 34]. В случае первого типа производных исследователи использовали методологию получения привитых амидо-аминных олигомеров (**9N**, **10N**) [31, 32] (Схема 1.1).

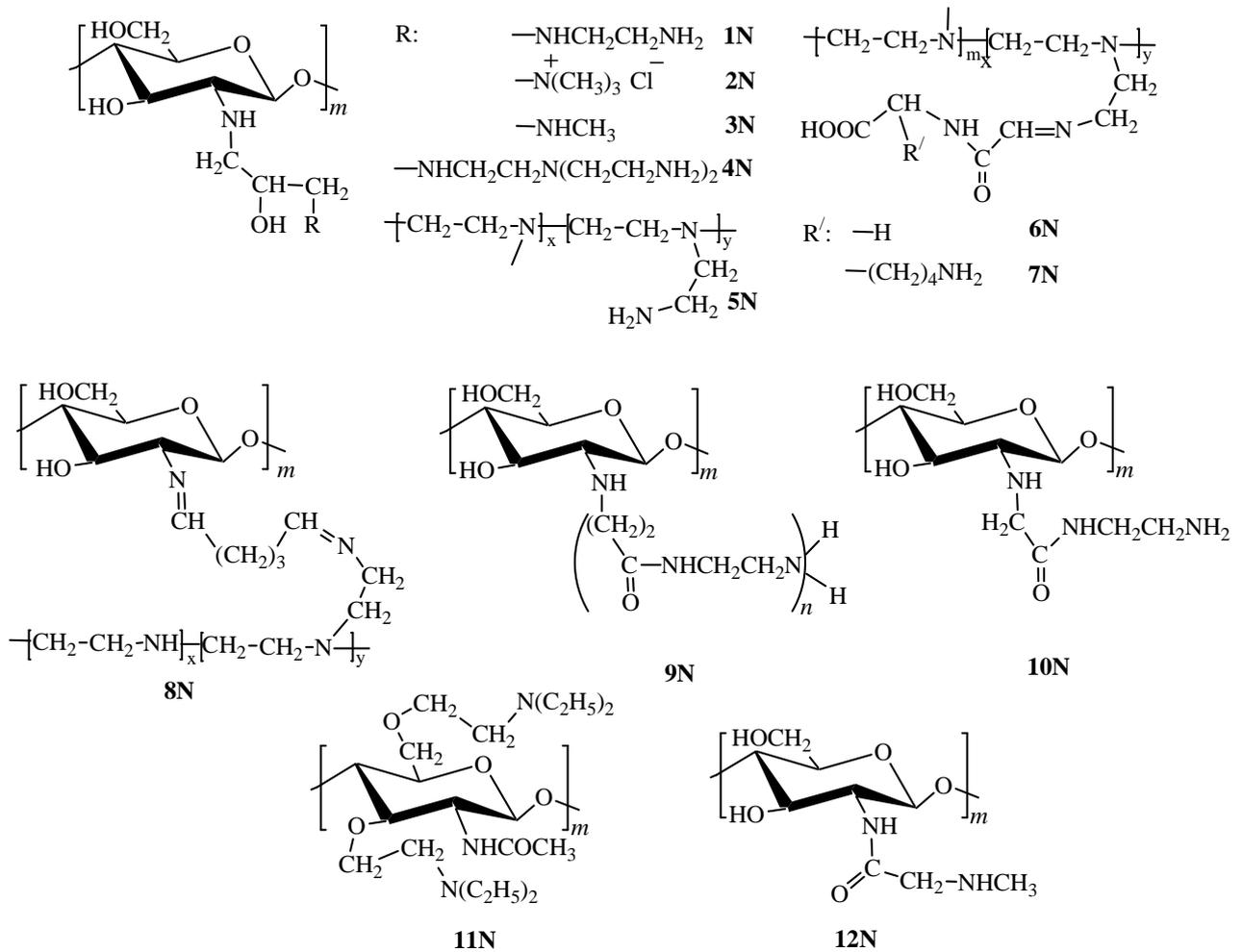


Схема 1.1 – Структуры аминоклифатических производных хитозана

Получение производных хитозана, имеющих азот-содержащий гетероциклический фрагмент, в литературе известно с 90-х годов XX века. Так, для введения в молекулу хитозана пиридинового кольца используют один из наиболее распространенных методов функционализации хитозана – восстановительное алкилирование. При этом получают либо основание Шиффа из 2- или 4-пиридинкарбальдегида [35–38], либо, используя последующую обработку боргидридными восстановителями, N-(2-пиридил)метилхитозан или N-(4-пиридил)метилхитозан [37, 39–41]. Другим азот-содержащим гетероциклическим фрагментом, с помощью которого модифицируют хитозан, является имидазол. С этой целью используют реакцию замещения путем обработки хитозана хлорметильным производным [42], либо реакцию

восстановительного алкилирования с использованием 4-имидазолкарбальдегида [43].

В качестве неароматического гетероциклического фрагмента, вводимого в молекулу хитозана, используют азакраун-эфиры различного строения [44–50].

1.2.2 Сорбционные свойства азот-содержащих производных хитозана

Введение в структуру хитозана фрагментов алифатических и ароматических аминов является одним из наиболее простых и эффективных способов увеличения в цепи полимера количества электронодонорных атомов азота, которые в зависимости от условий могут выступать в качестве сорбционных центров как для катионов, так и для анионов металлов. Как видно из Таблицы 1.2, наиболее яркое усиление сорбционных свойств производных данного типа по сравнению с немодифицированным хитозаном отмечается по отношению к ионам Hg(II) [26, 27, 31, 32] и анионным комплексам благородных металлов [25]. Для ряда производных отмечается заметное увеличение сорбционной емкости и по ионам других металлов.

Исследование сорбции ионов Hg(II) высокопористым сшитым хитозаном, модифицированным фрагментами ПЭИ с молекулярной массой от 300 до 10 000 Да и соотношением первичных, вторичных и третичных аминогрупп 1:2:1, показало [26], что модификация приводит к увеличению как сорбционной емкости, так и константы сорбции, подтверждая таким образом более высокое сродство производного **5N** (Схема 1.1) к ионам Hg(II). В результате исследования сорбции 27 ионов на полученном производном **5N** был установлен следующий ряд селективности: Hg(II) > UO₂(II) > Cd(II) > Zn(II) > Cu(II) > Ni(II), находящийся в достаточно хорошем соответствии с устойчивостью аммиачных комплексов данных металлов в растворе [26].

Несмотря на близость электронодонорных свойств функциональных групп нативного хитозана и его аминированных производных, стерические эффекты и отличия в структуре заместителей могут значительно влиять на селективность извлечения ионов металлов. Так, в работе [28] для этилендиамин-производных

хитозана (**1N**, Схема1.1) установили более высокое сродство к ионам Ag(I) по сравнению с ионами Cu(II) в интервале pH 1-8, что связали с возможностью образования стабильного пятичленного хелатного кольца при этом емкость немодифицированного хитозана по ионам Ag(I) заметно ниже, чем по ионам Cu(II) – Таблица 1.1. На полученном производном **1N** было возможно также количественное извлечение ионов Sn(II) при pH 4–9, Bi(III) при pH 3–9 и Th(IV) при pH 6–9 [28].

Структурная изомерия оказывает значительное влияние на сорбционные свойства производных. Так, резкое снижение сорбционной емкости N-(4-этиламинобензоил)хитозана по сравнению с N-(3,5-ди(этиламино)бензоил)-хитозаном, установленное в работе [51], авторы связали с низкой эффективностью координирования ионов Cu(II) аминогруппой заместителя в пара-положении. Аминоарилрование позволяет повысить селективность хитозана в отношении ионов As(V), Se(IV) и Se(VI) [52]. Введение остатка антралиновой кислоты обеспечивает возможность концентрирования ряда переходных металлов и лантаноидов для последующего атомно-абсорбционного определения [53]. Одни из самых высоких значений сорбционной емкости по отношению к ионам Cu(II), Co(II) и Ni(II), представленных в литературе для рассматриваемых производных, относятся к хитозану с блочно привитыми фрагментами поли(N'-2-амино-4,5-пентаметилентиофен-3-оил)акрилгидразида, структура которого позволяет предполагать возможность образования хелатных соединений различного состава с участием аминных и гидразидных групп [54].

Введение в структуру хитозана азот-содержащих гетероциклических фрагментов – пиридил- и имидазолсодержащих заместителей, способных к формированию устойчивых пяти- и шестичленных хелатных циклов, также является популярным методом повышения сорбционной емкости и селективности нативного полимера. Так, значительное повышение сорбционной емкости N-(2-пиридилметил)хитозана по отношению к ионам Cu(II) связали с образованием пятичленного хелатного цикла [40, 55], невозможность образования которого в

случае N-(4-пиридил)-производного привела к снижению сорбционной емкости почти в 3 раза [56].

Так же как и в случае аминированных производных хитозана, введение пиридилных фрагментов значительно повышает сорбционную емкость хитозана по отношению к анионным комплексам благородных металлов [39], что связано, в первую очередь, с увеличением количества протонируемых в кислой среде атомов азота в макромолекуле, и соответственно, количества анионообменных центров. Сорбционная емкость для всех производных изменяется в ряду $\text{Au(III)} > \text{Pd(II)} > \text{Pt(IV)}$, что типично для азот-содержащих полимерных сорбентов. При этом важно отметить, что сорбционная емкость в значительной степени зависит не только от степени замещения, но и от структуры получаемого в процессе сшивки материала. С высокой степенью сшивки могут быть связаны и низкие значения сорбционной емкости конъюгатов ПЭИ-хитозана с аминокислотами **6N** и **7N** (Схема 1.1) [33, 34].

Значительно увеличить селективность хитозана позволяет ковалентное присоединение азакраун-эфиров [44–50]. При этом относительно других производных емкость сорбентов данного типа достаточно низка. Причинами этого могут являться высокая степень сшивки [44] и значительное повышение гидрофобности, обуславливающие меньшую степень набухания сорбентов. Изменение химического строения азакраун-эфира практически не сказывается на сорбционной емкости, но при низкой ее величине в зависимости от строения заместителя достигается высокая селективность сорбции различных ионов – Cu(II) [44], Hg(II) [45], Ag(I) [46–50], Pd(II) [49, 50].

Таблица 1.2 – Сорбционные свойства азот-содержащих производных хитозана (нумерация производных согласно Схеме 1.1)

Производное хитозана	Степень ацетилирования	Степень замещения ($N_{\text{общ}}$, ммоль/г)	Сорбируемый металл	Условия сорбции	Сорбционная емкость, ммоль/г	Ссылка
Этилендиамин-хитозан (1N)	0.20	1.2	Cu(II)	pH=5	0.70	[28]
N-Метилглициноилхитозан (12N)	0.17	Нет данных	Ni(II)	pH=6	1.00	[30]
Этилендиамин-хитозан (1N)	0.10	(4.56)	Hg(II)	pH=6	2.69	[27]
Полиэтиленмин-хитозан (8N)	0.13	Нет данных	Pd(II)	pH=2	3.9	[25]
Конъюгат ПЭИ-хитозана с глицином (6N)	Нет данных	Нет данных	Pd(II)	pH=2	1.13	[34]
ПЭИ-хитозан (8N)	0.13	Нет данных	Pt(IV)	pH=2	2.0	[25]
Конъюгат ПЭИ-хитозана с L-лизинном (7N)	Нет данных	(4.58)	Pt(IV)	pH=1	0.66	[33]
Конъюгат ПЭИ-хитозана с глицином (6N)	Нет данных	Нет данных	Pt(IV)	pH=2	0.63	[34]
Конъюгат ПЭИ-хитозана с глицином (6N)	Нет данных	Нет данных	Au (III)	pH=2	0.86	[34]
Сополимер N-винилбензимидазола с дивинилбензолом (ПОЛИОРГС XI)	Нет данных	Нет данных	Au (III)	pH=2	4.56	[57]
N-(3-Триметиламмоний-2-гидрокси)-пропилхитозан (2N)	0.05	0.6 (2.13)	Cr(VI)	pH=6	0.61	[23]
N-(3,4-Диаминобензоил)хитозан	0.20	0.5	As(V)	pH=3	1.09	[52]
N-(3,4-Диаминобензоил)хитозан	0.20	0.5	Se(VI)	pH=3	1.11	[52]
N-(3-Нитро-4-аминобензоил)хитозан	Нет данных	Нет данных	Mo(VI)	pH=3-4	3.96	[56]

1.3 Производные хитозана с серу-содержащими функциональными группами

1.3.1 Синтез серу-содержащих производных хитозана

Для получения производных хитозана с функциональными группами, содержащими серу (меркапто- и тиокарбонил-содержащие производные), используют реакции ацилирования, присоединения и замещения. Прямое меркаптирование хитозана проводят реакцией присоединения этиленсульфида [58], реакцией ацилирования тиогликолевой кислотой [24, 59] и формированием аминотиальной функции 1,2-этандитиола с формальдегидом в качестве сшивающего и линкер-формирующего агента [60]. В результате получают N-2-меркаптоэтилхитозан (**1S**) и N,O-меркаптоацетилхитозан (**5S**) со степенями замещения 1.94 и 1.95 соответственно и N-(4-меркапто-2-тиобутил)хитозан (**4S**) (Схема 1.2) с содержанием серы 2.54 ммоль/г, что, предположительно, соответствует степени замещения менее 0.4. Использование стандартного метода получения меркаптанов с помощью тиомочевины также известно в химии хитозана [25]. При этом происходит дополнительное функционализирование гидроксильной группой с образованием N-(2-гидрокси-3-меркапто)пропилхитозана (**2S**) (Схема 1.2) со степенью замещения 0.54. Функционализирование хитозана алкилсульфидной и серосодержащей ароматической системой в литературе также описано [39]. Таким образом были получены N-(3-метилтио)пропилхитозан (**3S**) и N-(2-тиенил)метилхитозан (**6S**) со степенью замещения 0.9 (Схема 1.2).

Для получения тиокарбонил-содержащих производных используют прямое модифицирование хитозана с помощью реакций присоединения сероуглерода [61–63], изоцианатов [64–66], роданидов, тиомочевины и рубановой кислоты [67] и подвесное функционализирование тиомочевинной [19, 68–71] и рубановой кислотой [19, 20] с использованием глутарового альдегида в качестве сшивающего и линкер-формирующего агента. В результате были получены замещенные (**8S–11S**) и незамещенные (**7S, 15S**) N-тиокарбамоилхитозаны со

1.3.2 Сорбционные свойства серу-содержащих производных хитозана

Направленная химическая модификация серу-содержащими функциональными группами широко используется для улучшения сорбционных свойств хитозана по отношению к ионам благородных [19, 20, 25, 68, 72] и некоторых переходных [59, 63, 64, 73] металлов, что обеспечивается как за счет формирования дополнительных координационных центров, так и за счет снижения влияния pH и конкурирующих ионов на сорбционные свойства. К настоящему времени достаточно хорошо исследованы сорбционные свойства хитозанов, модифицированных остатками тиомочевины [19, 67, 70, 71, 74] и рубановой кислоты [19, 20, 67], а также свойства дитиокарбаматных [61, 62] и меркаптопроизводных [24, 25, 66, 72, 75] хитозана.

Сравнительные данные, характеризующие сорбционные свойства серу-содержащих производных по отношению к ионам благородных и переходных металлов, показывают (Таблица 1.3), что в зависимости от типа заместителя, метода синтеза и степени замещения сорбционная емкость материалов меняется в очень широком диапазоне. Введение фрагментов тиомочевины и рубановой кислоты с применением глутарового альдегида в качестве линкера (производные **15S** и **16S** соответственно, Схема 1.2) позволило повысить сорбционную емкость хитозана по Pt(IV) до 1.77 ммоль/г [19] и по Pd(II) до 3.24 ммоль/г [68], несмотря на низкую степень замещения. Результатом ковалентной прививки N-замещенной тиомочевины непосредственно к полимерному скелету без использования линкеров (соединения **8S** и **9S**, Схема 1.2) [64], напротив, стали производные, характеризующиеся крайне низкой сорбционной емкостью по ионам Pd(II) и Au(III) – 0.3 ммоль/г при степени замещения 0.9, по-видимому, из-за высокой неконтролируемой степени сшивки изоцианатом.

Предложенный в работе [67] способ модификации хитозана остатками тиомочевины и рубановой кислоты без использования линкеров позволил получить производные **7S** и **12S** (Схема 1.2) со степенью замещения 0.31 и 0.43 соответственно, со значительно более высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам Pt(IV) и Pd(II), что при невысокой степени модифицирования

обеспечивается слабой сшивкой и большей набухаемостью сорбента. Увеличение до 0.9 степени замещения тиокарбамоильных производных **7S** (Схема 1.2), синтезируемых без использования линкера для прививания функциональной группы, позволило получить материалы с наибольшими значениями сорбционной емкости по отношению к ионам Au(III) и Pd(II). Вместе с тем, сравнительный анализ сорбционных свойств хитозанов, модифицированных с использованием линкера [19, 20, 25, 68] и без него [67, 74], показывает, что подвесное модифицирование тиокарбонил-содержащими соединениями, обеспечивающее большую мобильность прививаемого функционального фрагмента относительно полимерной цепи, позволяет получать материалы с высокой сорбционной емкостью при низких степенях замещения. Синтез высокозамещенных производных с использованием линкеров, видимо, невозможен, поскольку глутаровый альдегид при большом избытке будет активнее сшивать полимер, увеличивая степень сшивки и уменьшая количество аминогрупп, доступных для функционализации.

При сравнении сорбционных свойств хитозанов с различными тиокарбонил-содержащими заместителями отмечают, что производные с рубановой кислотой обладают большей сорбционной емкостью, даже при достаточно низких степенях замещения [19, 67]. На примере сорбции ионов Pd(II) в работе [19] было показано, что константа сорбции, и, следовательно, аффинность, изменяются в ряду производное **16S** > производное **15S** > хитозан (Схема 1.2). Сравнение сорбционных данных для производных хитозана, содержащих остаток тиомочевина [19, 67, 76], показывает, что независимо от способа синтеза сорбционная емкость производных по отношению к ионам Pt(IV) в среднем в 1.5-2 раза ниже, чем по отношению к ионам Pd(II), что связано с особенностями строения и устойчивостью хлорокомплексов данных металлов в растворах [76]. Исследования совместной сорбции ионов Pt(IV) и Pd(II) на хитозане, сшитом глутаровым альдегидом, и производном **15S** (Схема 1.2) показали [25], что данные ионы связываются с одними и теми же сорбционными центрами. Несмотря на то, что сродство как нативного, так и модифицированного хитозана, существенно

выше по отношению к ионам Pd(II), селективность оказалась недостаточной для разделения Pt(IV) и Pd(II) ни в статических, ни в динамических условиях.

Меркаптопроизводные имеют сравнимые с тиокарбонильными производными сорбционные свойства по отношению к ионам Pd(II), но лучше сорбируют ионы Pt(IV) [25], что обеспечивается более высокой электронодонорностью серы в меркаптогруппе, чем в тиокарбонильной (Таблица 1.3). Аналогичный эффект прослеживается и в случае сорбции ионов Ag(I) [71, 75].

Вместе с тем, сорбционные свойства определяются не только природой заместителя и содержанием функциональных групп, но и другими свойствами материала, в частности, степенью кристалличности и пористостью [3, 25], контролирующими доступность сорбционных центров. Так, микросферы меркаптопроизводного хитозана **2S** (Схема 1.2) размером 6-30 мкм с содержанием серы 3.26 ммоль/г (Таблица 1.3) имели значительно более низкую сорбционную емкость – 0.66 ммоль Pt(IV)/г и 1.04 ммоль Pd(II)/г [72], по сравнению с производными, имеющими сопоставимую степень замещения [25].

В работе [64] исследовали сорбенты на основе *N*-метилтиокарбамоилхитозана (**8S**) и *N*-фенилтиокарбамоилхитозана (**9S**) (Схема 1.2). Установлено, что сорбция ионов Cu(II) и Fe(III) зависит от pH и происходит с высвобождением протонов при образовании комплексов, тогда как сорбция ионов Ni(II), Pb(II), Hg(II) и Cd(II) практически не зависит от pH. Таким образом, производное **8S** ведет себя как одноосновная кислота и бидентатный лиганд. Отличия в рядах преимущественной сорбции ионов металлов для производных **8S** и **9S** позволили авторам сделать заключение о влиянии структуры алкильной группы заместителя на селективность производных.

Таблица 1.3 – Сорбционные свойства серу-содержащих производных хитозана (нумерация производных согласно Схеме 1.2)

Производное хитозана	Степень ацетилирования	Содержание S, ммоль/г (степень замещения)	Сорбируемый металл	Условия сорбции	Сорбционная емкость, ммоль/г	Ссылка
Конъюгат хитозана с тиомочевинной (15S)	0.13	0.53 (0.12)	Pd(II)	pH=2	2.54	[19]
Конъюгат хитозана с рубановой кислотой (16S)	0.13	0.81 (0.10)	Pd(II)	pH=2	3.24	[19]
N-(2-Гидрокси-3-меркапто)пропилхитозан (2S)	0.13	2.54 (0.54)	Pd(II)	pH=2	2.5	[25]
N-(2-Тиенил)метилхитозан (6S)	0.05	(0.90)	Pd(II)	pH=2	5.8	[39]
Конъюгат хитозана с тиомочевинной (15S)	0.13	0.84 (0.18)	Pt(IV)	pH=2	1.77	[68]
N-(2-Гидрокси-3-меркаптопропил)хитозан (2S)	0.13	2.54 (0.54)	Pt(IV)	pH=2	2.0	[25]
Конъюгат хитозана с рубановой кислотой (16S)	0.13	0.81 (0.10)	Au(III)	pH=2	3.12	[20]
Наносферы магнетит / N-(2-гидрокси-3-меркапто)пропилхитозан (2S), темплатированный ионами Ag(I)	0.04	Нет данных	Ag(I)	pH=5	4.93	[75]
Конъюгат O-карбоксиметилхитозана с тиомочевинной (17S)	0.04	Нет данных	Ag(I)	pH=4	3.77	[70]

Таблица 1.3 – Сорбционные свойства серу-содержащих производных хитозана (продолжение) (нумерация производных согласно Схеме 1.2)

Производное хитозана	Степень ацетилирования	Содержание S, ммоль/г (степень замещения)	Сорбируемый металл	Условия сорбции	Сорбционная емкость, ммоль/г	Ссылка
N,O-Меркаптоацетилхитозан (5S)	0.05	6.60 (1.95)	Hg(II)	pH=4.5	0.82	[24]
N-(2-Гидрокси-3-меркапто)пропилхитозан (2S)	0.05	2.54 (0.54)	Hg(II)	pH=4.5	2.93	[24]
Конъюгат O-карбоксиметилхитозана с тиомочевинной (17S), темплатированный ионами Pb(II)	0.04	Нет данных	Pb(II)	pH=6	2.02	[69]
N-(2-Гидрокси-3-меркапто)пропилхитозан (2S)	0.05	2.54 (0.54)	Cu(II)	pH=4.5	3.74	[24]
N-2-Меркаптоэтилхитозан (1S)	0.18	6.37 (1.94)	Cu(II)	pH=7	1.53	[58]
Ксантогенат хитозана (18S)	0.26	Нет данных	Cu(II)	pH=5	0.68	[63]
N-2-меркаптоэтилхитозан (1S)	0.18	6.37 (1.94)	Co(II)	pH=7	1.13	[58]
N-2-меркаптоэтилхитозан (1S)	0.18	6.37 (1.94)	Ni(II)	pH=7	1.25	[58]
S-(2-Карбамоилэтил)-дитиокарбамат хитозана (14S)	0.22	2.66 (0.57)	Cd(II)	pH=4	1.14	[61]
N-2-Меркаптоэтилхитозан (1S)	0.18	6.37 (1.94)	Zn(II)	pH=7	0.83	[58]

Проявление селективных свойств по отношению к ионам Pb(II), как к более мягкой кислоте по классификации Пирсона по сравнению с ионами Cu(II) и Cd(II), было отмечено для дитиокарбаматных производных хитозана (**14S**, Схема 1.2) со степенью замещения 0.57 [61]. Для повышения селективности хитозана к ионам Pb(II) в работе [69] был предложен комбинированный подход, заключающийся в предварительном темплатировании ионами Pb(II) O-карбоксиметилхитозана с последующей сшивкой полимерным основанием Шиффа тиомочевина/глутаровый альдегид. В результате был получен материал с сорбционной емкостью по ионам Pb(II) 2.02 ммоль/г, который обеспечивал достаточно высокую селективность извлечения Pb(II) в присутствии ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Ni(II). Аналогичный подход был применен для получения материалов, селективных к ионам Ag(I) [70]. При сорбционной емкости по ионам Ag(I) 3.77 ммоль/г полученный материал обеспечивал селективное извлечение ионов серебра в присутствии ионов Cu(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) и Ca(II). В работе [75] темплатирование ионами Ag(I) производных хитозана **2S** (Схема 1.2) позволило значительно повысить сорбционную емкость по ионам Ag(I) и селективность получаемых на их основе магнитных нанокомпозитов в присутствии ионов Cd(II), Zn(II), Pb(II) и Cu(II).

В соответствии с принципом Пирсона введение в структуру хитозана атома серы как мягкого основания значительно улучшает его сорбционные свойства по отношению к ионам Hg(II), проявляющим свойства мягкой кислоты. В работе [74] показано, что модификация хитозана тиокарбамоильными группами (**7S**, Схема 1.2) позволяет существенно расширить pH интервал эффективной сорбции ионов Hg(II) и повысить сорбционную емкость хитозана при pH 2 до 2.3 ммоль/г. При этом авторы предполагают, что сорбция осуществляется за счет координации ионов Hg(II) атомами серы тиокарбамоильных групп с возможным участием аминогруппы, поскольку в литературе нет рентгеноструктурных данных по низкомолекулярным комплексам с участием аминогруппы тиомочевины.

Высокими значениями сорбционной емкости по ионам Hg(II) характеризуются и меркаптопроизводные хитозана [24]. Так, емкость N-(2-

гидрокси-3-меркапто)пропилхитозана (**2S**, Схема 1.2) с содержанием серы 2.5 ммоль/г достигает в интервале рН 2.5-4.5 около 3 ммоль/г, что говорит о возможности координации иона Hg(II) с участием одного атома серы, а не двух, как предполагается в работе [71]. Таким образом, меркаптопроизводные показывают лучшую сорбционную способность по отношению к ионам и благородных, и переходных металлов, что обеспечивается большей донорностью серы в меркаптогруппе, чем в тиокарбонильной. В случае переходных металлов значительное влияние оказывает хелатный эффект, который в большей степени проявляется у производных **1S** и **2S**, чем у – **5S** и **7S** (Схема 1.2), в результате чего сорбция ионов Cu(II) и Hg(II) выше для продуктов модифицирования **1S** и **2S** (Таблица 1.3).

1.4 Применение хитозана и его производных для аналитического концентрирования ионов металлов

Широкое применение хитозана в промышленных масштабах для извлечения токсичных и ценных ионов металлов ограничивается высокой стоимостью хитозана и его производных по сравнению с синтетическими полимерами и ионообменными смолами. Вместе с тем, за счет высокого сродства к ионам многих металлов и селективности, обеспечиваемой введением функциональных фрагментов различной природы, хитозан и его производные могут успешно использоваться для концентрирования ионов металлов из природных вод, геологических и биологических объектов, а также промышленных сточных вод для последующего определения металлов методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [77–79], атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) [80] и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [28, 80]. Предварительное концентрирование позволяет повысить чувствительность определения ряда элементов и устранить или значительно снизить влияние матричного эффекта. Последующий перевод определяемого компонента в раствор может осуществляться либо разложением

сорбента царской водкой, либо десорбцией минеральными кислотами или смесью кислоты и комплексообразователя [78] (Таблица 1.4).

1.4.1 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов нативного хитозана и композитов на его основе

Высокое сродство нативного хитозана к ионам Cu(II) и растворимость хитозана в уксусной кислоте использованы в работе [81] для определения следовых количеств меди в речной, морской, дождевой воде и промышленных сточных водах методом ААС с электротермической атомизацией (ЭТА) в вольфрамовой печи. После сорбции Cu(II) хитозан отделяли от раствора на мембранном фильтре, растворяли в 2 мл раствора 0.1М уксусной кислоты и вводили аликвоту полученного раствора непосредственно в вольфрамовую печь для измерения поглощения. Предел обнаружения меди составил 0.02 мкг/л. Погрешность определения для концентрации 1 мкг/л Cu(II) составила 3.8%, для 0.5 мкг/л – 4.7%.

Аналогичный подход был использован в работе [82] для анализа следовых количеств Cu(II) в природных водах методом ААС с ЭТА. В этом случае ионы Cu(II) сорбировали при $\text{pH}=7$ на гидрофобной мембране, формируемой на границе раздела между водной фазой и нитробензолом, после чего мембрану растворяли в 10М растворе уксусной кислоты. Предел обнаружения для ионов Cu(II) составил 20 мкг/л.

Нативный хитозан использовали также для концентрирования ионов Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Pb(II) и Cd(II) из природных и сточных вод при $\text{pH}=5$ [83]. Определение элементов проводили методом пламенной ААС после элюирования 1М раствором H_2SO_4 .

Мембранный материал на основе комплекса хитозана с Fe(III) был предложен для концентрирования мышьяка из проточной, грунтовой и морской воды для последующего определения методом нейтронно-активационного анализа (НАА) [84]. Несмотря на достаточно низкую степень извлечения ионов As(III) составившую около 35%, общее содержание мышьяка может быть

установлено после мягкого окисления As(III) до As(V), эффективность извлечения которого в концентрационном интервале 5-250 мкг/л при pH 3-9 составляет $91 \pm 2\%$. Столь высокая эффективность комплекса хитозан-Fe(III) в качестве сорбента для ионов As(V) связана с тем, что комплекс выступает одновременно в роли кислоты Льюиса и катионного центра, на котором возможна сорбция арсенат-аниона за счет образования ионной пары. В результате селективность материала сохраняется даже в высокосолёных растворах, в частности, в морской воде, что позволяет не только повысить предел обнаружения за счет концентрирования, но и устранить мешающее влияние солевого фона [84].

Сшитый хитозан с наночастицами FeS применяли для количественного разделения ионных форм Cr(III) и Cr(VI) [85] и селективного концентрирования ионов Cr(III), Cu(II), и Cd(II) в природных водах [86]. Сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам Cr(III), Cu(II), и Cd(II) составила 10.5, 17.8, и 20.3 мг/г соответственно. Установлено, что композит хитозана с частицами FeS селективен к ионам Cr(III), Cu(II) и Cd(II) при pH 7.5, а общее содержание хрома может быть определено после восстановления Cr(VI) до Cr(III) аскорбиновой кислотой [85]. Количественное элюирование ионов Cr(III), Cu(II) и Cd(II) осуществляется 0.5M раствором HCl с эффективностью более 90%. При этом, определение возможно в присутствии 5 г/л Na^+ , 1 г/л Ca^{2+} , 3 г/л Mg^{2+} , 1 г/л F^- , 0.5 г/л H_2PO_4^- и SO_4^{2-} [86].

В качестве сорбента для твердофазной экстракции ионов тяжелых металлов использовали хитозан с привитыми многослойными нанотрубками. Метод разработан для определения V(V), Cr(VI), Cu(II), As(V) и Pb(II) в природных объектах методом ИСП-МС после элюирования ионов металлов 0.5M раствором HNO_3 . Предел обнаружения ионов составил 1.3-3.8 нг/л при коэффициенте концентрирования 52 – 128. Метод был успешно применен для определения следовых количеств ионов металлов в сельди, шпинате, речной и водопроводной воде при эффективности извлечения от 91 % до 100 % [87].

Композит хитозан/силикагель, сочетающий механическую прочность и большую площадь поверхности силикагеля с высоким сродством хитозана к

ионам металлов, предложили использовать для селективного концентрирования Cd(II) и Cu(II) из природных вод (озеро, скважина, река) [88]. Содержание ионов металлов определяли методом ААС после элюирования из фазы сорбента 0.1M раствором HNO₃. При оптимально подобранных условиях предел обнаружения составляет 20 нг/л для Cd(II) и 38 нг/л для Cu(II) при коэффициенте концентрирования 166.7. Концентрирование ионов металлов на композитном сорбенте позволяет устранить негативное влияние солевого фона, повысить предел обнаружения и точность анализа. Показано, что сорбент сохраняет эффективность после пяти циклов сорбции-регенерации [88].

Группой авторов [89] была исследована адсорбция высокопористым сшитым хитозаном шестидесяти элементов с содержанием на уровне 10 нг/мл. Высокопористый хитозан показал высокую сорбционную емкость по отношению к оксоанионам или анионным хлорокомплексам следующих металлов: Ti, V, Mo, W, Ga, Bi, Au, Pt и Pd. Высокая эффективность сорбции молибдена и вольфрама наблюдалась при pH 1-6; олова – при pH>2; висмута – при pH 1-9; титана, ванадия и галлия – при pH>4. Практически все ионы металлов после концентрирования элюировали 1M раствором HNO₃, с эффективностью более 90%. Золото, платину и палладий элюировали раствором 1M HCl/0.05M тиомочевина, эффективность составила 100%. Содержание металлов определяли методом ИСП-МС. Предложенный метод применим для определения следовых содержаний оксоанионов в речных водах [89].

Хитозан, содержащий фрагменты фениларсоновой кислоты, был предложен для концентрирования следовых количеств урана с последующим определением методом ИСП-АЭС. Сорбент обеспечивает практически 100% извлечение ионов урана в диапазоне pH 4-8. Сорбционная емкость сорбента по U(VI) составила 0.046 ммоль/см³, элюирование урана осуществлялось 1M раствором HNO₃. Предел обнаружения урана данным методом в сочетании с 25-кратным концентрированием на колонке составляет 0.1 нг/мл. Метод применим для определения следовых количеств урана в различных природных водах, в том числе, в морской воде и обеспечивает эффективное разделение целевого

компонента и высококонцентрированной солевой матрицы, содержащей ионы Na, K, Mg и Ca [90].

1.4.2 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов азот-содержащих производных хитозана

Азот-содержащие производные хитозана, в первую очередь, материалы, содержащие фрагменты аминокислот [31, 52, 77, 91], наиболее широко используются для аналитического концентрирования ионов металлов.

Для твердофазной экстракции и концентрирования ионов Cd(II) и Zn(II) предложено использовать сшитый хитозан, N-ацилированный 2-аминопиридин-3-карбоновой кислотой [77]. Концентрирование проводили в динамическом режиме при pH 5 и скорости потока 2 мл/мин, содержание ионов металлов после элюирования из фазы сорбента 1М раствором HNO₃ определяли методом ААС. Сорбционная емкость производного составила 98.7 мг/г по ионам Cd(II) и 98.6 мг/г по ионам Zn(II). Предел обнаружения составил для Cd(II) 21 нг/л, для Zn(II) – 65 нг/л. Разработанный метод применим для определения Cd(II) и Zn(II) в природных водах в присутствии ионов Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Co²⁺.

Для концентрирования Mo(VI) из речной и морской воды использовали N-(3-нитро-4-аминобензоил)хитозан, сшитый диглицидиловым эфиром этиленгликоля [80]. Селективное количественное извлечение Mo(VI) обеспечивалось при pH 3-4, сорбционная емкость материала при pH 4 составила 380 мг/г. Определение молибдена проводили методами ИСП-АЭС и ИСП-МС после элюирования 1М раствором HNO₃. Предел обнаружения молибдена первым методом с предварительным концентрированием составил 0.19 мкг/л.

Конъюгат этилендиамина и хитозана был использован для концентрирования следовых количеств Ag(I) из пресной и морской воды [28]. Количественное извлечение ионов серебра возможно в широком интервале pH 1-8, сорбционная емкость полимера по иону Ag(I) при pH 5 составила 0.37 ммоль/г. Содержание серебра определяли с помощью метода ИСП-МС после элюирования

из фазы сорбента 1М раствором HNO_3 . Предел обнаружения серебра составил 0.7 нг/л при коэффициенте концентрирования, равном 50.

Производное хитозана, содержащее в качестве функционального фрагмента 3'-нитро-4-аминоазобензол, проявляет селективность по отношению к ионам Pd(II) и Pt(IV) , при этом оптимальные условия извлечения обеспечиваются при pH 4-6 для Pd(II) и pH 3 для Pt(IV) [78]. Содержание металлов после концентрирования и элюирования раствором, содержащим 0.2 моль/л тиомочевина и 0.5 моль/л HCl , определяли методом пламенной ААС. Метод обеспечивает селективное извлечение ионов Pd(II) и Pt(IV) в присутствии Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Микросферы хитозана, модифицированные 2-(хлорметил)бензимидазолом, предложили использовать для селективного извлечения ионов Hg^{2+} из загрязненных природных вод [92]. Максимальная сорбционная емкость сорбента по ионам Hg^{2+} составила 257.8 мг/г, эффективное элюирование ртути достигается с использованием 1М раствора HCl .

В работе [93] (ди-2-пропаноламин)хитозан был предложен в качестве твердофазного экстрагента для определения Ge(IV) в воде методом ИСП-МС после элюирования раствором 1М HNO_3 . Сорбционные свойства полимера исследованы по отношению к 62 элементам, сорбционная емкость по ионам Ge(IV) при pH 6-9 составила 106 мг/г. Метод позволяет эффективно отделять германий от высокосолевого матрицы, в том числе, хлоридов и селена, мешающих прямому определению германия в речной и морской воде.

(4-Амино-4'-нитроазобензол)-хитозан рассмотрен в качестве селективного адсорбента для аналитического концентрирования Au(III) и Pd(II) перед определением методом ААС [94]. Максимальная эффективность извлечения достигается при pH 3 для ионов Au(III) и pH 2 для ионов Pd(II) , при этом сорбционная емкость составила 69.93 мг/г и 58.58 мг/г, а эффективность элюирования смесью тиомочевина(1М)/ HCl (0.5М) – 82.97% и 87.73% соответственно. Высокая селективность (4-амино-4'-нитроазобензол)-хитозана к ионам Au(III) , и Pd(II) отмечается в присутствии мешающих ионов Fe(III) , Co(II) ,

Ni(II), Cu(II), Zn(II), K(I), Na(I), Ca(II) и Mg(II), что позволяет применять его для анализа как водных объектов, так и руд [94].

Сшитый хитозан, содержащий фрагмент ацилированной аминокислоты серина, использован в качестве хелатообразующего сорбента для концентрирования микроэлементов (кадмия, свинца, меди, никеля, ванадия, галлия, скандия, индия, таллия и др.) из природных вод и их определения методом ИСП-АЭС [91]. Адсорбированные элементы элюируются 1М раствором HNO_3 с эффективностью 90-100%. Предел обнаружения Cd, Pb, V, Sc, Cu, Ni составил 0.002 мкг/л, 0.036 мкг/л, 0.033 мкг/л, 0.005 мкг/л, 0.024 мкг/л и 0.095 мкг/л соответственно.

Для концентрирования Mo(VI), V(V), Cu(II) из природных вод предложено использовать хитозан, модифицированный остатками треонина [95]. Одновременное извлечение ионов этих трех металлов осуществляется при pH=5, а селективная адсорбция Mo(VI) возможна при pH 3. Сорбционная емкость производного хитозана составила 3.47 ммоль/г по ионам Mo(VI), 0.62 ммоль/г по ионам Cu(II) и 0.95 ммоль/г по ионам V(V). Определение содержания металлов проводится после элюирования 2М раствором HNO_3 методом ИСП-АЭС, при этом солевой фон пробы не оказывает негативного влияния на определение металлов в схеме с предварительным концентрированием. Предел обнаружения лежит в области десятых долей мкг/л.

Применение (диэтилентриамин)хитозана для концентрирования и разделения ионов Se(IV) и Se(VI) из природных вод рассмотрено в работе [96]. Максимальная сорбционная емкость производного по ионам Se(VI) при pH=3.6 составила 72.7 мг/г, эффективность элюирования Se(IV) более 99% обеспечивается при применении раствора 1М HCl. Селективное извлечение ионов Se(VI) из растворов возможно в присутствии ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- . Предел обнаружения селена методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОПС) с предварительным концентрированием составляет 12 нг/л.

Хитозан, модифицированный фрагментами N,N-(бисгидроксиэтил)глицина, предложен в качестве хелатообразующего сорбента для концентрирования переходных и редкоземельных металлов (57 элементов) из речных вод с последующим определением металлов методом ИСП-АЭС [97]. После концентрирования, позволяющего отделять определяемые элементы от ионов щелочных и щелочно-земельных металлов, ионы переходных и редкоземельных металлов элюируются 1.5М раствором HNO_3 .

Для концентрирования ионов Zn (II) с последующим определением методом пламенной ААС предложен хитозан, функционализированный фрагментами 8-оксихинолина [98]. Элюирование ионов после концентрирования проводили 0.5М раствором HNO_3 . Коэффициент концентрирования составил 17.6. Пределы обнаружения и количественного определения составили 0.8 и 2.5 мкг/л соответственно. Установлено, что ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} и Fe^{3+} не мешают определению Zn (II).

Хитозан, функционализированный фрагментами гистидина, применили для определения следовых количеств серебра в речной воде и воде, хранящейся в контейнерах с серебряным покрытием, методом ИСП-АЭС в схеме с автоматизированной системой предварительного отбора проб, концентрирования, промывки и элюирования [99]. Сорбционная емкость полимера по ионам Ag (I) составила 0.16 ммоль/см³ в широком диапазоне pH 5-9, количественное элюирование достигалось при использовании 1М раствора HNO_3 . Предел обнаружения серебра предложенным методом составил 0.03 мкг/л.

Одновременное определение микроэлементов в речных водах методом ИСП-МС в сочетании с дискретным пробоотбором после концентрирования на хелатообразующем хитозане, модифицированном иминоацетатными функциональными группами, описано в работе [100]. Метод основан на впрыскивании небольшого объема исследуемого раствора (80 мкл) в распылительную камеру ИСП-МС с инжектором сегментированного потока, позволяющего проводить определение до 15 элементов в одном впрыске. Установлено, что такие металлы, как Al, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb и U

количественно сорбируются на иминоацетате хитозана при pH 6 и элюируются 1М раствором HNO_3 , а элементы фона Na, K, Mg и Ca полностью отделяются промывкой колонки раствором ацетата аммония.

В работе [101] исследовали сорбционные свойства производных хитозана, функционализированных остатками N,N-иминодиуксусной и N-(2-гидроксипропил)иминодиуксусной кислот, по отношению к 54 элементам при их содержании 10 нг/мл, а также рассматривали возможность применения сорбента для концентрирования ионов металлов перед определением методом ИСП-МС в воде. Для более чем двадцати элементов (Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Pb, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th и U) эффективность извлечения хитозаном с фрагментами иминодиуксусной кислоты была близка к 100% в диапазоне pH 2-7. Эффективность извлечения ионов Al, Co, Cd, La, Ce и Pr составила 98% при pH 3-7. Be, Mn, Ag эффективно сорбировались при pH 4-7. Li, B, Na, K, Rb, Cs, Ru, As, Sb и Tl сорбировались незначительно. Сорбционная емкость обоих производных хитозана изменяется в ряду $\text{Fe} \geq \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Mn}$, что соответствует изменению констант устойчивости комплексов со свободной иминодиуксусной кислотой ($\log K_1$: Cu – 10.56; Fe – 10.72; Ni – 8.3; Zn – 7.15; Co – 6.96; Mn – 4.72) [102]. При этом сорбционные свойства производного хитозана, содержащего фрагменты N-(2-гидроксипропил)иминодиуксусной кислоты, значительно отличались только по отношению к ионам металлов II группы. Производное с линкером большей длины (фрагмент N-(2-гидроксипропил)иминодиуксусной кислотой) проявляет более высокую селективность по отношению к ионам тяжелых металлов в присутствии ионов щелочно-земельных металлов при $\text{pH} < 7$, что позволяет свести практически к нулю влияние макрокомпонентов морской воды (Na, K, Mg, Ca), мешающих определению переходных и редкоземельных металлов методом ИСП-МС. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с данными работы [103], демонстрирующими, что селективность к ионам редкоземельных металлов ионообменных смол на основе полиглицидилметакрилата и полистиролдивинилбензола с фрагментами иминодиуксусной кислоты

увеличивается с увеличением длины линкера, присоединяющего функциональную группу к полимерной матрице, что, по мнению, авторов связано с большей подвижностью и стерической доступностью таких функциональных фрагментов.

Хитозан, сшитый диглицидиловым эфиром этиленгликоля и модифицированный фрагментами иминодиуксусной кислоты, глицина, валина, лейцина и серина, применили для концентрирования ионов тяжёлых металлов из природных вод с содержанием на уровне 10 нг/мл. Показано, что селективность производных к определенным ионам значительно зависит от типа функционального фрагмента. Сшитый немодифицированный хитозан использовали для сорбции ионов Hg(II) из концентрированной HCl, сшитый хитозан с фрагментами иминодиуксусной кислоты – для отделения солевой матрицы и группового концентрирования ионов тяжелых металлов; хитозан, модифицированный фрагментами глицина, лейцина и серина, для сорбции V(III), Mo(VI) и U(VI) соответственно. Предложенный метод подходит для концентрирования указанных металлов из природных вод с последующим количественным определением содержания металлов методом ИСП-МС, ИМП-АЭС и ААС с ЭТА [104].

Термочувствительные привитые сополимеры хитозана и N-изопропилакриламида, содержащие фрагменты малеиновой и гидроксамовых кислот, были предложены для концентрирования ионов тяжёлых металлов Cu(II), Cd(II) и Pb(II) из речной, водопроводной и питьевой воды [105]. При содержании ионов металлов на уровне нмоль/л степень их извлечения производными хитозана составляет около 90%.

N-(3,4-Диаминобензоил)хитозан [52] характеризуется высокой сорбционной емкостью по отношению к As(V), Se(IV) и (VI) при pH 3 и Se (VI) при pH 2. Сорбционная емкость полимера по ионам As(V), Se(IV) и Se (VI) составила 82, 64 и 88 мг/г соответственно. После концентрирования элюирование ионов проводится 1M раствором HNO₃, содержание элементов определяют методом ИСП-МС. Предел обнаружения мышьяка составил 0.09 мкг/л, селена – 0.39 мкг/л.

Было показано, что щелочные и щелочноземельные металлы, а так же хлориды, фосфаты и нитраты не мешают извлечению As(V), Se(IV) и Se(VI). Таким образом, предложенный метод применим для концентрирования As(V), Se(IV) и Se(VI) из бутилированной питьевой воды, водопроводной и речной воды [52].

Для концентрирования следовых количеств бора из водопроводной и речной воды предложено использовать N-метил-D-глюкозамин хитозан [106]. Сорбционная емкость производного хитозана по ионам бора составила 2.1 ммоль/г при высокой селективности в присутствии ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . После концентрирования из нейтральных растворов ионы бора элюировали 1M раствором HNO_3 и определяли содержание бора методом ИСП-МС (0-20 мкг/л) и ИСП-АЭС (0-10 мкг/л). Предел обнаружения и предел определения бора составили 0.07 мкг/л и 0.14 мкг/л соответственно. Сорбент сохраняет высокую эффективность после 20 циклов сорбции/десорбции.

1.4.3 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов кислород-содержащих производных хитозана

Композит на основе силикагеля и карбоксиметилхитозана с привитыми фрагментами циклодекстрина предложен для концентрирования ионов Cd(II) [107]. Сорбционная емкость композита составила 11.3 мг/г, количественное элюирование ионов достигается с использованием 0.3 M раствора HCl. Предел обнаружения ионов кадмия методом ААС с предварительным концентрированием составил 6.1 нг/мл. Метод применим для определения следовых количеств ионов Cd(II) с погрешностью не более 5% в природных и сточных водах.

Для концентрирования урана из водопроводной, речной и морской воды предложен хитозан с фрагментами 3,4-дигидроксибензойной кислоты [108]. Сорбционные свойства производного были изучены в диапазоне pH 1-9 по отношению к 60 элементам при концентрации на уровне 10 нг/мл. Установлено, что ионы ванадия, урана, висмута и галлия сорбируются как в кислой, так и в щелочной области, молибден извлекается из нейтральных растворов, а медь, бериллий, никель, алюминий, индий, свинец и серебро в области $\text{pH} > 7$.

Селективное извлечение ионов урана возможно при pH 3, сорбционная емкость хитозана с фрагментами 3,4-дигидроксибензойной кислоты по ионам урана составила 1.39 ммоль/г. Элюирование ионов урана с эффективностью 97.9-100% достигается при использовании 1М раствора HNO₃, определение содержания урана проводят методом ИСП-МС.

Исследована возможность селективного концентрирования ионов Pb(II) в присутствии Cu(II) и Ni(II) на хитозанах, функционализированных краун-эфирами [79]. Сорбционная емкость производных, содержащих дибензо-18-краун-6, уменьшается в ряду Pb(II)>Ag(I)>Ni(II)>Cu(II), оптимальное значение pH для извлечения ионов Pb(II) составляет 6 ед. Коэффициенты селективности для O- и N-замещенного производного составили $K_{Pb(II)/Ni(II)}$ 24.4, $K_{Pb(II)/Cu(II)}$ 41.4 и $K_{Pb(II)/Ni(II)}$ 35.5, $K_{Pb(II)/Cu(II)}$ 55.3 соответственно. Применение полученных производных для концентрирования и атомно-абсорбционного определения свинца в водопроводной и озерной воде показало, что метод обеспечивает высокую чувствительность при коэффициенте концентрирования 60–100.

Таблица 1.4 – Аналитическое концентрирование металлов на производных хитозана

Сорбент	Анализируемые металлы	Условия извлечения	Сорбционная емкость, ммоль/г	Элюент (% десорбции)	Предел обнаружения	Метод анализа	Ссылка
Хитозан	Cu(II)	pH=5-9		0.1M CH ₃ COOH	0.002 мг/л	ААС с ЭТА	[81]
Хитозан	Cu(II)	pH=7		10 М уксусная кислота	20 мкг/л	ААС с ЭТА	[82]
Нативный хитозан	Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) и Cd(II)	pH=5	-	1M H ₂ SO ₄		ААС	[83]
Высокопористый сшитый хитозан	Ti, V, Ga Mo, W Bi Sn Au(III), Pt(IV) и Pd(II)	pH> 4 pH=1-6 pH=1-9 pH> 2 pH <5		1M HNO ₃ (более 90%) 1 М HCl/0,05 М тиомочевина(100%)		ИСП-МС	[89]
Мембранный материал на основе комплекса хитозан/Fe(III)	As(V)	pH=3-9	0.68 1.45	0.2 М NaOH (98%)		НАА	[84]
Сшитый хитозан с наночастицами FeC	Cr(III) Cu(II) Cd(II)	pH=7.5	0.202 0.28 0.181	0.5 моль/л HCl (более 90%)		ААС	[86]
Композит хитозан/силикагель	Cd (II) Cu (II)	pH=7	-	раствор 0.1M HNO ₃ (98-100%)	20 нг/л 38 нг/л	ААС	[88]
Хитозан с привитыми многослойными нанотрубками	V(V), Cr(VI), Cu(II) , Bi(V), Pb(II)	pH=7	-	0.5 М HNO ₃	1.3-3.8 нг/л	ИСП-МС	[87]
Хитозан, N-ацелированный 2-аминопиридин-3-карбоновой кислотой	Cd(II) Zn(II).	pH=5	0.88 1.51	1M HNO ₃	21 нг/л 65 нг/л	ААС	[77]
N-(3-Нитро-4-аминобензоил)хитозан	Mo(VI)	pH=4	3.96	1M HNO ₃	0.19 мкг/л	ИСП-АЭС и ИСП-МС	[80]
Хитозан-добензо-18-краун-6, содержащий основание Шиффа	Pb(II) Ag(I) Pb(II) Ag(I)	pH=6 pH=6 pH=6 pH=6	0.24 0.36 0.23 0.25			ААС	[79]

Таблица 1.4 – Аналитическое концентрирование металлов на производных хитозана (продолжение)

Сорбент	Анализируемые металлы	Условия извлечения	Сорбционная емкость, ммоль/г	Элюент (% десорбции)	Предел обнаружения	Метод анализа	Ссылка
Конъюгат этилендиамина и хитозана	Ag(I)	pH=5	0.37	1M HNO ₃	0.7 нг/мл	ИСП-МС	[28]
3'-Нитро-4-аминоазобензол-хитозан	Pd(II) Pt(IV)	pH=4-6 pH=3	-	0.2 М тиомочевина/ 0.5 М HCl		ААС	[78]
Хитозан, модифицированный 2-(хлорметил)бензимидазолом	Hg(II)	pH=4.5	1.28	1 М HCl		ААС	[92]
N-(3,4-Диаминобензоил)хитозан	As(V), Se (IV) и Se(VI)	pH=3	1.09, 0.81 и 1.11	1M HNO ₃	0.09 мкг/л 0.39 мкг/л	ИСП-МС	[52]
Ди-(2-пропаноламин)хитозан	Ge(IV)	pH=6-9	2.203	1 мл HNO ₃		ИСП-МС	[93]
4-Амино-4'-нитроазобензол-хитозан	Au(III) Pd(II)	pH=3 pH=2	0.355 0.553	0.5 М тиомочевина/ HCl (87.73%)		ААС	[94]
Хитозан с остатками ацилированного серина	Cd(II), Pb (II), V(V) Sc(III) Cu (II), B(III), Ga(III), In(III) Ni(II), Th(IV)	pH=6-9 pH=2-9 pH=3-9	-	1 М HNO ₃ (90-100%)	Cd-0.0002 мкг/л Pb-0.036 мкг/л, V-0.033 мкг/л Sc-0.005 мкг/л, Cu-0.024 мкг/л, Ni-0.095 мкг/л	ИСП-АЭС	[91]
Хитозан с остатками треонина	Mo(VI) V(V) и Cu(II)	pH=3 pH=5	3.47 0.95 и 0.62	2 М HNO ₃ (90-100%)	Десятые доли мкг/л	ИСП-АЭС	[95]
Диэтилентриамин-хитозан	Se(VI)	pH=3.6	0.92	1 М HCl (99-104%)	12 нг/л	ИСП-ОЭС	[96]
Хитозан, модифицированный N,N-бис(гидроксиэтил)глицином	Cu(II)	pH=5	0.49	1.5 М HNO ₃		ИСП-АЭС	[97]
Хитозан с остатками гистидина	Ag(I)	pH=5-9	0.16 ммоль/мл	1 М HNO ₃	0.03 мкг/л	ИСП-АЭС	[99]
Хитозан, функционализированный 8-оксихинолином	Zn(II)	pH=7.8		0.5 моль/л HNO ₃	0.8 мкг/л	ААС	[98]
Хитозан, модифицированный иминоацетатными функциональными группами	Al, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb и U	pH=6		1 М HNO ₃		ИСП-МС	[100]

Таблица 1.4 – Аналитическое концентрирование металлов на производных хитозана (продолжение)

Сорбент	Анализируемые металлы	Условия извлечения	Сорбционная емкость, ммоль/г	Элюент (% десорбции)	Предел обнаружения	Метод анализа	Ссылка
Хитозан с фрагментами N,N – иминодиуксусной кислоты Хитозан с фрагментами N-(2-гидроксипропил)иминоуксусной кислоты	Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Pb, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U, Cr, Ge, Se, Mo, W, Pd, Sn, и Bi др. Cu, Pb и La	pH=5	0.90, 0.65 и 0.34	1 М HNO ₃ (более 98%)		ИМП-МС	[101]
Композит на основе силикагеля и карбоксиметилхитозана с привитыми фрагментами циклодекстрина	Cd(II)	pH=6	0.101	0.3 М HCl (92-102%)	6.1 нг/мл	ААС	[107]
Хитозан с фрагментами 3,4-дигидроксibenзойной кислоты	U(VI)	pH=3	1.39	1М HNO ₃ (98-100%)		ИСП-МС	[108]
Сополимеры хитозана и N-изопропилакриламида, содержащие фрагменты малеиновой и гидроксамовых кислот	Cu(II), Cd(II), Pb(II)					ААС с ЭТА	[105]
Дитиокарбаматхитозан	Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg и Bi	pH=4		1М HNO ₃		ИСП-МС	[109]
Хитозан с фрагментами 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола	Pd(II)	pH=2	0.078	0.1 М тиомочевина	0.015 мг/л	ААС	[110]
Хитозан с фрагментами фениларсоновой кислоты	U(VI)	pH=4-8	0.046 ммоль/см ³	1М HNO ₃	0.1 нг/мл	ИСП-АЭС	[90]
N-метил-D-глюкозамин-хитозан	B	pH=7	2.1	1М HNO ₃	0.07 мкг/л	ИСП-МС ИСП-АЭС	[106]

1.4.4 Применение для аналитического концентрирования ионов металлов серу-содержащих производных хитозана

В работе [110] описано определение следовых количеств ионов Pd(II) в геологических образцах методом ААС с предварительным сорбционным концентрированием на хитозане, содержащем фрагменты 2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазола. Сорбционная емкость полимера при pH 2 составила 16.2 мг/г, количественное элюирование ионов палладия достигается при использовании 0.1М раствора тиомочевины. Применение производного обеспечивает высокую селективность извлечения ионов Pd(II) на фоне высоких концентраций ионов переходных металлов - Cu(II), Fe(III), Cd(II), Ni(II), Mg(II), и Zn(II). Предел обнаружения Pd(II) составил 0.015 мг/л.

Для концентрирования на микроколонке ионов Cu, Mo, Ag, Te, W, Hg и Bi в кислой и нейтральной среде был использован дитиокарбаматхитозан [109]. Эффективность извлечения ионов составила почти 100%, однако элюирование ионов оказалось затруднительно. Для облегчения элюирования ионов металлов предложен способ предварительной обработки сорбента раствором сульфата меди(II), применение которого обеспечивает возможность последующего элюирования металлов 1М раствором HNO₃ и определения их содержания методом ИСП-МС с погрешностью менее 5%. Метод применим для определения ионов металлов в пробах речной воды [109].

1.5 Заключение

Полифункциональная природа хитозана определяет его одну из самых высоких в ряду природных полисахаридов комплексообразующую способность, что позволяет использовать его в качестве полимерного лиганда не только для извлечения, разделения и концентрирования ионов металлов, но и в качестве матричного компонента металл-содержащих катализаторов, хроматографических носителей и оптических устройств, противомикробных и других медицинских препаратов. Вместе с тем, нативный хитозан не удовлетворяет всему широкому

спектру требований, предъявляемых сегодня к полимерам полифункционального назначения, что ограничивает возможности его применения в ряде перспективных областей.

Направленная химическая модификация является единственным эффективным инструментом, позволяющим тонко регулировать Льюисовскую основность хитозана и его хелатирующую способность не только за счет введения функциональных групп, по донорности отличных от amino- и гидроксильной группы, но и за счет формирования пространственных структур определенного строения. Несмотря на имеющиеся успехи в синтезе и демонстрацию перспектив химической модификации хитозана, дальнейшее развитие данного направления невозможно без углубления понимания корреляций «структура-свойства», систематических исследований влияния строения функциональных фрагментов и степени замещения на эффективность связывания производных хитозана с ионами металлов. Именно эта информация позволяет прогнозировать поведение хитозана в биологических и техногенных системах в присутствии других лигандов, разрабатывать методы синтеза высокоселективных производных, оптимизировать свойства хелатирующих флокулянтов и полимерных лигандов для направленного синтеза наночастиц и гибридных материалов.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Хитозан и производные хитозана

2.1.1 Нативный хитозан

В работе использовали хитозан, произведенный ООО «Сонат» (степень дезацетилирования (СД) – 0.84, молекулярная масса – 250 кДа, зольность – 0.19%). СД оценивали методом ЯМР ^1H спектроскопии, молекулярную массу – вискозиметрически по методике, описанной в работе [111]. Для приготовления сорбента на основе нативного полимера хитозан предварительно сшивали по следующей методике: к смеси 1.6 г (0.01 моль NH_2) хитозана, 50 мл воды, 2 г (0.05 моль) NaOH при перемешивании добавляли 0.78 мл (0.01 моль) эпихлоргидрина и нагревали при 50°C в течение 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия в фильтрате ионов Cl^- , сушили при 50°C до постоянного веса.

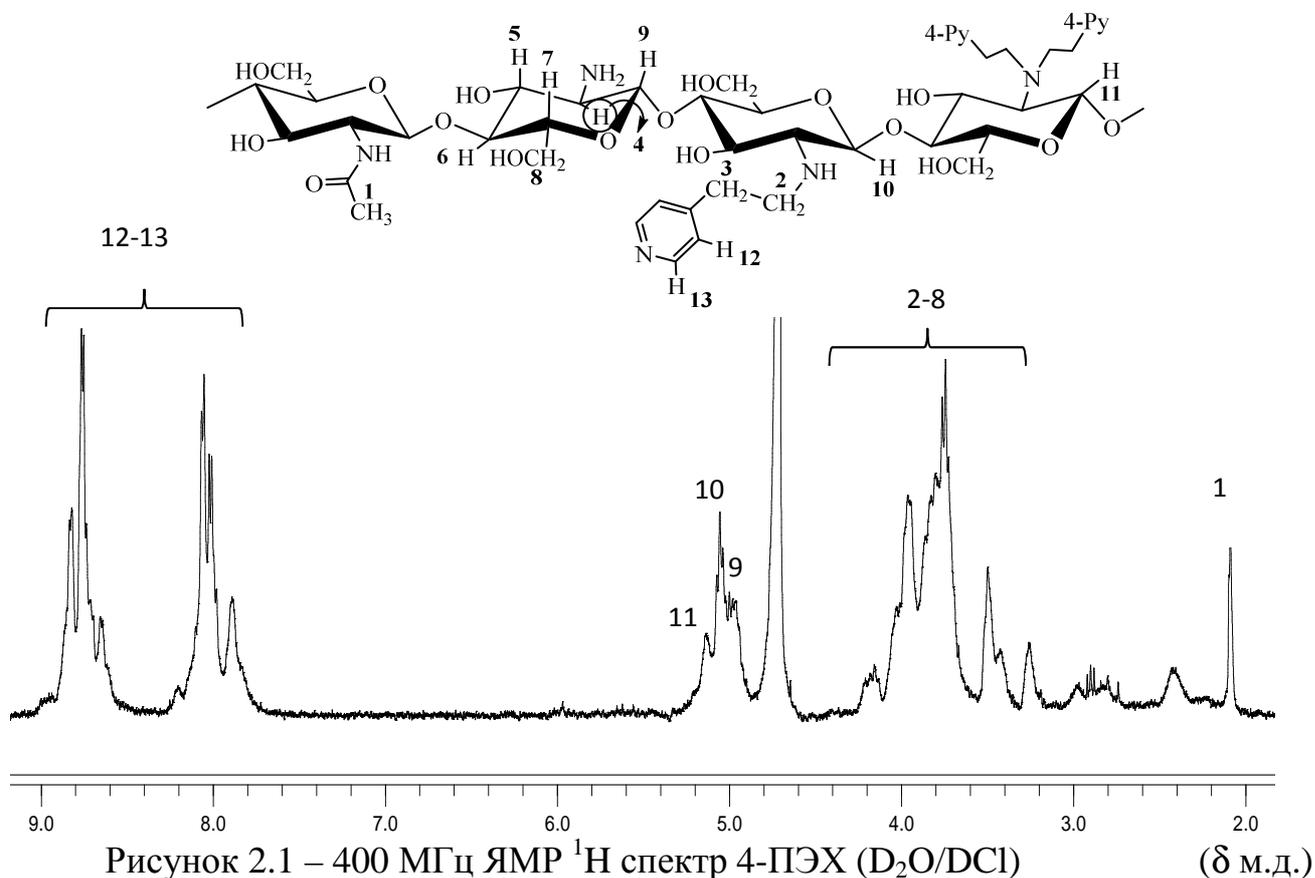
2.1.2 Пиридилэтилированные производные хитозана

N-2-(2-пиридил)этилхитозан (2-ПЭХ) со степенью замещения (СЗ) 0.4, 0.7, 0.8, и 0.9 и N-2-(4-пиридил)этилхитозан (4-ПЭХ) с СЗ 0.8 были синтезированы с использованием метода полимераналогичного превращения хитозана «синтез в геле» следующим образом [112, 113]: смесь 0.33 г (0.002 моль NH_2) хитозана, 0.42 мл (0.004 моль) 2- или 4-винилпиридина и 1.56 мл (0.002 моль) 4.6 % HCl выдерживали около 10 мин до образования гелеобразной массы, после чего гель нагревали до 70°C , выдерживали 24 часа и охлаждали. 7.18 мл 0.85% HCl (0.002 моль) добавляли в смесь, после гомогенизации раствора продукт осаждали 50 мл ацетона. Для получения производных с $\text{СЗ} < 0.8$ количество винилпиридина при синтезе варьировали в диапазоне 0.001-0.004 моль. Продукт экстрагировали горячим изопропанолом в течение 24 часов и сушили при 50°C до постоянной массы.

Для получения нерастворимых сорбентов 2.25 г 2-ПЭХ или 4-ПЭХ смешивали с 250 мл воды, содержащей 21 г NaOH , добавляли 7 мл

эпихлоргидрина в смесь при постоянном перемешивании. После этого нагревали смесь при 50°C в течение 2 ч, осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой до отрицательной реакции на Cl⁻ ионы и сушили при 50°C до постоянной массы.

Полученные производные были охарактеризованы с помощью элементного анализа, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. В ЯМР ¹H спектре 4-ПЭХ, записанном в D₂O/DCI, установлены следующие хим. сдвиги (δ, м.д.): 2.07 (CH₃), 3.24-4.13 (CH₂CH₂Py CH₂OH, H-2,3,4,5,6), 4.67 (H-1 GlcNHAc), 4.94 (H-1 GlcNH₂), 5.04 (H-1 GlcNHCH₂CH₂Py), 5.12 (H-1 GlcN(CH₂CH₂Py)₂), 7.87, 8.05, 8.76 (H Py) – Рисунок 2.1.



В ЯМР ¹H спектре 2-ПЭХ, записанном в D₂O/DCI, установлены следующие хим. сдвиги (δ, м.д.): 2.07 (CH₃), 3.19-4.06 (CH₂CH₂Py CH₂OH, H-2,3,4,5,6), 4.67 (H-1 GlcNHAc), 4.94 (H-1 GlcNH₂), 5.11 (H-1 GlcNHCH₂CH₂Py), 8.05, 8.54-8.76 (H Py). ЯМР ¹³C спектр 2-ПЭХ, (δ, ppm): 98 (C-1), 58 (C-2), 71 (C-3), 79 (C-4), 76 (C-5)

и 63 (C-6), 129 ppm (C-10, C-12), 144 ppm (C-11), 148 ppm (C-13) и 153 ppm (C-9), 47 ppm (C-7, C-14) и 37-32 ppm (C-8, C-15) – Рисунок 2.2.

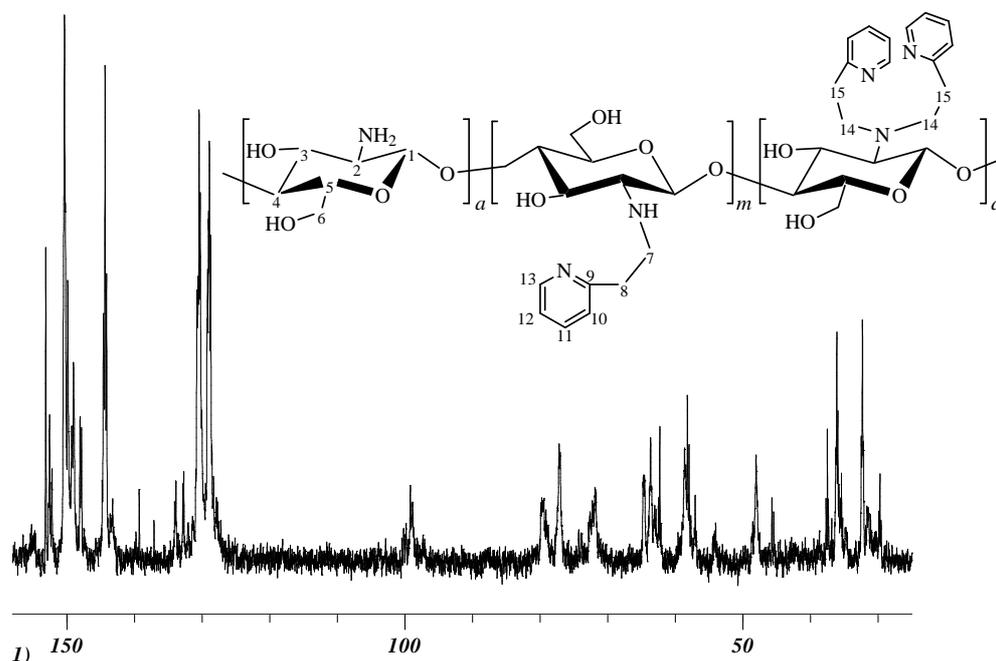


Рисунок 2.2 – 126 МГц ЯМР ^{13}C спектр 2-ПЭХ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$) (δ , м.д.)

СЗ 2-ПЭХ и 4-ПЭХ по данным спектров ЯМР ^1H полученных продуктов рассчитывали следующим образом:

$$\text{общая СЗ (СЗ)} = \frac{(m + 2d)}{(m + d + a)} \quad (2.1)$$

$$\text{СЗ монозамещения (СЗ}_m) = \frac{m}{(m + d + a)} \quad (2.2)$$

$$\text{СЗ дизаменения (СЗ}_d) = \frac{2d}{(m + d + a)}, \quad (2.3)$$

где m – мольная доля монопиридилэтилированных глюкозаминных звеньев, d – мольная доля дипиридилэтилированных глюкозаминных звеньев, и a – мольная доля глюкозаминных звеньев. Значения m , d , a определяли из интегральных интенсивностей соответствующих сигналов в ЯМР ^1H спектрах.

Степень сшивки (СС) полученных сорбентов была определена на основании данных элементного анализа в соответствии с формулой [113]:

$$\text{СС} = \{(\text{C}/\text{N})_{\text{сшитый полимер}} - (\text{C}/\text{N})_{\text{исходный полимер}}\}/3, \quad (2.4)$$

где C/N – молярное отношение углерода и азота в 2-ПЭХ или 4-ПЭХ до и после сшивки, 3 – количество атомов углерода в сшивающем агенте (эпихлоргидрине).

Структуры 2-ПЭХ и 4-ПЭХ, а также гипотетическая структура сорбентов, полученных сшивкой производных эпихлоргидрином, представлена на Рисунке 2.3.

2.1.3 Имидазолилметильные производные хитозана

Имидазолилметильные производные хитозана (N-(4(5)-имидазолил)метилхитозан - ИМХ) были синтезированы согласно следующей схеме [114]: смесь 0.33 г (0.002 моль) хитозана, 0.26 г (0.002 моль) 4(5)-имидазолметанола гидрохлорида, 0.424 г (0.004 моль) Na_2CO_3 и 2 мл воды (12% гель) выдерживали при 90°C в течение 84 ч. Затем добавляли 3 мл воды и 0.36 мл 34% раствора HCl , гомогенизованный раствор осаждали 100 мл ацетона, осадок отделяли, подвергали горячей экстракции этанолом, сушили в вакууме до постоянного веса. Выход ИМХ с СЗ 0.23 составил 0.37 г.

Для получения сшитых сорбционных материалов к смеси 2.1 г ИМХ с СЗ 0.23, 100 мл воды, 2.7 г NaOH при перемешивании добавляли 0.8 мл эпихлоргидрина и нагревали при 50 °С в течение 2 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и отсутствия в фильтрате ионов Cl^- , сушили при 50°C до постоянного веса. ИМХ, сшитый эпихлоргидрином, обозначен далее как ИМХ-Э.

Для получения ИМХ, сшитого диглицидиловым эфиром этиленгликоля, далее ИМХ-ДГЭЭГ, к смеси 2.1 г ИМХ 0.23 и 40 мл воды при перемешивании добавляли 3.6 мл 50% раствора диглицидилового эфира этиленгликоля и нагревали при 60°C в течение 3 ч. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при 50°C до постоянного веса. Аналогично был получен ИМХ, сшитый диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля, далее ИМХ-ДГЭДЭГ [115].

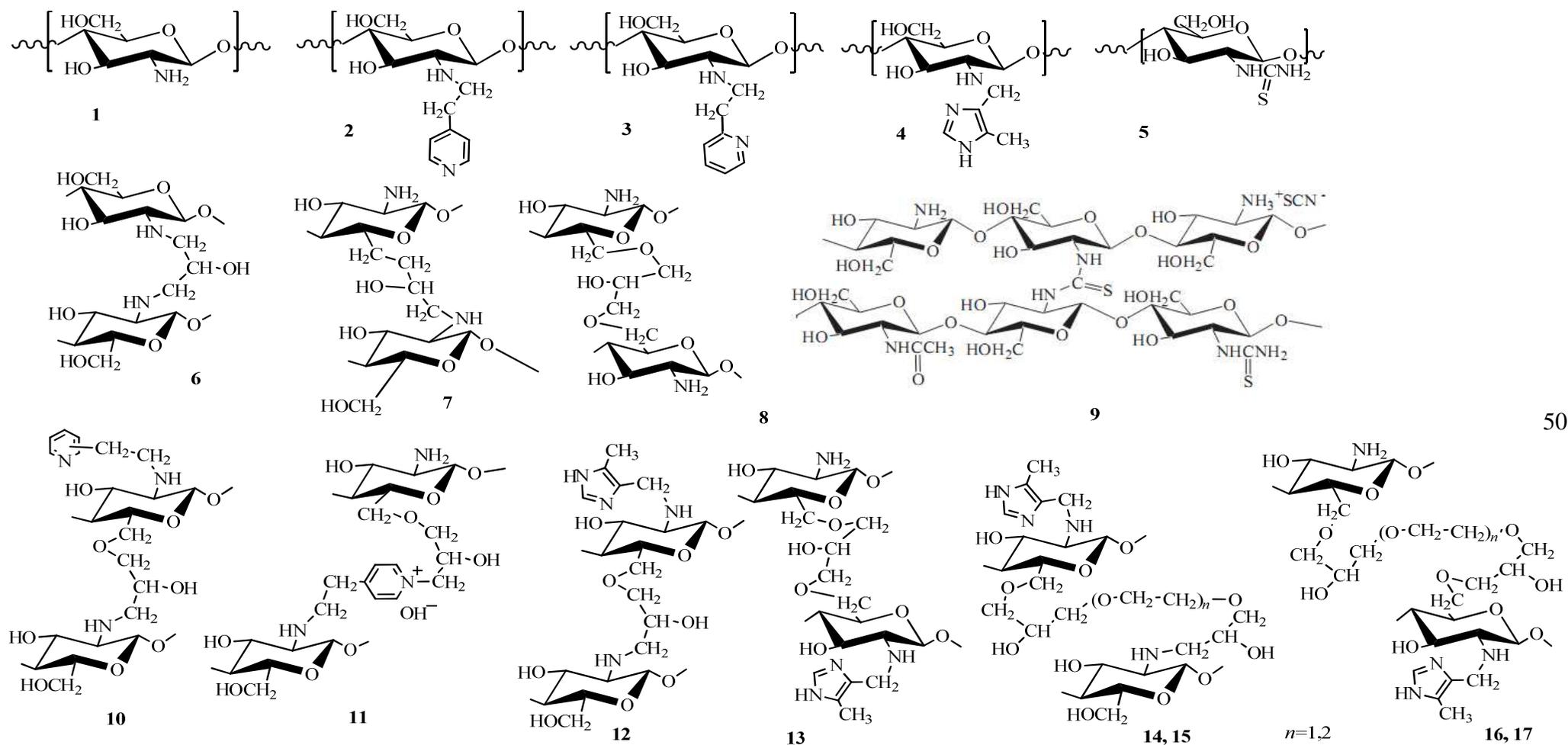


Рисунок 2.3 – Структуры хитозана (1), 4-ПЭХ (2), 2-ПЭХ (3), ИМХ (4), ТКХ (5,9) и фрагментов сшитых эпихлоргидрином хитозана (6-8), 2-ПЭХ (6-8,10), 4-ПЭХ (6-8,10,11), ИМХ (6-8, 12, 13), а также структуры фрагментов ИМХ, сшитого диглицидиловым эфиром этиленгликоля (ИМХ-ДГЭЭГ) - 14,16 ($n=1$) и диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля ИМХ-ДГЭДЭГ- 15,17 ($n=2$)

Структура ИМХ установлена на основании данных ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР ^1H спектроскопии. В ИК-спектре ИМХ обнаруживается новая полоса поглощения при 1499 см^{-1} , характерная для производных имидазола (Приложение, Рисунок 1П). Дополнительное вычитание спектра исходного хитозана из спектра полученного продукта позволило зафиксировать полосу поглощения при 1669 см^{-1} , на которую в исходном спектре накладывается интенсивная полоса поглощения ацетамидных групп при 1651 см^{-1} .

В ЯМР ^1H спектре ИМХ, записанном в $\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$, установлены следующие хим. сдвиги (δ , м.д.): 2.06 (CH_3CO), 2.43 (CH_3 -имидазол), 3.22 – 4.16 (CH_2 , H-2, 3, 4, 5, 6), 4.66 (H-1 of GlcNHAc), 4.91 (H-1 of GlcNH $_2$), 5.12 (H- 1 of GlcNHR), 8.72 (H имидазола) – Рисунок 2.4

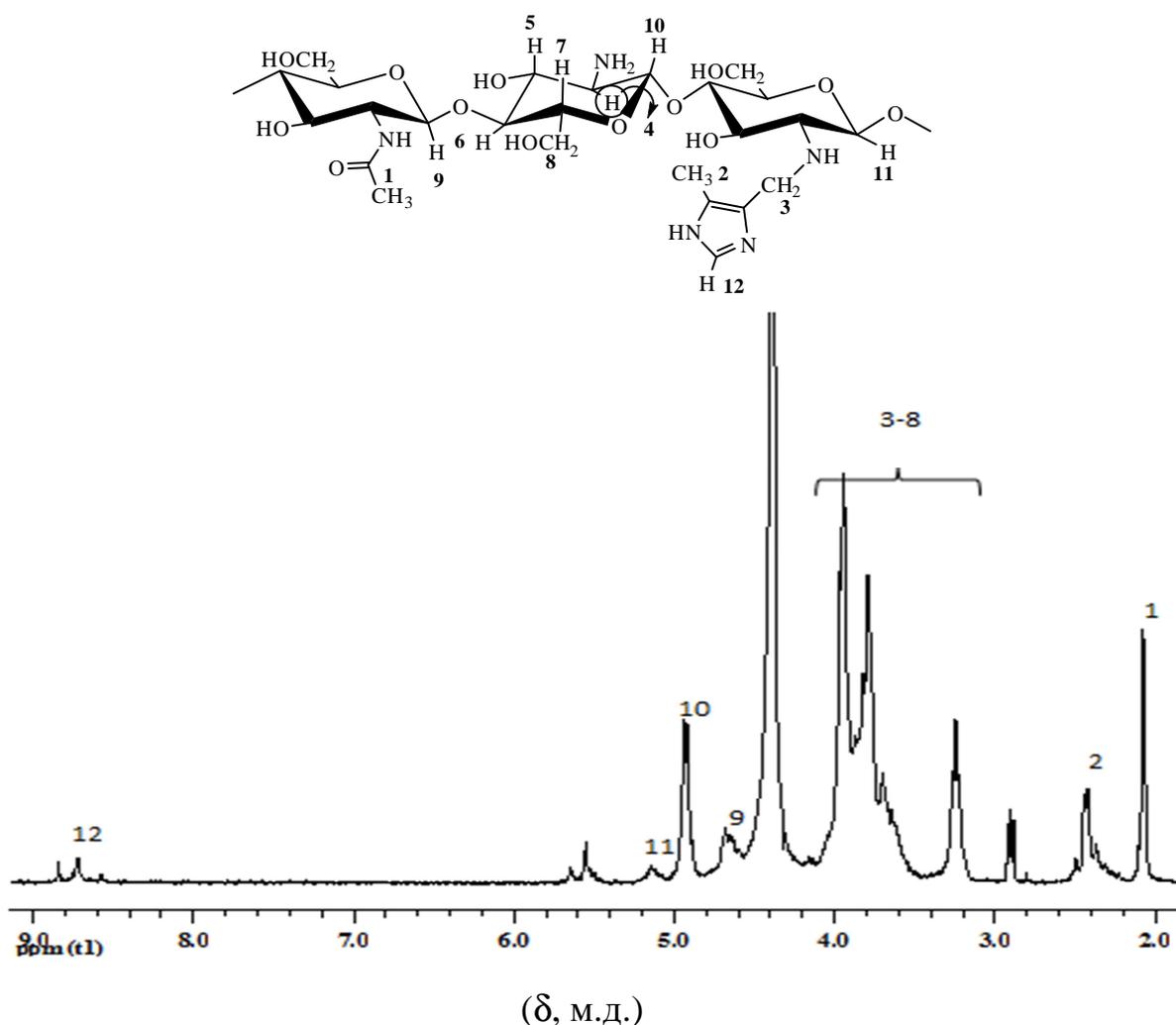


Рисунок 2.4 – 400 МГц ЯМР ^1H спектр (δ , м.д.) ИМХ в растворе ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$)

СЗ ИМХ рассчитывали по формуле:

$$СЗ = I_m / (I_m + I_a), \quad (2.5)$$

где I_a – интегральная интенсивность сигнала при δ 4.91 м.д., соответствующего атому водорода Н1 глюкопиранозного кольца, содержащего незамещенную аминогруппу, I_m – интегральная интенсивность сигнала при δ 5.13 м.д., соответствующего атому водорода Н1 глюкопиранозного кольца, содержащего монозамещенную аминогруппу.

2.1.4 Тиокарбамоильные производные хитозана

Тиокарбамоильные производные хитозана (ТКХ) были синтезированы по следующей схеме [116]: смесь 3.96 г (0.024 моль NH_2 -группы) хитозана, 5.04 (0.065 моль) тиоцианата аммония и 2.4 г (0.031 ммоль) мочевины нагревали при 130°C в течение 10 минут до образования геля и затем еще 4 часа при этой же температуре, после чего охлаждали. Полученный продукт экстрагировали холодной водой в течение 48 ч до отрицательной реакции промывных вод на SCN^- ионы (цветная реакция с Fe^{+3}) и сушили на воздухе. Выход продукта составил 4.5 г, СЗ = 0.7. ТКХ с СЗ 0.4 получали при аналогичном составе реакционной смеси и времени реакции 2 ч. ТКХ с СЗ 0.9 получали путем смешивания 3.96 г (0.024 моль NH_2) хитозана, 12.6 г (0.162 ммоль) тиоцианата аммония и 6 г (0.078 ммоль) тиомочевины, время реакции составляло 4 ч.

Структура ТКХ установлена на основании данных ИК-Фурье спектроскопии и ЯМР ^{13}C спектроскопии. При высокой степени замещения (0.7 и 0.9) в ИК-спектре ТКХ присутствуют характерные полосы поглощения тиокарбамоильной группы при 1618 и 1417 cm^{-1} (Приложение, Рисунок 2П). При средней и низкой степени замещения (0.5 и менее) вследствие перекрытия полос поглощения тиокарбамоильной группы и полос поглощения "амид I" (1655 cm^{-1}) и «амид II» (1592 cm^{-1}) остаточной ацетильной группы в ТКХ, полосы поглощения, соответствующие связи $\text{S}=\text{C}-\text{N}<$ при 1621 и 1404 cm^{-1} были обнаружены только после вычитания спектра хитозана из спектра ТКХ

(Приложение, Рисунок 3П). Наличие в спектре ТКХ полосы поглощения при 2060 см^{-1} , соответствующей связи $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ (Приложение, Рисунок 4П), указывает на присутствие роданид-ионов, которые могут быть связаны с ТКХ ионными связями или образовываться в результате изомеризации (Схема 2.1), известной для тиокарбамида и роданида аммония в различных протонных растворителях [117].

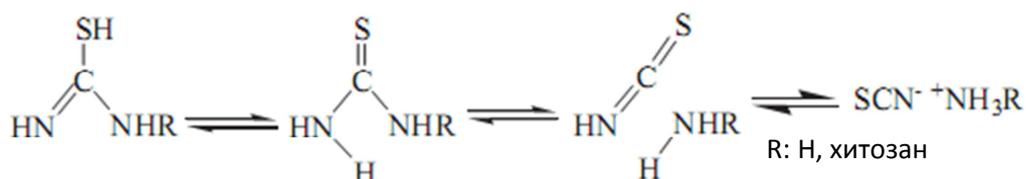


Схема 2.1 – Изомеризация и таутомерия ТКХ

Однозначное доказательство присутствия в ТКХ тиокарбамоильной группы получено с применением твердофазной ЯМР ^{13}C спектроскопии (Рисунок 2.5). В отличие от исходного хитозана, в ЯМР ^{13}C спектре ТКХ помимо сигнала при 175 м.д., соответствующего атому углерода ацетамидной группы, присутствует сигнал на 184 м.д., интенсивность которого растет с увеличением СЗ ТКХ [118].

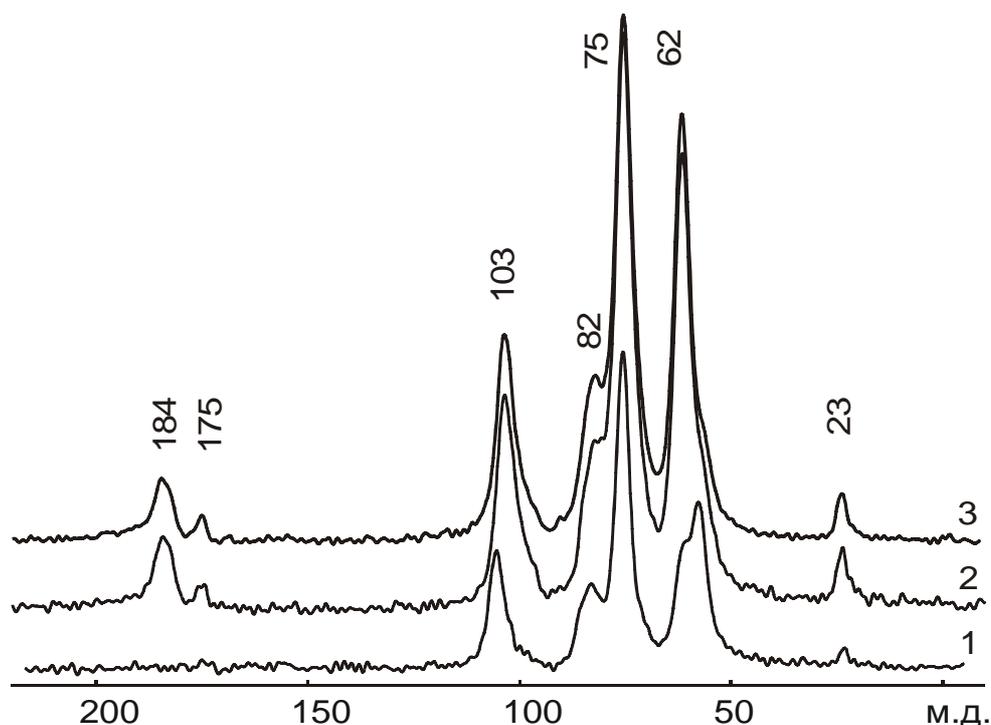


Рисунок 2.5 – Спектры ЯМР CP-MAS $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ образцов исходного хитозана (1) и ТКХ со степенью замещения 0.78 (2) и 1.12 (3)

СЗ ТКХ рассчитывали на основании данных элементного анализа по формуле: $CЗ = n_S / (n_N - n_S)$, где n_S и n_N – мольное содержание элементов серы и азота в 100 г вещества ($n_S = S / (100 \cdot 32)$ и $n_N = N / (100 \cdot 14)$), где S и N –% – массовое содержание элементов.

Для ТКХ СЗ 0.4 брутто формулы
 $(C_8H_{13}O_5N)_{0.16}(C_6H_{11}O_4N)_{0.44}(C_7H_{12}O_4N_2S)_{0.35}(C_{6.5}H_{10}O_4NS_{0.5})_{0.05} \cdot 0.4H_2O$
 теоретический элементный состав, %: С – 40.86; Н – 6.36; N – 9.60; S – 6.09;
 найденный элементный состав, %: С – 40.43; Н – 6.08; N – 9.91; S – 6.25.

Для ТКХ СЗ 0.7 брутто формулы
 $(C_8H_{13}O_5N)_{0.16}(C_6H_{11}O_4N)_{0.16}(C_7H_{12}O_4N_2S)_{0.55} (C_{6.5}H_{10}O_4NS_{0.5})_{0.13} \cdot 1.05H_2O$
 теоретический элементный состав, %: С – 37.52; Н – 6.28; N – 9.78; S – 8.86;
 найденный элементный состав, %: С – 37.79; Н – 6.32; N – 9.63; S – 8.47.

Для ТКХ СЗ 0.9 брутто формулы
 $(C_8H_{13}O_5N)_{0.16}(C_7H_{12}O_4N_2S)_{0.84}(C_{6.5}H_{10}O_4NS_{0.5})_{0.06} \cdot 1.2H_2O$ теоретический
 элементный состав, %: С – 36.27; Н – 6.11; N – 10.64; S – 11.14;
 найденный элементный состав, %: С – 36.63; Н – 5.85; N – 10.53; S – 11.18.

Все производные, описанные в разделе 2.1, синтезированы и предоставлены для исследований к.х.н. Пестовым А. В. (Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН)

2.2 Материалы и реагенты

В работе использовали тиомочевину (ч.д.а.), NH_4NO_3 (х.ч.), $AgNO_3$ (ч.д.а.), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ (ч.д.а.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч.), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.). Кислоты HCl и HNO_3 – о.с.ч. Для приготовления калибровочных растворов использовали следующие ГСО металлов: Ag – ГСО 7782-2000, Ni – ГСО 7265-96, Co – ГСО 7268-96, Cu – ГСО 7764-2000, Fe(III)-7254-96, Au – ГСО 8429-2003, Pd – ГСО 8432-2003, Pt – ГСО 8431-2003.

0.1M растворы солей $AgNO_3$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 1M NH_4NO_3 готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Растворы HCl с концентрациями 0.1M

и 1М готовили разбавлением 36%-ной HCl, точную концентрацию устанавливали титриметрически с pH-метрическим детектированием точки эквивалентности.

Рабочие растворы $H_2[PtCl_6]$, $H[AuCl_4]$ и $H_2[PdCl_2]$ с концентрацией металлов 1 и 2 г/л готовили растворением точной навески металлической проволоки в царской водке при постоянном кипении с добавлением нескольких порций концентрированной HCl до полного прекращения выделения оксидов азота. После упаривания раствора до влажных солей осадок растворяли в дистиллированной воде и корректировали содержание HCl до требуемого значения добавлением концентрированной HCl.

2.3 Методы исследования

2.3.1 ЯМР спектроскопия

Спектры ЯМР ^{13}C в растворах 2-ПЭХ, 4-ПЭХ и ИМХ записаны на спектрометре Bruker DRX-400 (Bruker, Германия) при температуре 70 °С для повышения растворимости образцов и достижения лучшего разрешения сигналов. Образцы растворяли в D_2O/DCI (10 мг/мл), в качестве внутреннего стандарта использовали 3-(триметилсилил)-1-пропансульфоокислоту. Подавление сигнала растворителя при регистрации спектров осуществлялось по методике «преднасыщения».

Твердофазные ЯМР ^{13}C спектры ТКХ регистрировали с помощью спектрометра Bruker Avance AV-300 (Bruker, Германия) при 300 МГц.

2.3.2 Элементный анализ

C, H, N, S – анализ 2-ПЭХ, 4-ПЭХ, ИМХ и ТКХ проводили на автоматическом анализаторе Perkin-Elmer PE 2400 (Perkin Elmer Inc., США). Содержание элементов определяли с учетом влажности образца, которую определяли с помощью анализатора влажности Moisture balance MOC-120H (Shimadzu, Япония).

2.3.3 ИК-Фурье спектроскопия

ИК спектры диффузного отражения записаны на спектрометре Perkin Elmer Spectrum One FTIR spectrometer (Perkin Elmer Inc., США) с приставкой для эффективного сбора диффузно рассеянного света Diffuse Reflectance Sampling Accessory. ИК спектры поглощения в таблетках KBr записывали на ИК-Фурье спектрометре IR-Affinity-1 (Shimadzu, Япония) в диапазоне средних частот 4000-400 см⁻¹.

2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Степень окисления золота, платины и палладия в фазе сорбентов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью высоковакуумного фотоэлектронного спектрометра (Specs, Германия), оснащенного монохромным MgK α источником рентгеновского излучения. Все записанные пики были сдвинуты таким образом, чтобы пик C 1s соответствовал 285.0 эВ.

Сорбцию ионов Au(III), Pt(IV), Pd(II) на производных хитозана для проведения исследований методом РФЭС осуществляли, как описано в разделе 2.3.6, сорбенты промывали и сушили в течение 48 часов, после чего снимали обзорные спектры и спектры высокого разрешения для благородных металлов.

2.3.5 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Содержание ионов благородных и переходных металлов определяли с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США) с дейтериевым корректором фона "Quadline" в пламенном режиме. Для построения калибровочных кривых путем последовательного разбавления головных растворов благородных металлов с концентрацией 100 мг/л готовили серию стандартных растворов с концентрацией Pd и Au 0.1 мг/л, 0.2 мг/л, 0.5 мг/л и 1 мг/л; Pt – 1 мг/л, 2 мг/л, 5 мг/л. Для увеличения чувствительности определения добавляли спектрохимический буфер

[119], представляющий собой 30%-ный раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 % растворе HCl . Концентрация лантана в калибровочных стандартных растворах и анализируемых пробах составляла 0.2%. Калибровочные кривые строили на основании данных о поглощении на длине волны для определения золота - 242.8 нм, палладия - 247.6 нм, платины - 266 нм. Анализ проводили в пламени C_2H_2 -воздух. Коэффициенты корреляции для калибровочных кривых для определения золота, палладия и платины составляли не менее 0.99.

2.3.6 Сорбция ионов металлов на хитозане и его производных

Сорбционные свойства хитозана и всех производных по отношению к ионам благородных металлов исследованы из растворов $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ в 0.1М и 1М HCl при соотношении Т:Ж, равном 1:1000 для для 2-ПЭХ, 4-ПЭХ и ИМХ и 1:2000 для ТКХ.

Сорбцию ионов $\text{Ag}(\text{I})$, а также ионов переходных металлов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$) на 2-ПЭХ, 4-ПЭХ и ИМХ исследовали из растворов нитратов металлов с исходной концентрацией 10-300 мг/л в 1М NH_4NO_3 при pH 5.3. Зависимость сорбционной емкости от pH исследовали для хитозана и 2-ПЭХ в диапазоне pH от 2 до 9 в 1М растворе NH_4NO_3 , pH которого регулировали добавлением 0.1М растворов NH_4OH или HNO_3 . Сорбцию ионов $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ на ТКХ исследовали из растворов в 0.01 М HCl с содержанием ионов металлов 300 мг/л.

Время контакта сорбентов с растворами при снятии изотерм сорбции на всех производных хитозана составляло 18 ч и было выбрано на основании предварительных исследований кинетики сорбции. В течение 18 ч раствор с сорбентом встряхивали на орбитальном шейкере OS-10 (BIOSAN, Латвия) со скоростью 200 оборотов в минуту.

Равновесную концентрацию металла в растворе определяли методом ААС, как описано в разделе 2.3.5. Величину сорбции (Γ , ммоль/г) рассчитывали по разности между начальной и равновесной концентрацией металла в растворе по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C_p) \cdot V / m, \quad (2.6)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная концентрации металла, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г

В связи с тем, что при сорбции золота на ТКХ отмечалось формирование «золотого зеркала» на стенках посуды, для исключения ошибок определения сорбционной емкости ТКХ содержание золота в фазе сорбента (ммоль/г) определяли методом ААС после разложения сорбента царской водкой. Вследствие низкой сорбции переходных металлов, содержание металлов в фазе сорбента так же определяли после разложения сорбента царской водкой.

Экспериментально полученные изотермы сорбции обрабатывали с помощью уравнения Ленгмюра:

$$A = Q_{\max} \frac{K_L \cdot [C]}{1 + K_L \cdot [C]}, \quad (2.7)$$

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} – величина предельной адсорбции, ммоль/г.

2.3.7 Элюирование ионов металлов после сорбции на хитозане и его производных

Эффективность элюирования ионов Au(III), Pd(II), Pt(IV), предварительно сконцентрированных на ТКХ (СЗ 0.9), 4-ПЭХ (СЗ 0.8), 2-ПЭХ (СЗ 0.8), ИМХ-ДГЭДЭГ из растворов соответствующих хлорокомплексов в 0.1М HCl, оценивали следующим образом: к 5 мг промытого и высушенного в течение 24 ч сорбента добавляли элюент в количестве 1 мл для 4-ПЭХ, 2-ПЭХ и ИМХ, и 2 мл для ТКХ, выдерживали в течение 18 часов и определяли содержание металла в элюате методом ААС. В качестве элюентов использовали растворы 1М и 5М HCl и смеси тиомочевина/HCl. Эффективность элюирования (Э, %) рассчитывали по формуле:

$$\text{Э} = ((C_э \cdot V_э) / m) / \Gamma \cdot 100\%, \quad (2.8)$$

где $C_э$ – концентрация металла в элюате, ммоль/мл; $V_э$ – объем элюата, мл; m – масса сорбента, г; Γ – содержание металла в сорбенте, ммоль/г. Значение Γ

определяли после разложения отдельной навески сорбента в царской водке. Для каждой системы проводили не менее трех параллельных измерений.

2.3.8 Аналитическое концентрирование ионов благородных металлов на хитозане и его производных

Эффективность применения производных хитозана для аналитического концентрирования следовых количеств ионов благородных металлов с последующим определением металлов методом ААС оценивали в динамическом режиме. Проточная система для концентрирования ионов благородных металлов из тестовых растворов состояла из перистальтического насоса (ISMATEC, Швейцария), снабжённого шлангами из инертного материала Tygon, полипропиленовых миниколонок с внутренним диаметром 6 мм. Миниколонки наполняли 120 мг хитозана, 2-ПЭХ, 4-ПЭХ или ИМХ-ДГЭДЭГ, высота слоя сорбента составляла около 18 мм, оба конца колонки плотно закрывали кварцевой ватой для предотвращения потери сорбента с потоком раствора. Концентрирование проводили следующим образом: 100 мл тестового раствора, содержащего Au(III) – 0.01 мг/л (в отдельных экспериментах 0.03 мг/л и 0.05 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 HCl, пропускали через миниколонку со скоростью потока 0.5 мл/мин. Сорбенты промывали 5 мл 0.1 М HCl и заполняли перекрытую колонку 1 мл элюента 0.1М HCl/1М тиомочевина, оставляли на 2 часа и медленно пропускали элюент через слой сорбента, после чего пропускали 1 мл воды для полного удаления из колонки десорбированных ионов металлов. Содержание металлов в элюате определяли, как описано в разделе 2.3.5.

Предел обнаружения (C_{\min}) был рассчитан по формуле:

$$C_{\min}=3S_0/S \quad (2.9)$$

где S - коэффициент чувствительности (тангенс угла наклона калибровочной кривой), S_0 - стандартное отклонение фонового сигнала.

Коэффициенты разделения K_D и селективности K_s рассчитывали по формулам:

$$K_D = ((C_{\text{в фазе}} \cdot V) / m) / ((C_{\text{р-р}}) \cdot V) / m \quad (2.10)$$

$$K_s = K_{D1} / K_{D2} \quad (2.11)$$

где K_D – коэффициент разделения, K_s – коэффициент селективности, $C_{\text{в фазе}}$ – концентрация металла в фазе сорбента, $C_{\text{р-р}}$ – концентрация металла в растворе после сорбции, V – объем раствора, мл, m – масса сорбента, г. (Содержание металлов определяли в фазе сорбента после разложения царской водкой).

Проверка правильности метода определения золота методом ААС с предварительным концентрированием на ИМХ-ДГЭДЭГ была проведена на стандартном образце золотосодержащей кварцевой руды РЗС-6 ГСО 5806-91. Руду разлагали с помощью бифторида аммония (NH_4HF_2), как описано в [120, 121]. Образовавшийся осадок растворяли в 2 мл царской водки, упаривали на плитке до влажных солей, после чего оставшийся осадок растворяли в 0.1М растворе HCl . Концентрирование и элюирование золота проводилось, как описано выше для тестовых растворов.

ГЛАВА 3 СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫХ, ИМИДАЗОЛИЛМЕТИЛИРОВАННЫХ И ТИОКАРБАМОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ «СИНТЕЗ В ГЕЛЕ»

3.1 Сорбционные свойства пиридилэтилированных производных хитозана

3.1.1 Влияние степени замещения на сорбционные свойства N-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ)

Как отмечалось в литературном обзоре (Глава 1), введение в структуру хитозана гетероциклических фрагментов – пиридил- и имидазолсодержащих заместителей, способных к формированию устойчивых пяти- и шестичленных хелатных циклов, является популярным методом повышения сорбционной емкости и селективности нативного полимера [122]. Ранее проведенные исследования сорбции ионов Pt(IV) и Pd(II) на пиридилэтильных производных хитозана [123] были посвящены высокозамещенным производным (СЗ=0.8), сшитым глутаровым альдегидом. При этом вопросы влияния степени замещения на сорбционные свойства, а также особенности взаимодействия данных производных с ионами Au(III) не рассматривались.

На Рисунке 3.1 приведены изотермы сорбции Au(III) из растворов HCl на производных 2-ПЭХ, отличающихся величиной СЗ. Для всех ионов благородных металлов сорбционная емкость возрастает с увеличением СЗ, и достигает для 2-ПЭХ с СЗ 0.8 значений, превышающих сорбционную емкость хитозана в 1.5-5 раз. При сорбции ионов благородных металлов в форме хлорокомплексов на хитозане и его азотсодержащих производных ведущую роль обычно отводят ионному обмену на протонированных азот-содержащих функциональных группах [3]. В этом случае рост сорбционной емкости замещенных производных связывают с увеличением общего содержания электронодонорных атомов в полимере. Вместе с тем, из Рисунка 3.1 видно, что максимальное увеличение

сорбционной емкости хитозана в результате модификации отмечается по отношению к ионам Pt(IV). Низкую сорбцию ионов Pt(IV) на азот-содержащих синтетических полимерах и хитозане часто связывают со значительно большим разнообразием ионных форм Pt(IV) в растворах, часть из которых имеет нейтральный заряд и практически не взаимодействует с полимером [76, 124].

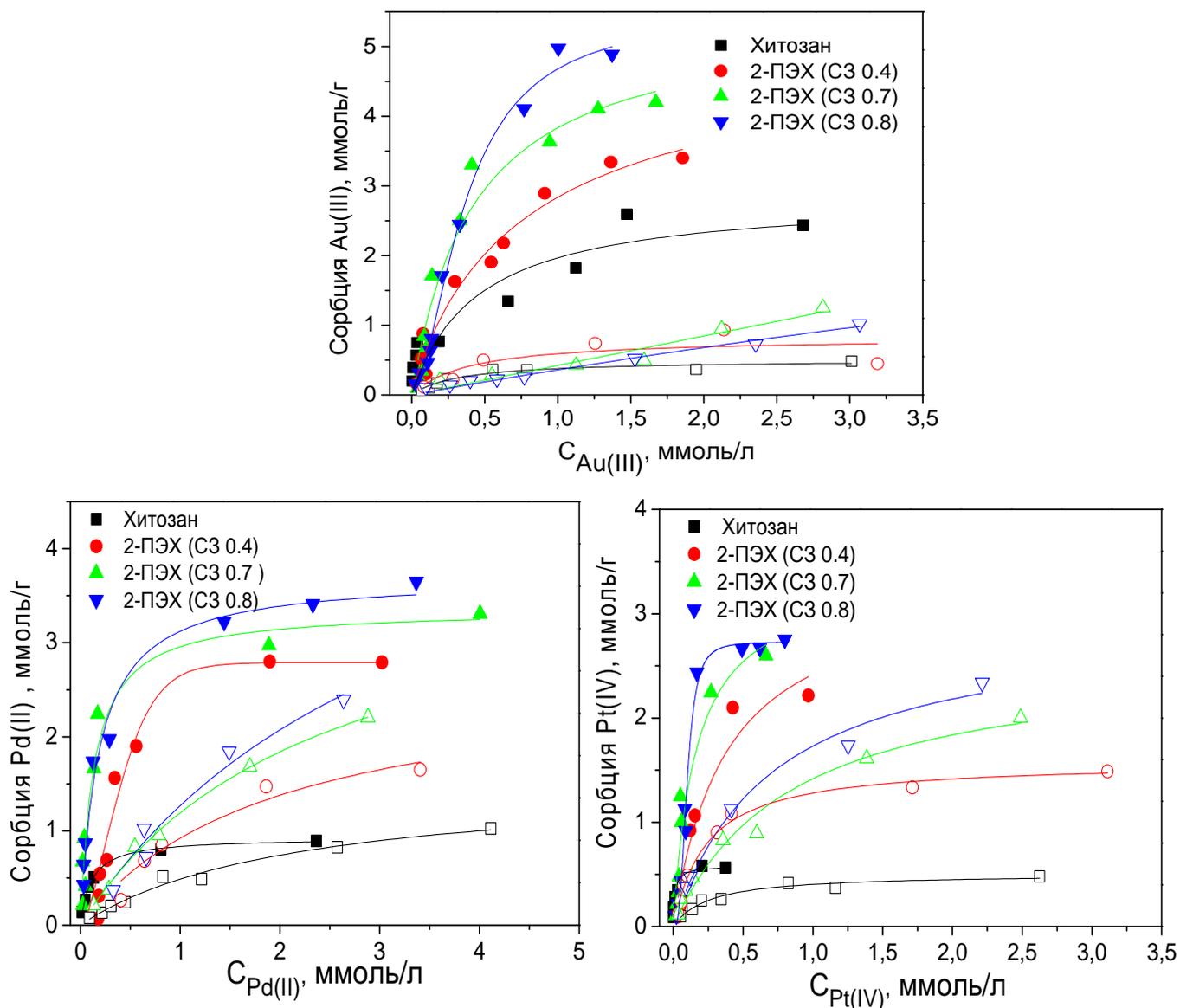


Рисунок 3.1 – Изотермы сорбции Au(III), Pt(IV) и Pd(II) на хитозане и 2-ПЭХ из растворов с различным содержанием HCl: заполненный символ – 0.1 М HCl; пустой символ – 1М HCl

Вероятно, введение в молекулу хитозана пиридилэтила, как более сильного комплексообразующего фрагмента, может приводить к разрушению некоторых комплексных ионов Pt(IV) в растворе с образованием новых комплексов с

участием групп полимера, в результате чего сорбционная емкость значительно возрастает. Очевидно, что в этом случае механизм сорбции не будет определяться исключительно ионным обменом.

Влияние концентрации хлорид-ионов, являющихся конкурирующими по отношению к анионным хлорокомплексам благородных металлов при ионо-обменном механизме сорбции, также существенно отличается для ионов Au(III), Pt(IV) и Pd(II). Несмотря на то, что увеличение концентрации HCl в растворе приводит не только к снижению сорбционной емкости 2-ПЭХ по всем исследуемым ионам, но и к переходу от изотерм высокого сродства, к изотермам низкого сродства (Рисунок 3.1), можно отметить, что наиболее значительно повышение концентрации HCl влияет на сорбционную емкость 2-ПЭХ по ионам Au(III), а наименее значительно – на сорбцию ионов Pt(IV) – Рисунок 3.2. Если в 0.1М растворе HCl сорбционная емкость 2-ПЭХ уменьшается в следующем ряду металлов Au(III)>Pd(II)>Pt(IV), что типично для большинства азот-содержащих сорбентов [57], то в 1М растворе HCl наблюдается инверсия ряда: Pd(II)≥Pt(IV)>Au(III). Возможной причиной менее выраженного влияния конкурирующих хлорид-ионов на сорбционную емкость 2-ПЭХ и хитозана по отношению к ионам Pt(IV) в 1М растворах HCl является изменение состава ионных форм Pt(IV) и доминирование в этих условиях ионов $[PtCl_6]^{2-}$ [125]. Таким образом, общее снижение сорбционной емкости из-за присутствия конкурирующих ионов может компенсироваться увеличением содержания в растворе ионной формы $[PtCl_6]^{2-}$, более эффективно участвующей во взаимодействии с атомами азота функциональных групп, чем другие формы Pt(IV) [3].

С применением уравнения Ленгмюра (Уравнение 2.7) была проведена обработка изотерм сорбции из 0.1М раствора HCl, представленных на Рисунке 3.1. Анализ рассчитанных параметров уравнения Ленгмюра (Таблица 3.1) позволяет сделать следующие выводы: во-первых, введение 2-пиридилэтильных групп во всех случаях приводит к увеличению сорбционной емкости (Q_{max}) по сравнению с хитозаном; во-вторых, константа сорбции (K_L) значительно

возрастает с увеличением СЗ 2-ПЭХ для ионов Pt(IV) и Pd(II) и слабо изменяется для ионов Au(III), что возможно, определяется различиями в механизмах сорбции данных ионов и будет рассмотрено более детально в Главе 4.

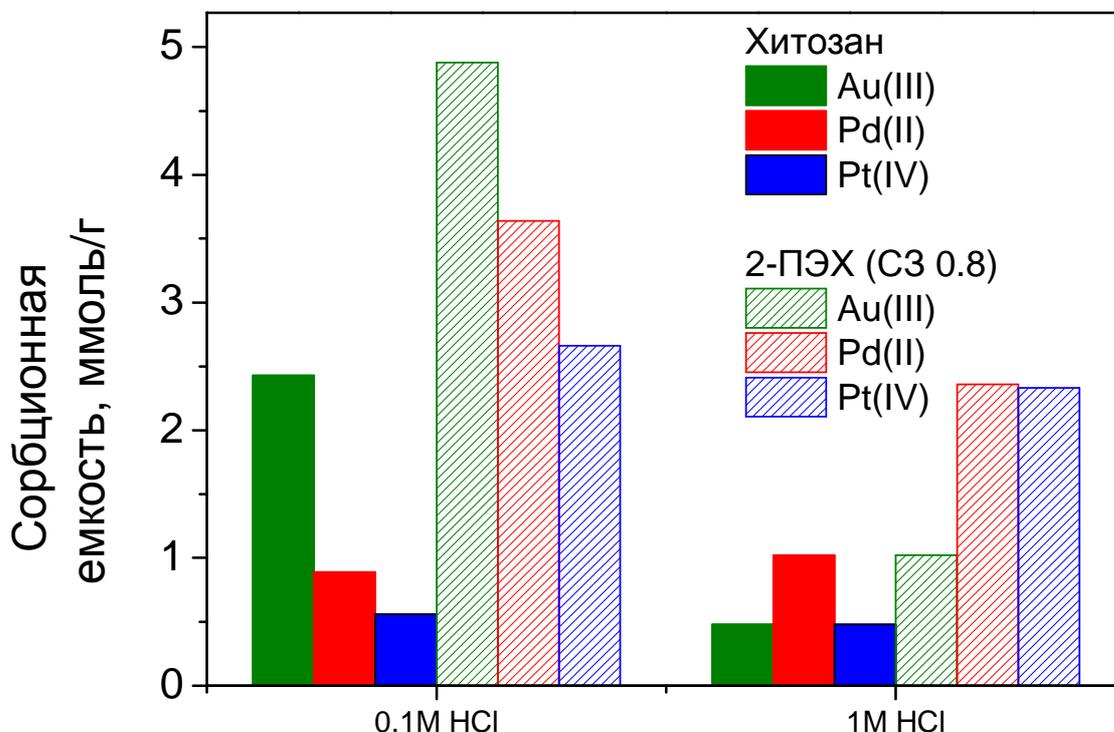


Рисунок 3.2 – Влияние концентрации HCl на сорбционную емкость хитозана и 2-ПЭХ (СЗ 0.8) по отношению к ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II)

В отдельных экспериментах было также установлено, что дальнейшее увеличение СЗ 2-ПЭХ до 1.0 не приводит к значимому росту сорбционной емкости по ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II). Таким образом, для получения высокеемких сорбционных материалов для извлечения ионов благородных металлов на основе 2-ПЭХ достаточно обеспечить СЗ 0.8.

Сравнение установленных сорбционных емкостей с литературными данными (Таблица 1.2) показывает, что 2-ПЭХ с СЗ 0.8 превосходит по емкостным характеристикам известные сорбенты на основе хитозана и не уступает синтетическим сорбентам для извлечения ионов благородных металлов серии ПОЛИОРГС.

В отличие от анионных форм благородных металлов, относящееся также к этой группе серебро, присутствует в катионной форме и сорбируется на хитозане и 2-ПЭХ при других условиях.

Таблица 3.1 – Параметры уравнения Ленгмюра для изотерм сорбции ионов благородных металлов на хитозане и его производных, K_L – константа Ленгмюра (л/ммоль), Q_{max} – максимальная сорбционная емкость (ммоль/г)

	Хитозан			2-ПЭХ						4-ПЭХ		
				СЗ 0.4			СЗ 0.8			СЗ 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

Как видно из Рисунка 3.3, способность 2-ПЭХ и хитозана к координации катионных форм металлов возрастает с ростом рН и депротонизацией атомов азота аминных и пиридинных групп. При этом сорбционная емкость 2-ПЭХ растет с увеличением СЗ и для высокозамещенных производных оказывается в среднем в 1.5–2.5 раз выше, чем для нативного хитозана, в диапазоне рН 4–8.

Более детально особенности сорбции ионов переходных металлов на 2-ПЭХ будут рассмотрены в разделе 3.1.2.2. Важно отметить, что незначительная сорбционная емкость 2-ПЭХ и хитозана по ионам переходных металлов при $pH < 2$, где наблюдается максимально эффективная сорбция ионов благородных металлов [3], обеспечивает возможность селективного разделения ионов благородных и переходных металлов в многокомпонентных растворах.

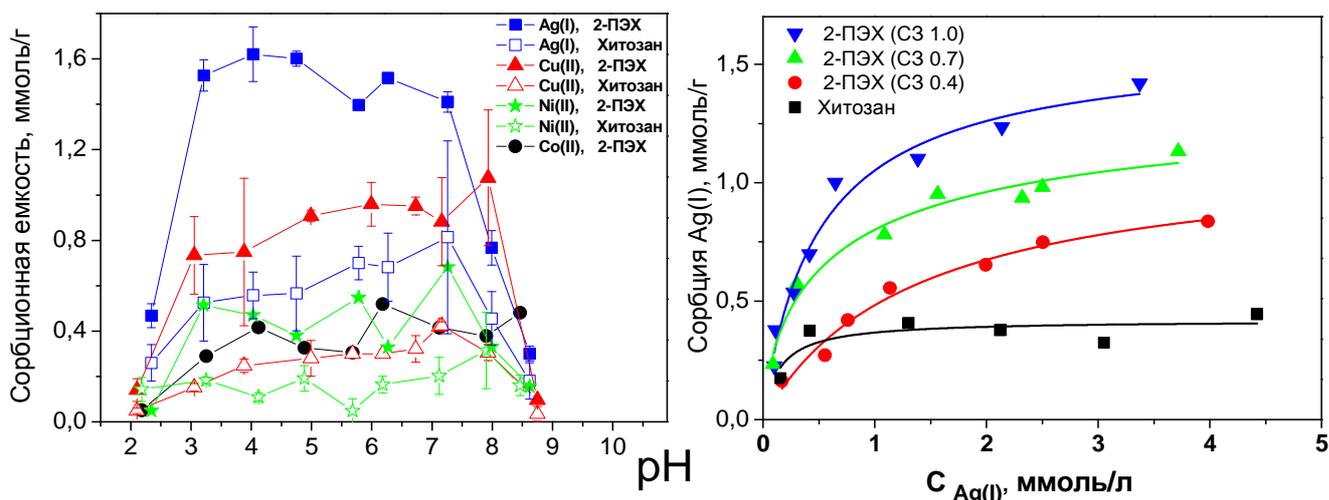


Рисунок 3.3 – Зависимость сорбционной емкости хитозана и 2-ПЭХ от рН (слева) и зависимость сорбции ионов Ag^+ на 2-ПЭХ от СЗ (справа)

3.1.2 Влияние изомерии заместителя на сорбционные свойства *N*-(2-(2-пиридил)этил)хитозана (2-ПЭХ) и *N*-(2-(4-пиридил)этил)хитозана (4-ПЭХ)

Важной проблемой является исследование свойств макромолекулярных изомеров и установление влияния их структуры на функциональные свойства, в частности, взаимодействие с ионами металлов, с целью направленного дизайна полимеров. Например, известна различная химическая активность поли-2- и поли-4-винилпиридинов, обусловленная не только разными электронодонорными свойствами, но и особенностями пространственного строения, оказывающими влияние, в том числе, на их взаимодействие с ионами металлов и противоположно заряженными полимерами [126–128].

Основным различием между производными 4-ПЭХ и 2-ПЭХ, рассматриваемыми здесь, является способность последнего полимера выступать в качестве бидентатного лиганда. Ранее в литературе отмечалась существенная разница в сорбционных свойствах хелатирующих и нехелатирующих изомеров как низко- [129], так и высокомолекулярных [39, 56]. Кроме этого, сравнение степени сшивки (СС) показало, что 4-ПЭХ, СС которого равна 0.28, более реакционноспособен при взаимодействии со сшивающим агентом по сравнению

со своим региоизомером 2-ПЭХ, для которого $СЗ$ составила 0.16. Степень набухания 2-ПЭХ и 4-ПЭХ в 0.1М растворе HCl составила – 400% и 150%, соответственно. Наиболее вероятной причиной различной реакционной способности могут являться меньшие пространственные затруднения при реакции нуклеофильного замещения в случае 4-ПЭХ, для которого возможно участие атома азота пиридинового кольца в качестве нуклеофила (Схема 3.1), в то время как в 2-ПЭХ нуклеофильность этого атома азота нивелирована вследствие образования внутримолекулярной водородной связи.

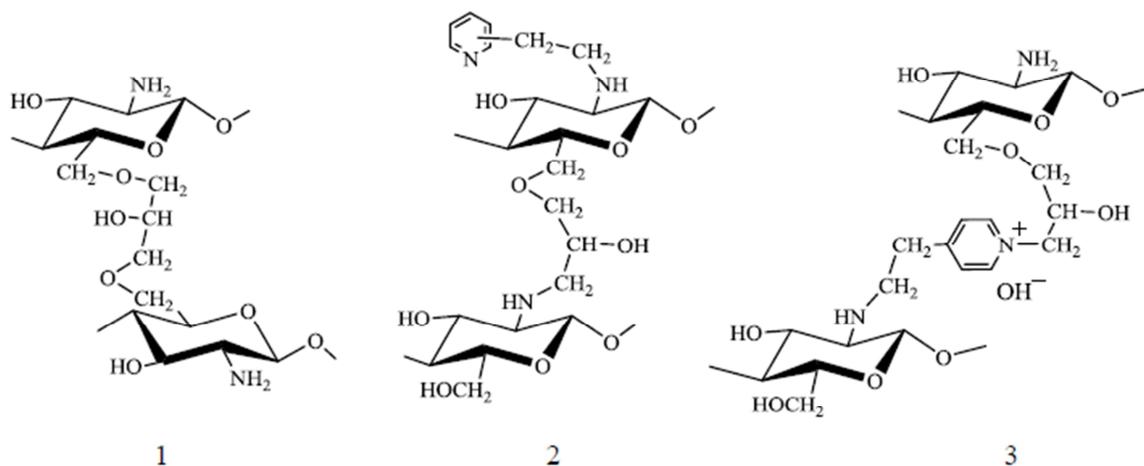


Схема 3.1 – Возможные структуры сшитых фрагментов 2-ПЭХ (1, 2) и 4-ПЭХ (1-3)

В результате сшивки изомеров 2-ПЭХ и 4-ПЭХ эпихлоргидрином формируется небольшое количество дополнительных гидроксильных групп [5, 12, 41] ($СЗ \leq 0.1$), а в случае 4-ПЭХ возможно образование также в небольшом количестве сильноосновных аммонийных центров ($СЗ \leq 0.06$) (Схема 3.1). Эти особенности могут внести дополнительный вклад в различие сорбционных свойств, так как известно, что даже незначительные количества новых типов функциональных групп, возникающих в результате сшивки, могут повлиять на емкость и селективность сорбции ионов металлов [5, 13, 30].

3.1.2.1 Особенности сорбции ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ

Для сравнения сорбционных свойств были выбраны ПЭХ изомеры с максимальной степенью замещения – СЗ 0.8. Из Рисунка 3.4 видно, что сорбционная емкость 2-ПЭХ по всем исследованным ионам благородных металлов выше по сравнению с 4-ПЭХ.

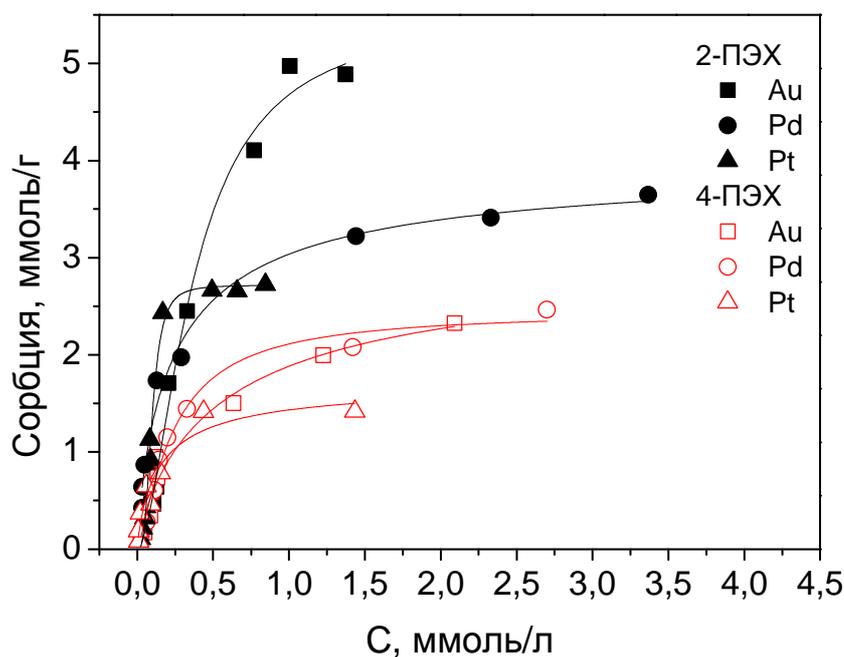


Рисунок 3.4 – Изотермы сорбции ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4- ПЭХ с СЗ 0.8 из 0.1М раствора HCl

Наиболее заметное снижение сорбционной емкости 4-ПЭХ отмечается для ионов Au(III), при этом константы Ленгмюра для изотерм сорбции на 4-ПЭХ и 2-ПЭХ отличаются незначительно (Таблица 3.1). Для ионов Pd(II), напротив, константы Ленгмюра для 2-ПЭХ заметно выше, чем для 4-ПЭХ. Этот факт позволяет предположить, что 2-пиридилэтильные производные могут образовывать устойчивые хелаты или квазихелаты [39] с Pd(II) согласно Схеме 3.2. При этом нельзя исключить возможность образования и других комплексов Pd(II) и Pt(IV) с производными хитозана, что может сопровождаться разрушением анионных хлорокомплексов $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$.

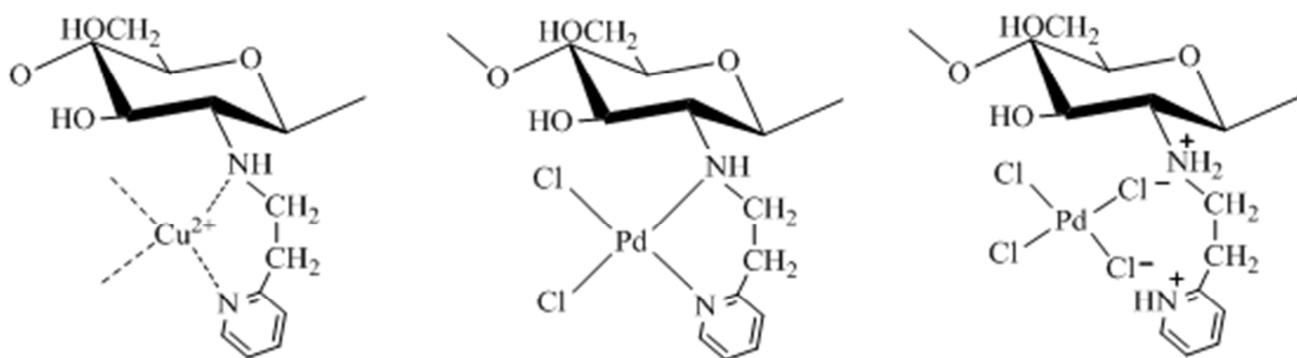


Схема 3.2 – Предполагаемые структуры хелатов Cu(II) и Pd(II), а также квазихелатов Pd(II) с 2-ПЭХ

Исследование влияния концентрации хлоридов в растворе на сорбцию ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ показало, что существенные различия отмечаются только для ионов Au(III) – Рисунок. 3.5, снижение сродства к которым в 1М растворе HCl в случае более жесткоштитого 4-ПЭХ заметно ниже. Вместе с тем, можно отметить, что ни 2-ПЭХ, ни 4-ПЭХ не являются подходящими сорбентами для извлечения ионов Au(III) из 1М растворов HCl. Менее выраженное влияние концентрации хлоридов на сорбцию ионов Pd(II) и Pt(IV), отмеченное выше для 2-ПЭХ, характерно и для 4-ПЭХ.

Таким образом, можно сделать вывод, что при равной степени замещения 2-ПЭХ имеет более высокую сорбционную емкость по сравнению с 4-ПЭХ, что с одной стороны, является результатом его способности образовывать хелаты с поливалентными ионами, а с другой – меньшей степенью сшивки и большей набухаемостью полимера, обеспечивающей лучшую диффузию ионов в гранулы полимера.

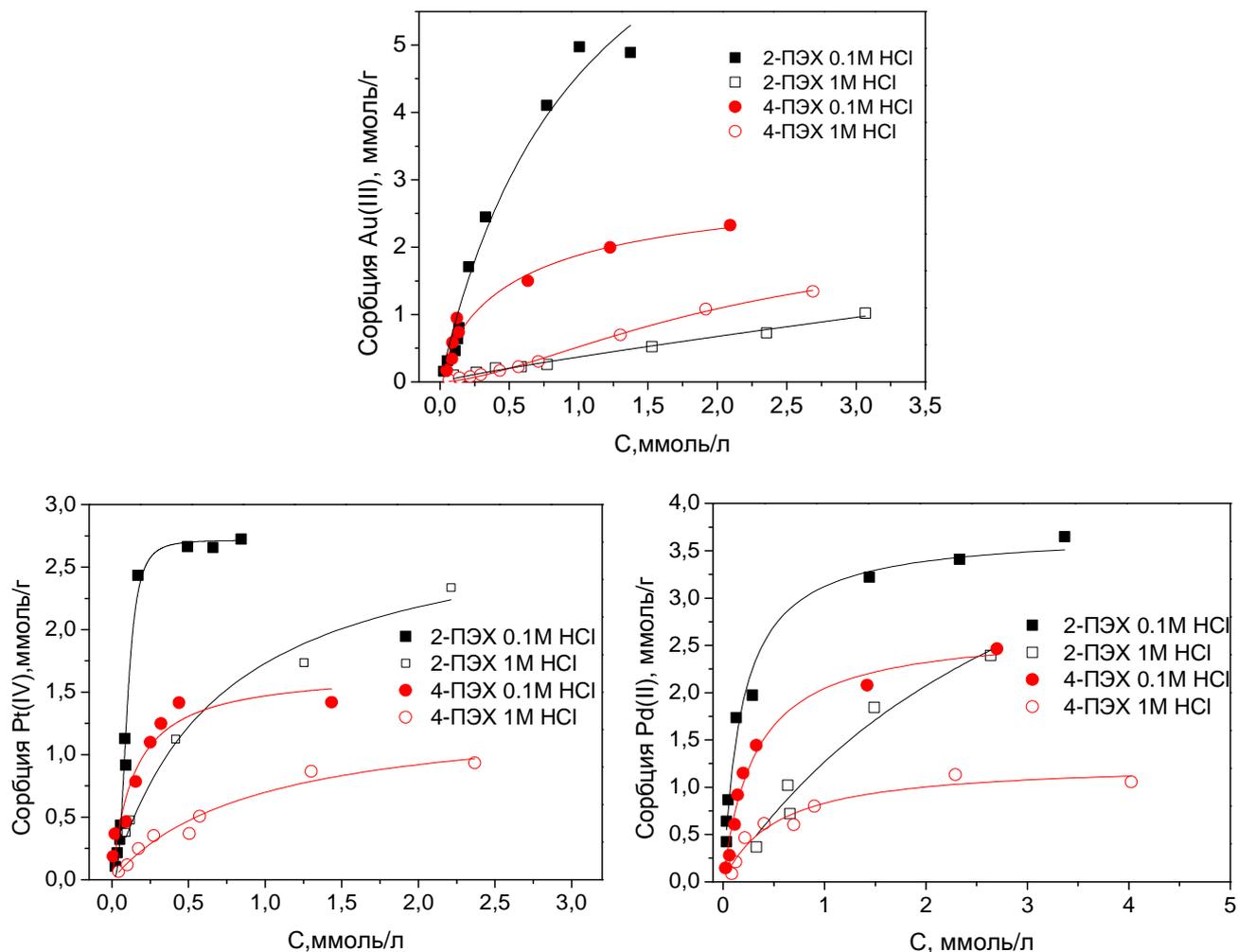


Рисунок 3.5 – Влияние концентрации HCl на сорбцию ионов благородных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ

3.1.2.2 Особенности сорбции ионов переходных металлов на 2-ПЭХ и 4-ПЭХ

Значительные различия в сорбционных свойствах 2-ПЭХ и 4-ПЭХ с СЗ 0.8 по отношению к ионам переходных металлов иллюстрируются Рисунок 3.6. Видно, что введение 4-пиридилэтильных функциональных групп приводит по сравнению с модификацией 2-пиридилэтильными фрагментами к заметно меньшему увеличению сорбционной емкости хитозана или, вообще, не оказывает влияния на сорбционную емкость, как это происходит в случае ионов Ag^+ .

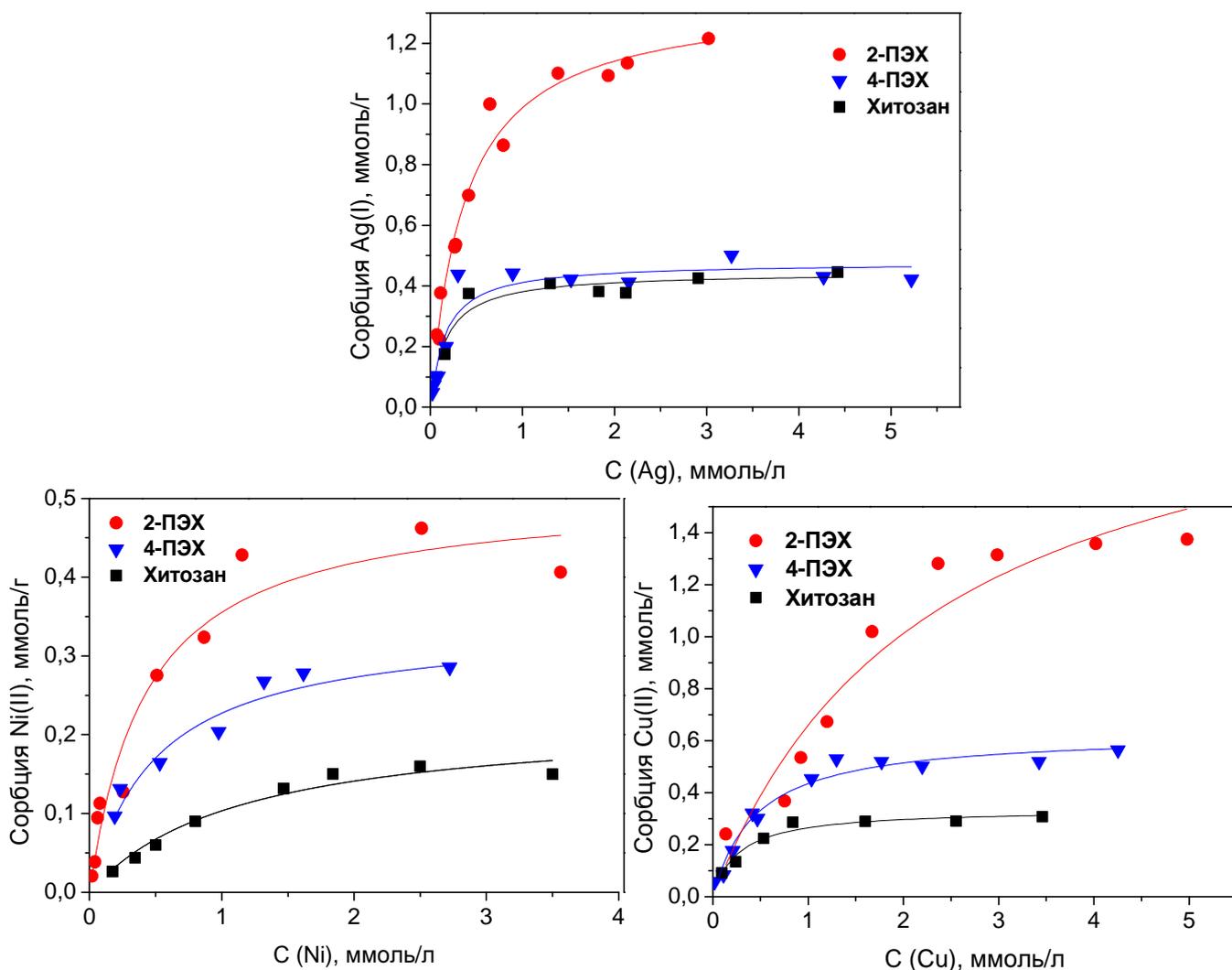


Рисунок 3.6 – Изотермы сорбции ионов переходных металлов на хитозане, 2-ПЭХ и 4-ПЭХ из 1М раствора NH_4NO_3 при pH 5.3

Такие значительные различия, вероятно, обусловлены возможностью образования шестичленного хелатного кольца в случае 2-пиридинильных производных и ионов двухвалентных металлов (Схема 3.2). Ранее было показано, что при переходе от N-(2-пиридилметил)хитозана (2-ПМХ) к N-(4-пиридилметил)хитозану (4-ПМХ) наблюдается двукратное снижение сорбционной емкости по ионам Cu^{2+} [56]. В случае гомологов 2-ПЭХ и 4-ПЭХ сорбционная емкость снижается значительно – Рисунок 3.6. Таким образом, пиридилэтильные производные вне зависимости от того, способны они к хелатированию или нет, менее активно взаимодействуют с ионами металлов по сравнению с пиридилметильными производными.

По-видимому, это обусловлено уменьшением общей Льюисовской донорности аминоалкилпиридильного фрагмента с увеличением длины алкильного радикала и формированием в случае 2-ПЭХ шестичленного хелатного цикла, менее устойчивого по сравнению с пятичленным циклом, образуемым в случае 2-ПМХ.

Сравнительный анализ сорбционной емкости 2-ПЭХ с литературными данными [40, 41] показал, что для известных ранее производных сорбционная емкость по ионам Cu^{2+} была значительно ниже и не превышала 0.2 ммоль/г, вероятно, из-за различия в структуре сшивки матриц. При этом полученные нами значения сорбционной емкости достаточно близки к значениям для несшитого 2-ПМХ - 1.6 ммоль/г [56], что говорит об удачно выбранном нами методе сшивки, обеспечивающем сохранение сорбционных свойств полимера.

Важно отметить, что вариант координации ионов $\text{Cu}(\text{II})$, представленный на Схеме 3.2, не является единственно возможным. В литературе рассматривают две возможные модели комплексообразования с хитозаном и его производными – «мостиковую», описывающую координацию иона металла с участием нескольких аминогрупп (или других функциональных групп в случае производных), принадлежащих к разным глюкозаминовым звеньям одной или разных полимерных цепей – (Структура 1, Схема 3.3) [130], и «маятниковую модель», описывающую координацию иона металла с участием одной аминогруппы (Структуры 2 и 3, Схема 3.3) [131].

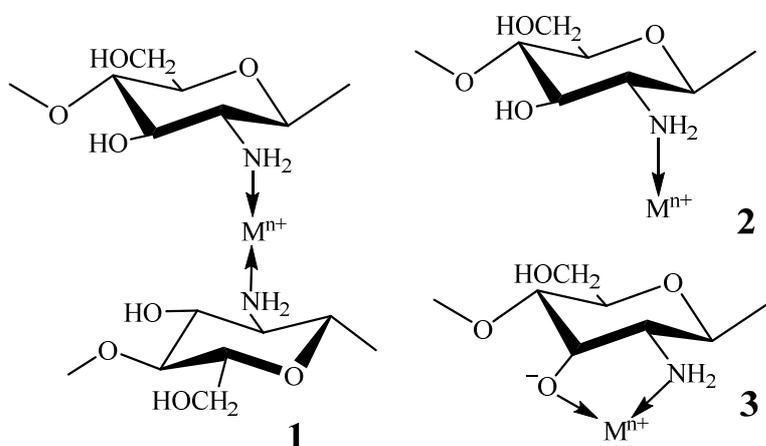


Схема 3.3 – Предполагаемые структуры комплексов металлов с хитозаном

Вопрос о том, какая модель более реалистична, остается дискуссионным, при этом наиболее вероятно, что в зависимости от условий сорбции и отношения металл/лиганд могут реализовываться все из представленных моделей [132].

С учетом того, что производные разной структуры могут образовывать комплексы разной устойчивости в разном соотношении, при сравнении сродства производных по отношению к ионам переходных металлов целесообразнее сравнивать не константы сорбции, рассчитанные по уравнению Ленгмюра (Таблица 3.2), а коэффициенты аффинности, равные $K_L \cdot Q_{\max}$ [19].

Таблица 3.2 – Параметры уравнения Ленгмюра для изотерм сорбции ионов переходных металлов на хитозане и его производных, K_L – константа Ленгмюра (л/ммоль), Q_{\max} – максимальная сорбционная емкость (ммоль/г), K_A – коэффициент аффинности

	Хитозан			2-ПЭХ С3 0.8			4-ПЭХ С3 0.8		
	Cu(II)	Ag(I)	Ni(II)	Cu(II)	Ag(I)	Ni(II)	Cu(II)	Ag(I)	Ni(II)
K_L	3.67	5.94	0.87	1.25	2.59	3.18	2.23	6.52	2.00
Q_{\max}	0.34	0.45	0.22	1.55	1.34	0.48	0.63	0.48	0.34
R	0.96	0.85	0.96	0.92	0.99	0.97	0.97	0.95	0.92
K_A	1.25	2.64	0.19	1.67	3.47	1.53	1.40	3.11	0.68

Постепенное увеличение сорбционной емкости Cu^{2+} и Ni^{2+} и коэффициента аффинности в ряду хитозан<4-ПЭХ<2-ПЭХ отражает влияние возрастания количества электронодонорных групп в 4-ПЭХ по сравнению с хитозаном и возникающую возможность образования хелатов для 2-ПЭХ по сравнению с 4-ПЭХ. Однако, крайне незначительное увеличение сорбционной емкости по ионам Ag^+ для 4-ПЭХ по сравнению с хитозаном является неожиданным результатом.

Для выяснения возможных причин низкой сорбционной емкости 4-ПЭХ по ионам Ag^+ в рамках теории функционала плотности были проведены расчеты энергий образования для наиболее вероятных структур комплексов, представленных на Схеме 3.4 [113].

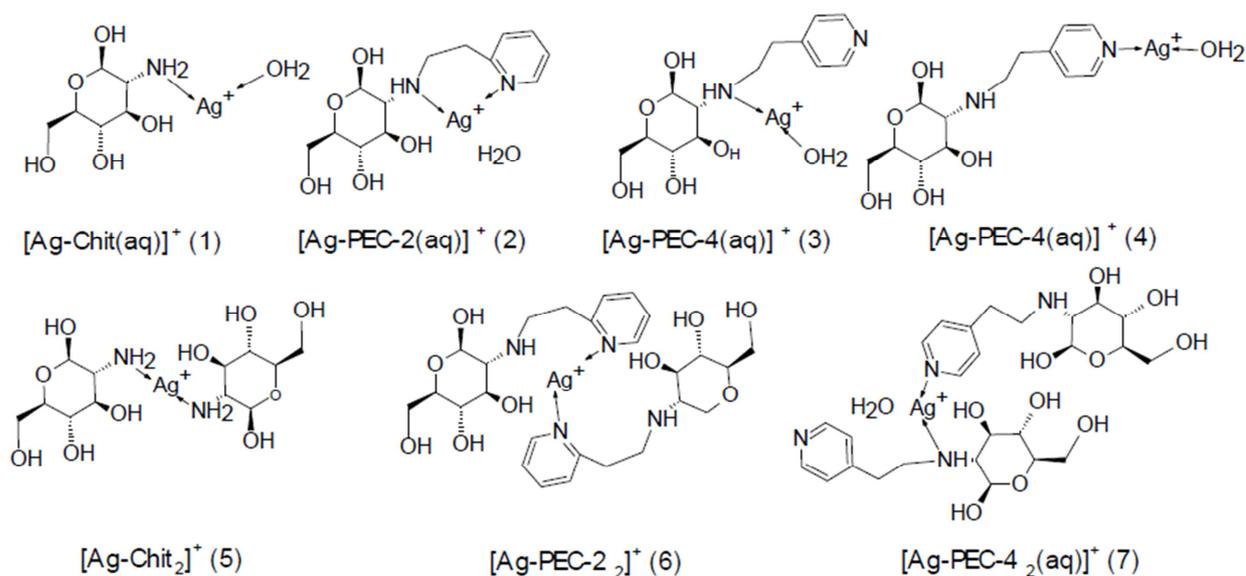


Схема 3.4 – Предполагаемые структуры «маятниковых» (верхняя строка) и «мостиковых» комплексов хитозана и его производных с Ag^+

Расчеты выполнены н.с. Войтом А. В. и м.н.с. Портнягиным А.С. (ИХ ДВО РАН). Структуры, представленные на Схеме 3.4, соответствуют «маятниковой» (1-4) и «мостиковой» (5-7) моделям. Оба производных – 2-ПЭХ и 4-ПЭХ имеют дополнительные координационные центры относительно хитозана – атомы азота пиридинового кольца, но образование хелата возможно только для 2-ПЭХ, тогда как координирование ионов Ag^+ 4-ПЭХ может проходить с участием либо аминогруппы, либо атома азота гетероцикла (Схема 3.4, структуры 3 и 4 соответственно).

Приведенные в Таблице 3.3 данные о рассчитанных относительных энергиях образований комплексов свидетельствуют о том, что «маятниковая модель» комплекса с Ag^+ , очевидно, обеспечивающая максимальную сорбционную емкость, энергетически выгодна только для 2-ПЭХ, во всех остальных случаях формируются только «мостиковые» комплексы.

Таблица 3.3 – Относительная энергия (ΔE) формирования комплексов Ag^+ с хитозаном и его производными (в фигурных скобках указан номер соответствующей структуры на Схеме 3.4)

Комплекс	Относительная энергия образования комплексов, кДж/моль	
	«маятниковая» модель	«мостиковая» модель
Ag^+ -хитозан	-1{1}	-52{5}
Ag^+ -2-ПЭХ	-36{2}	-81{6}
Ag^+ -4-ПЭХ	-7{3}	-32{7}
Ag^+ -4-ПЭХ	15{4}	

Поскольку относительная энергия формирования комплекса Ag^+ -4-ПЭХ (Структура 4, Схема 3.4) положительна, только азот аминогруппы 4-ПЭХ может участвовать во взаимодействии с ионами Ag^+ , вследствие чего константы сорбции и сорбционные емкости 4-ПЭХ и хитозана мало отличаются (Таблица 3.3). Наконец, несмотря на возможность формирования 2-ПЭХ комплексов «маятниковой» структуры, «мостиковая» модель более энергетически выгодна, но, вероятно, не является доминирующей при высоких степенях заполнения сорбента, что может объяснить более низкие константы сорбции для 2-ПЭХ по сравнению с хитозаном и 4-ПЭХ (Таблица 3.3), несмотря на максимальный коэффициент аффинности.

Таким образом, было установлено, что при равной степени замещения хелатообразующий изомер 2-ПЭХ имеет сорбционную емкость по ионам Cu^{2+} в 2.5 раза выше, чем 4-ПЭХ, и в 5 раз выше, чем хитозан. Изменение сорбционной емкости 2-ПЭХ, 4-ПЭХ и хитозана по другим ионам металлов соответствует ряду Ирвинга - Вильямса для O, N – лигандов: $Cu(II) > Ni(II) > Co(II)$. При этом введение 4-пиридилэтильных фрагментов не приводит к изменению сорбционной емкости хитозана по ионам Ag^+ , что связано с невозможностью участия атома азота пиридинового кольца в координации, в результате чего взаимодействие Ag^+ - 4-ПЭХ сводится к координации иона только с участием аминогрупп.

3.2 Сорбционные свойства имидазолилметильных производных хитозана

Вследствие того, что имидазол является эффективным комплексообразователем для ионов d-металлов [133], отмечается достаточно высокий интерес к ковалентной модификации полимеров имидазол-содержащими группами [134, 135]. Тем не менее, получение имидазол-содержащих сорбентов с пendantsными группами слабо развито в связи с малой доступностью функционализирующих имидазол-содержащих реагентов. В связи с этим, особый интерес представляет исследование имидазольных производных хитозана, полученных эффективным одностадийным методом с использованием коммерчески доступных имидазолилметанолов [114].

3.2.1 Сорбция ионов благородных металлов на N-(4(5)-имидазолил)метилхитозане (ИМХ)

Особенностью синтеза ИМХ является протекание параллельной реакции сшивки при СЗ хитозана выше 0.3 [115]. Предварительные исследования показали, что увеличение степени сшивки с ростом СЗ настолько значительно, что величины сорбционной емкости полученных производных ИМХ мало зависят от СЗ (Приложение, Рисунок 5П). В связи с этим, основным направлением исследований была оценка влияния природы сшивающего агента и степени сшивки на сорбционные свойства ИМХ с СЗ 0.23. Структуры фрагментов ИМХ, сшитых с использованием различных агентов представлены на Схеме 3.5.

Из представленных на Рисунке 3.7 изотерм сорбции видно, что низкозамещенные производные ИМХ имеют более низкие сорбционные емкости по отношению к ионам Au(III), Pd(II), Pt(IV), чем рассмотренные выше пиридилэтильные производные с СЗ 0.8. Вместе с тем, относительно хитозана все производные ИМХ демонстрируют более высокие сорбционные емкости по ионам Pd(II) и Pt(IV), но практически аналогичную сорбционную емкость по ионам Au(III).

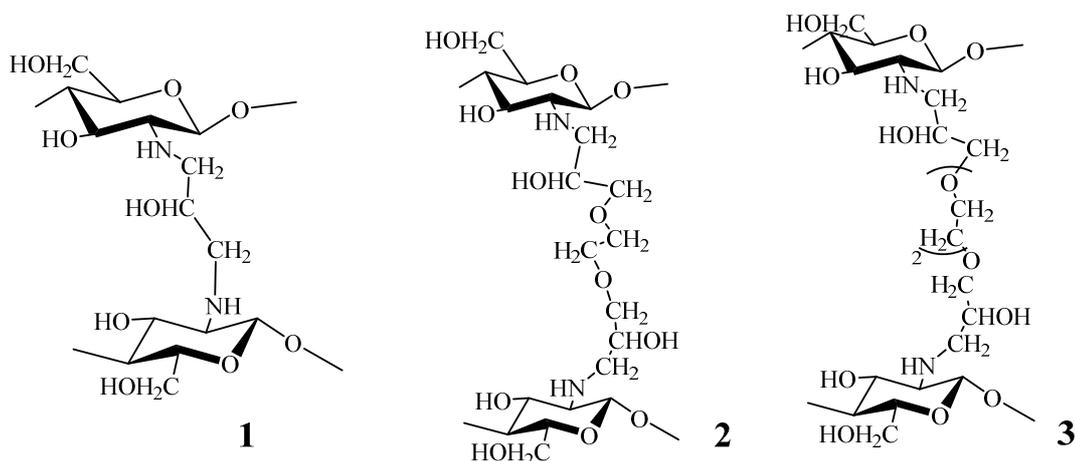


Схема 3.5 – Структура фрагментов ИМХ, сшитых различными реагентами: 1-эпихлоргидрином (ИМХ-Э), 2- диглицидиловым эфиром этиленгликоля (ИМХ-ДГЭЭГ), 3- диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (ИМХ-ДГЭДЭГ)

Анализ изотерм сорбции (Рисунок 3.7) и данных о максимальных сорбционных емкостях сорбентов ряда ИМХ (Таблица 3.4) показывает, что сорбционные емкости материалов, полученных сшивкой эпихлоргидрином и диглицидиловыми эфирами, резко отличаются. Видно, что наиболее емкие сорбенты для извлечения ионов благородных металлов из 0.1М растворов HCl получают в результате сшивки эпихлоргидрином. Именно этот материал имеет наименее жесткую структуру и характеризуется наибольшей степенью набухания (Таблица 3.4).

Вероятно, что вследствие жесткой структуры материалов, сшитых диглицидиловыми эфирами, диффузия ионов в матрицу ограничена, и не все функциональные группы вовлекаются во взаимодействие, что приводит к снижению сорбционной емкости.

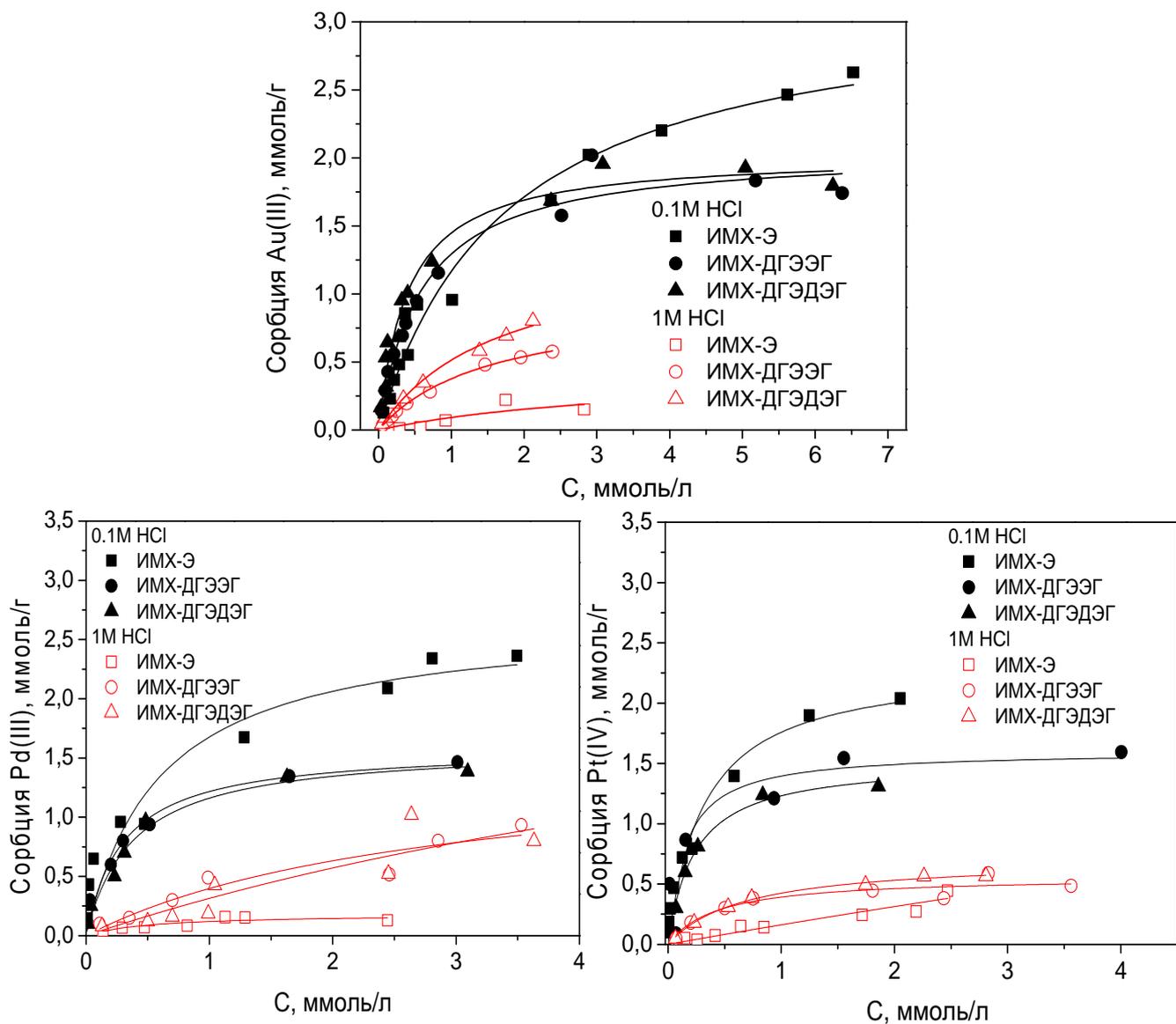


Рисунок 3.7 – Изотермы сорбции ионов Au(III), Pt(IV), Pd(II) на ИМХ-Э, ИМХ-ДГЭЭГ и ИМХ-ДГЭДЭГ из растворов 0.1М HCl (заполненный символ) и 1М HCl (пустой символ)

Оценка влияния конкурирующих хлорид-ионов на сорбцию ионов благородных металлов на ИМХ показала, что, как и в случае 2-ПЭХ и 4-ПЭХ, сорбционная емкость по всем ионам в 1М растворе HCl значительно падает, а максимальное падение емкости отмечается для ионов Au(III).

Таблица 3.4 – Сорбционная емкость хитозана и ИМХ, сшитых различными реагентами, по ионам благородных металлов

	Степень набухания в 0.1М HCl	Сорбционная емкость, ммоль/г					
		0.1М HCl			1М HCl		
		Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)	Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)
Хитозан	75±15	2.43	0.56	0.89	0.48	1.02	0.48
ИМХ-Э	250±19.2	2.4±0.2	1.9±0.1	2.35±0.01	0.18±0.05	0.31±0.07	0.6±0.2
ИМХ-ДГЭЭГ	167±8.3	1.9±0.3	1.50±0.04	1.41±0.08	0.53±0.04	0.45±0.08	0.7±0.2
ИМХ-ДГЭДЭГ	148±10.5	2.0±0.3	1.20±0.05	1.36±0.03	0.88±0.11	0.54±0.04	0.7±0.2

При этом наиболее чувствителен к повышению содержания хлорид-ионов в растворе оказался наиболее емкий в 0.1М растворе HCl материал – ИМХ, сшитый эпихлоргидрином (ИМХ-Э). Величины сорбционной емкости ИМХ-Э в 1М HCl оказались заметно ниже по сравнению с емкостью жестко сшитых матриц ИМХ-ДГЭЭГ и ИМХ-ДГЭДЭГ. При этом в выбранном ряду диглицидиловых эфиров длина оксиэтильного фрагмента практически не сказывается на величине сорбции.

Эффект влияния степени сшивки на сорбционную емкость и селективность известен для синтетических ионитов [136]. В рассматриваемом случае наиболее вероятное объяснение различных тенденций при сорбции ионов благородных металлов на сшитых ИМХ из растворов с низкой и высокой концентрацией хлоридов заключается в неравномерном распределении малых ионов между раствором и полимером. В результате этого в фазе сильно набухающего материала концентрация хлоридов-ионов, конкурирующих за обменные центры с хлорокомплексами благородных металлов, значительно выше, соответственно, селективность и сорбционная емкость – ниже.

Таким образом, несмотря на меньшую сорбционную емкость, жестко сшитые матрицы, полученные с использованием диглицидиловых эфиров, более перспективны для концентрирования ионов благородных металлов из растворов с повышенным содержанием хлоридов.

3.2.2 Сорбция ионов переходных металлов на имидазолилметильных производных хитозана

Влияние сшивающего агента на свойства ИМХ также проявляется при сорбции ионов переходных металлов: сорбционная емкость снижается с повышением жесткости матрицы (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Сорбционная емкость хитозана и ИМХ, сшитых различными реагентами, по ионам переходных металлов (1М NH₄NO₃, pH 5.3)

	Сорбционная емкость, ммоль/г			
	Cu(II)	Ag(I)	Co(II)	Ni(II)
Хитозан	0.31±0.02	0.45±0.03	0.06±0.01	0.15±0.04
ИМХ-Э	1.07±0.08	1.9±0.2	0.84±0.02	1.12±0.06
ИМХ-ДГЭЭГ	0.20±0.05	1.07±0.07	0.28±0.25	0.18±0.01
ИМХ-ДГЭДЭГ	0.25±0.07	1.14±0.01	0.16±0.09	0.15±0.05

Сравнение сорбционных свойств ИМХ производных с рассмотренными выше 2-ПЭХ производными хитозана (Рисунок 3.8) обнаруживает ряд важных фактов. Во-первых, сорбционная емкость самого высокочемического материала в ряду ИМХ – ИМХ-Э (СЗ 0.23) по ионам Cu²⁺ сопоставима с емкостью высокозамещенных пиридилэтильных производных (СЗ 0.8), а по ионам Ag⁺ и Co²⁺ и Ni²⁺ заметно выше (Таблица 3.5, Рисунок 3.8).

При этом сорбционная емкость ИМХ-Э по ионам Ag⁺ выше, чем для синтетического имидазолсодержащего сорбента (0.47 ммоль/г при pH 5.5) [137].

Во-вторых, ИМХ-Э, в отличие от 2-ПЭХ, характеризуется достаточно высокой сорбционной емкостью по ионам Co²⁺ и Ni²⁺ (Таблица 3.5, Рисунок 3.8), которые сорбируются на хитозане в очень незначительных количествах. На Схеме 3.6 представлены возможные структуры комплексов ИМХ с ионами Ni²⁺ и Ag⁺.

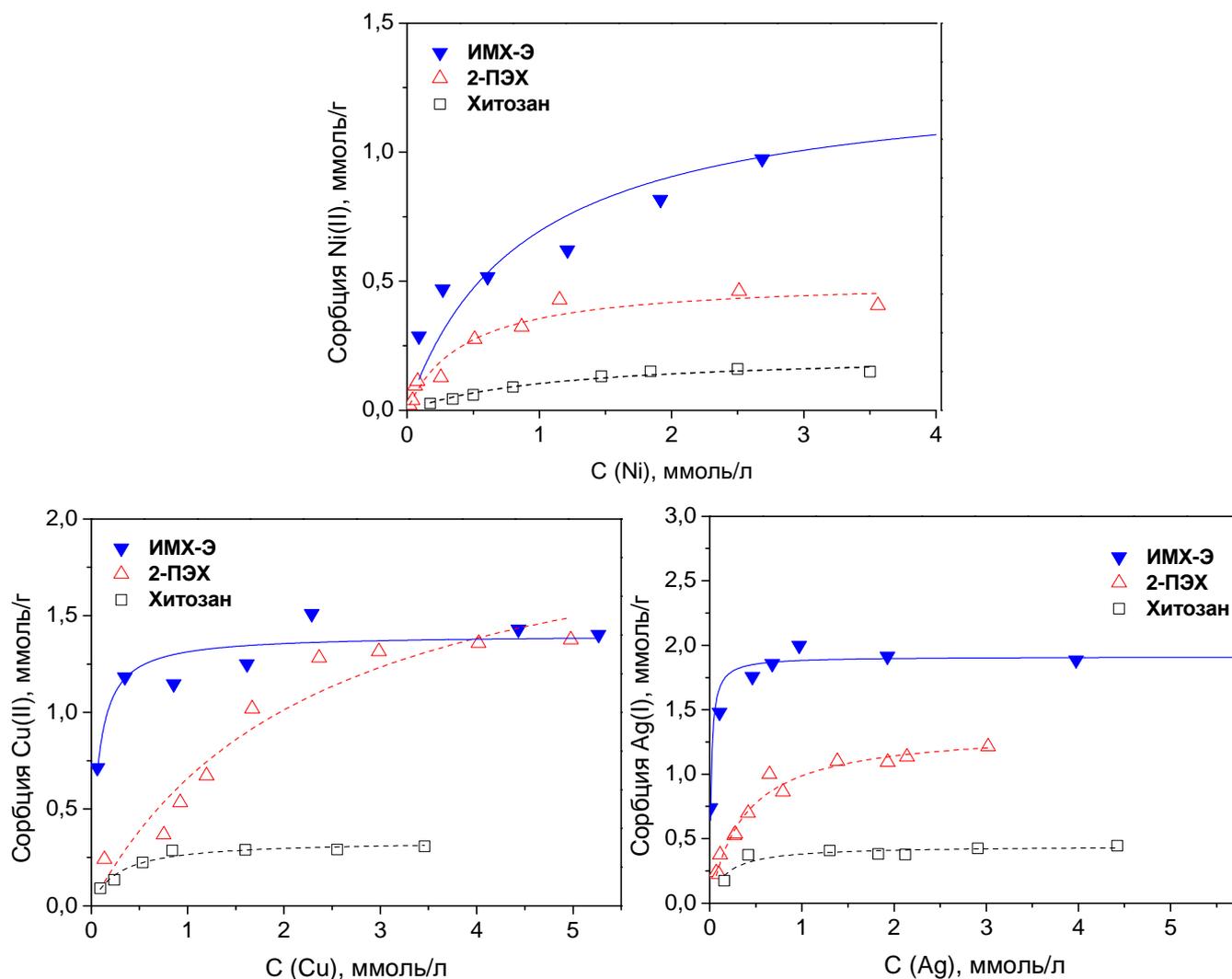


Рисунок 3.8 – Изотермы сорбции ионов переходных металлов на ИМХ, сшитом эпихлоргидрином (ИМХ-Э). Изотермы сорбции на хитозане и 2-ПЭХ приведены для сравнения

Наиболее вероятной конфигурацией для комплексов с Ni^{2+} , координационное число которого в аналогичных соединениях равно шести [140, 141], является «мостиковая» модель. В этом случае образуется пять координационных связей с лигандом, три из которых – с атомами азота.

Для ионов Ag^+ , с координационным числом два, возможно образование как «мостиковых», так и «маятниковых» структур, как следствие, сорбционная емкость по ионам Ag^+ заметно выше.

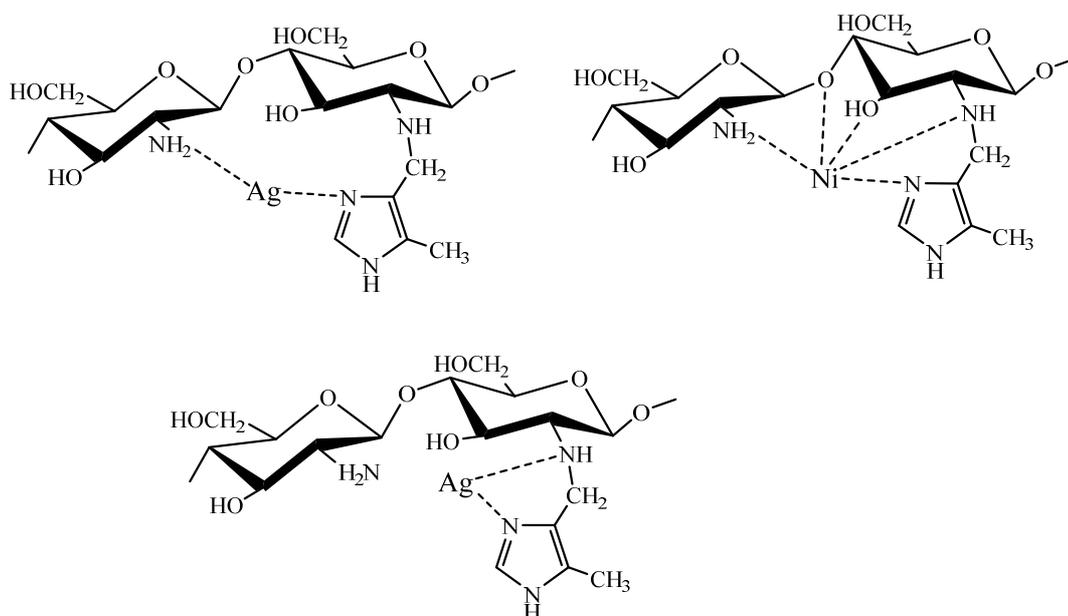


Схема 3.6 – Вероятные структуры комплексов ИМХ с Ni^{2+} и Ag^+

В связи с высоким интересом к никелю, как альтернативе катализаторам на основе палладия [140], большой интерес производные ИМХ представляют в качестве полимерных носителей катализаторов [141], а также никель-содержащих фаз для металл-аффинной хроматографии [142].

3.3 Сорбционные свойства тиокарбамоильных производных хитозана (ТКХ)

Как уже отмечалось в Главе 1, модифицирование хитозана серу-содержащими функциональными группами широко используется для улучшения его сорбционных свойств по отношению к ионам благородных [19, 20, 25, 68, 72] и некоторых переходных [59, 63, 64, 73] металлов, что обеспечивается как за счет формирования дополнительных координационных центров, так и за счет снижения влияния рН и концентрации конкурирующих ионов на сорбционные свойства. Хотя диапазон сорбционных емкостей, приводимых в литературе для производных такого типа, чрезвычайно широк (Таблица 1.3), максимальные значения характерны именно для производных с остатками тиомочевины и рубеоновой кислоты. Тем не менее, влияние СЗ таких производных на сорбционную емкость ранее не рассматривалось.

Предыдущие исследования по сорбции ионов благородных металлов серусодержащими, в том числе тиокарбамоильными, производными хитозана показали, что оптимальное для сорбции значение рН равно 2 [19, 64, 76]. При этом значении рН и были проведены исследования влияния СЗ на сорбционную емкость, результаты которых приведены на Рисунке 3.9.

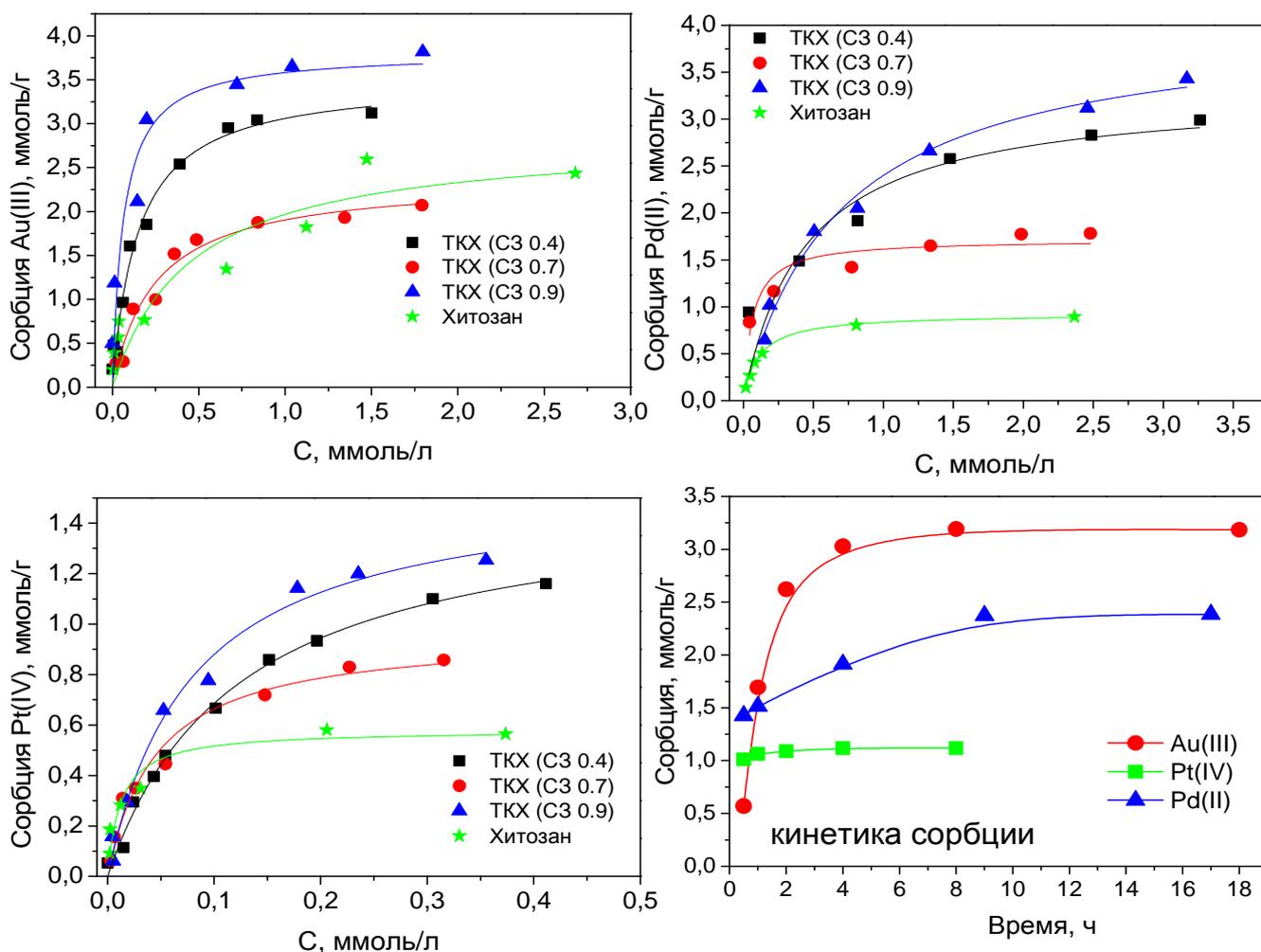


Рисунок 3.9 – Изотермы сорбции Au(III), Pd(II) и Pt(IV) на тиокарбамоилхитозанах (TKX) с различной степенью замещения (СЗ), рН 2 и кинетика сорбции ионов благородных металлов на ТКХ с СЗ 0.9

Видно, что сорбционная емкость хитозана по всем ионам благородных металлов растет с увеличением СЗ. При этом важно отметить, что в отличие от ранее рассмотренных азотсодержащих производных хитозана, сорбция на ТКХ имеет некоторые особенности. Как видно из Рисунка 3.9, сорбционная емкость

низкозамещенного производного с СЗ 0.4 по ионам Au(III) не выше, чем для нативного хитозана. При этом в растворе после сорбции визуализировали коллоидное золото (по розовому окрашиванию) и образование на стенках стеклянной посуды «золотого зеркала».

В связи с тем, что в данном случае установить равновесную концентрацию золота в растворе было затруднительно, все приведенные величины сорбции установлены после разложения сорбента.

Наиболее вероятной причиной такого поведения ТКХ является реакция изомеризации в соответствии со Схемой 2.1, в результате которой образуются свободные роданид-ионы, с которыми может происходить вынос из фазы сорбента в раствор координированных и частично восстановленных ионов Au(III) и коллоидного золота. Особенно характерен этот процесс для низкозамещенных производных, в которых степень сшивки, протекающей одновременно с модификацией (Схема 3.7), низка. Кроме того, низкозамещенные производные в большей степени сохраняют свойства нативного хитозана, сорбция Au(III) на котором, как будет показано далее в Главе 4, сопровождается образованием элементарного золота.

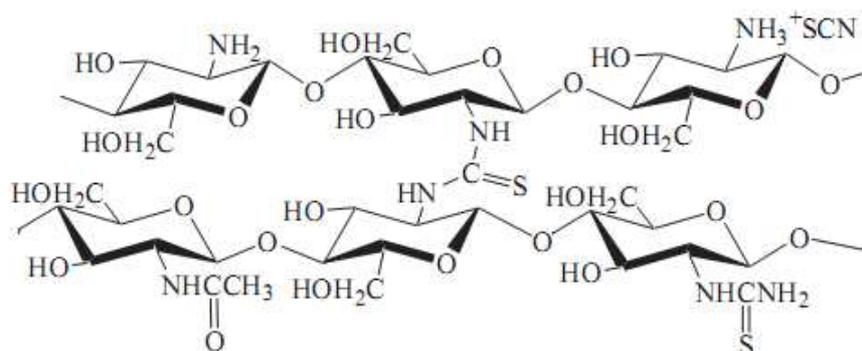


Схема 3.7 – Вероятная структура межмолекулярных мостиковых сшивок в ТКХ

ТКХ всех исследованных степеней замещения и продукты их гидразинолиза нерастворимы в кислотах, что подтверждает сохранение межмолекулярных поперечных связей, а экспериментальные данные, приведенные в работе [116], говорят о вовлеченности около 10% тиокарбамоильных групп в формирование

поперечных связей для ТКХ с СЗ 0.7. Вероятно, что такая степень сшивки достаточна для формирования жесткой матрицы, из которой диффузия роданид-ионов минимальна. Вследствие этих двух факторов эффект образования золотого зеркала отсутствовал для производных ТКХ с СЗ 0.7 и 0.9.

Сравнение сорбционной емкости полученного высокозамещенного ТКХ (СЗ 0.9) с емкостью аналогичных производных хитозана, описанных в литературе, а также с синтетическими смолами, содержащими остатки тиомочевины, показывает (Таблица 3.6), что максимальная сорбционная емкость ТКХ по ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II) выше, чем емкость большинства известных материалов. При этом сорбция ионов Au(III) на тиокарбамоильных производных хитозана была исследована нами впервые.

Таблица 3.6 – Сорбционные свойства серусодержащих полимеров по отношению к ионам благородных металлов

Сорбент	Сорбционная емкость, ммоль/г		
	Au(III)	Pt(IV)	Pd(II)
ТКХ СЗ 0.9 (данная работа)	3.81	1.24	3.43
ТКХ (СЗ 0.53)		1.8 [76]	2.54 [19]
Микросферы хитозана с остатками тиомочевины (СЗ 0.5) [72]		0.66	1.04
ТКХ (СЗ 0.68) [74]		1.11	2.40
ТКХ (СЗ 0.31) [74]		0.49	1.24
Меламин-формальдегидные смолы с остатками тиомочевины [143]	0.25		
Формальдегидные смолы с остатками бис-тиомочевины [144]	3.63		

Тогда как до сегодняшнего дня большинство авторов считают ионный обмен основным механизмом сорбции анионных комплексов благородных металлов на хитозане и его азотсодержащих производных, механизм сорбции на серусодержащих производных и, соответственно, стехиометрические отношения между металлом и лигандом, соответствующие максимальной сорбционной емкости, остаются дискуссионными [19].

Обычно для сорбции на тиомочевинных функциональных группах рассматривают возможность реализации двух механизмов – ионного обмена и

комплексообразования [3, 19, 76]. Несмотря на то, что ионный обмен может в целом вносить вклад в сорбцию ионов благородных металлов серусодержащими производными хитозана, было показано, что сульфат, нитрат и хлорид анионы лишь незначительно снижают сорбцию Pt(IV) и Pd(II) на ТКХ с СЗ 0.7-0.84 [74].

Результаты, представленные на Рисунке 3.10, также подтверждают независимость сорбционной емкости ТКХ от концентрации конкурирующих ионов в диапазоне концентраций HCl от 0.1 до 1 ммоль/л, в отличие от сорбции на азот-содержащих производных (Рисунок 3.2), что говорит о незначительном вкладе аминогруппы в сорбцию ионов благородных металлов на ТКХ.

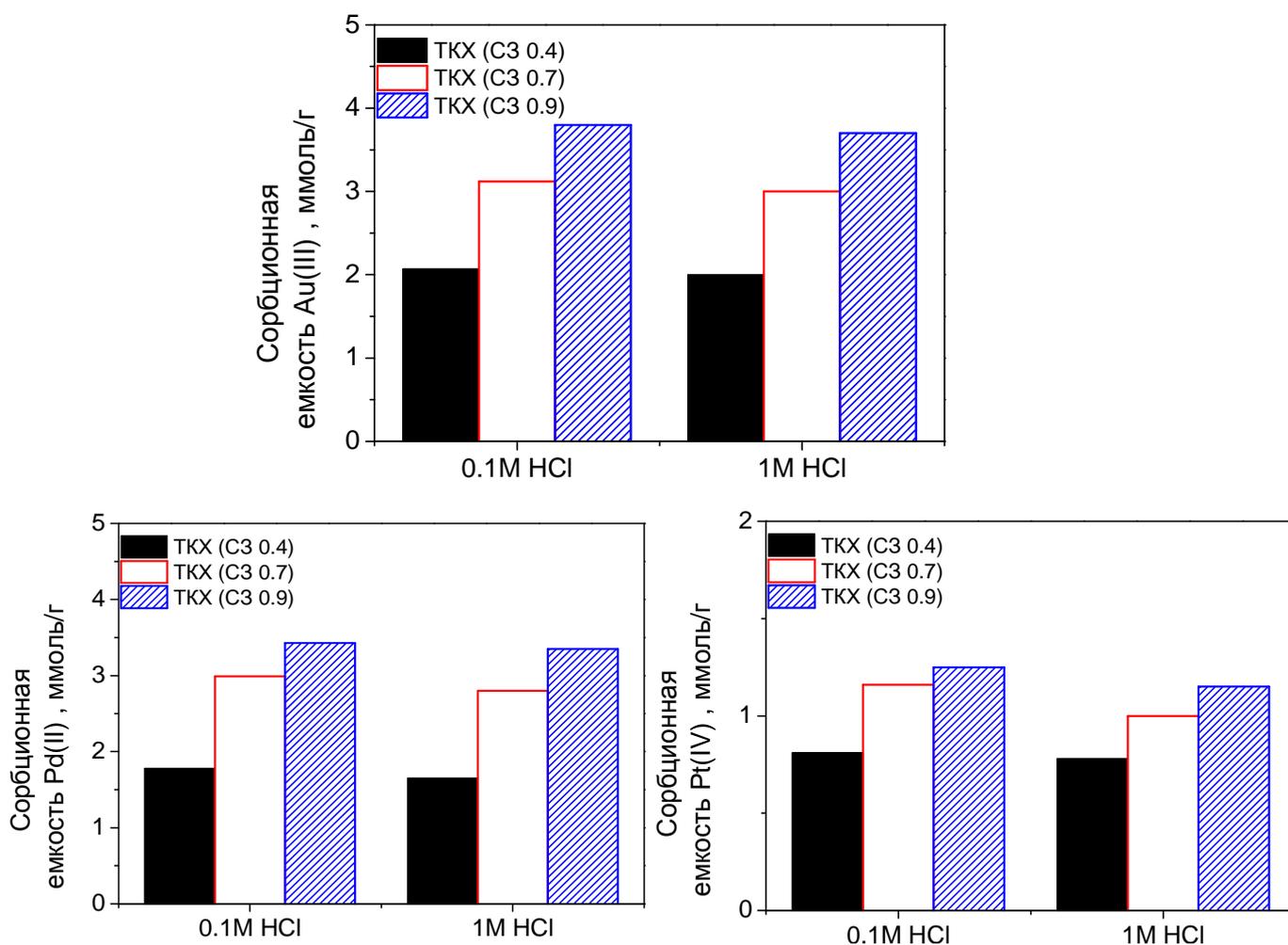


Рисунок 3.10 – Влияние концентрации HCl на сорбционную емкость ТКХ по отношению к ионам Au(III), Pt(IV) и Pd(II)

Данные об общем содержании азота и серы в сорбенте используют в литературе для расчета теоретической сорбционной емкости по отношению к ионам благородных металлов [19]. Однако, учитывая неспособность азота

ацетамидной группы и вторичной аминогруппы тиомочевины сорбировать ионы металлов, а также, принимая во внимание способность тиомочевины координировать ионы металлов за счет атома серы, выступая в роли монодентатного лиганда [147, 148], мы пришли к выводу, что соотношение $(N+S)/M=2$, предлагаемое в работе [19] для расчета сорбционной емкости серусодержащих производных хитозана, не характерно для ТКХ.

Анализ данных по содержанию азот- и серусодержащих фрагментов в ТКХ с разной степенью замещения и сорбционной емкости производных (Таблица 3.7) показал, что стехиометрический состав комплексов ТКХ с благородными металлами зависит как от СЗ производных, так и от природы иона металла.

Снижение отношения $(N+S)/M$ с ростом СЗ соответствует уменьшению ионообменного вклада в механизм сорбции ионов благородных металлов. Эта тенденция непосредственно связана с уменьшением содержания первичных аминогрупп, способных к протонированию и ионному обмену. И наоборот, увеличение содержания тиомочевинных групп с ростом СЗ приводит к увеличению роли координации ионов благородных металлов только через атом серы (Схема 3.8).

Таблица 3.7 – Значение отношения $(N+S)/M$ для ТКХ с различной степенью замещения (СЗ)

СЗ	Содержание элемента, % (ммоль/г)			Максимальная сорбционная емкость, ммоль/г (отношение $(N+S)/M$)		
	$N_{\text{общ}}^a$	$N_{\text{обм}}^b$	S	Pt(IV)	Pd(II)	Au(III)
0.4	9.91(7.08)	(2.04)	6.25(1.95)	0.86(4.6)	1.87(2.1)	2.87(1.4)
0.7	9.63(6.88)	(0.48)	8.47(2.65)	1.16(2.7)	2.60(1.2)	3.45(0.9)
0.9	10.53(7.52)	(0)	11.18(3.49)	1.24(2.8)	3.43(1.0)	3.81(0.9)

^a - общее содержание азота; ^b - содержание азот-содержащих функциональных групп, способных к ионному обмену, рассчитывалось как $(N_{\text{общее}} \cdot 0.84 - S \cdot 2)$ ммоль/г, где 0.84 соответствует степени деацетилирования хитозана

Для ТКХ с СЗ 0.7 и 0.9 при практически полном отсутствии первичных аминогрупп отношение $(N+S)/M$ равно для золота 0.9, что говорит о сверхэквивалентной сорбции, наблюдаемой, как правило, в случае

восстановления Au(III) до Au (0), как ранее сообщалось для волокон, содержащих остатки тиомочевины [147, 148]. Более детально возможный вклад редокс-процессов в механизм сорбции ионов благородных металлов будет рассмотрен в Главе 4.

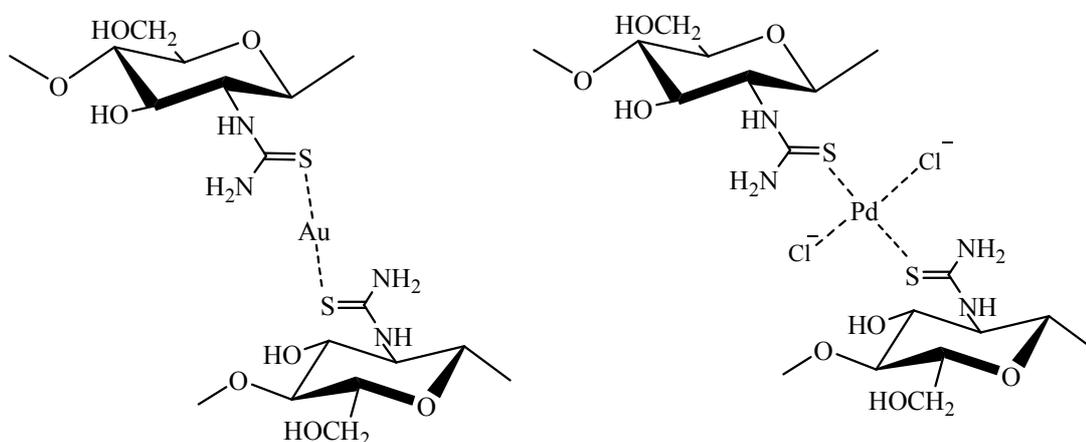


Схема 3.8 – Возможные структуры комплексов низкосубstitированных ТКХ с ионами золота и палладия

Основной интерес серусодержащие производные представляют для извлечения именно ионов благородных металлов, так как согласно принципу Пирсона (принцип жёстких и мягких кислот и оснований), введение атома серы, который является более мягким основанием по сравнению с атомом азота, значительно повышает сродство полимера к мягким кислотам – ионам благородных металлов. Из Таблицы 3.8 видно, что сорбционная емкость ТКХ при pH 2 по ионам переходных металлов пренебрежимо мала и заметно меньше емкости, установленной для азотсодержащих производных. Как следует из полученных данных, с увеличением СЗ возможность ТКХ производных выступать в качестве N-лигандов уменьшается. Кроме того, первичная аминогруппа образует тиомочевинный остаток, который не обладает электронодонорными свойствами. В результате, основность первичных аминогрупп хитозана, которые определяют его сорбционную емкость по отношению к 3d-ионам металлам, резко снижается.

Таким образом, селективность ТКХ к ионам благородных металлов является результатом взаимодействия двух противоположных тенденций –

торможения жесткого основания (аминогруппы) и внедрения мягкого основания (тиокарбамоильной группы). Этот эффект наблюдается уже для производных с СЗ 0.4, но с учетом обнаруженной нестабильности материала вследствие низкой степени сшивки, для сорбции ионов благородных металлов предпочтительно использовать высокозамещенные производные ТКХ с СЗ 0.7-0.9.

Таблица 3.8 – Сорбционная емкость ТКХ по ионам переходных металлов, рН 2

СЗ	Сорбционная емкость, (ммоль/г)		
	Fe(III)	Cu(II)	Zn(II)
0.4	0.010±0.002	0.052±0.002	0.004±0.003
0.7	0.011±0.002	0.047±0.003	0.002±0.001
0.9	0.010±0.003	0.047±0.006	0.002±0.002

ГЛАВА 4 РОЛЬ РЕДОКС РЕАКЦИЙ В МЕХАНИЗМАХ СОРБЦИИ И ЭЛЮИРОВАНИЯ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И ТИОКАРБАМОИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА

4.1 Изменение степени окисления благородных металлов в результате сорбции на хитозане и его производных

В результате исследования сорбционных свойств азот-содержащих гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана по отношению к ионам благородных металлов было установлено, что сродство всех производных убывает в ряду $Au > Pd > Pt$. При этом ряды изменения сорбционной емкости выглядят следующим образом:

$Au(III)$: 2-ПЭХ > ТКХ > Хитозан \geq ИМХ-Э \geq 4-ПЭХ

$Pd(II)$: 2-ПЭХ > ТКХ > 4-ПЭХ \geq ИМХ-Э > Хитозан

$Pt(IV)$: 2-ПЭХ > ИМХ-Э > 4-ПЭХ \geq ТКХ > Хитозан

Видно, что сродство к ионам $Pt(IV)$ и $Pd(II)$ для пиридилэтилированных и имидазолилметилированных производных по сравнению с хитозаном увеличивается в соответствии с увеличением содержания электронодонорных центров. При этом аномально высокая сорбционная емкость хитозана по отношению к ионам $Au(III)$ искажает ряд аффинности производных, установленный для ионов $Pt(IV)$ и $Pd(II)$. Таким образом, увеличение количества электронодонорных атомов азота и повышение их Льюисовской основности не обязательно приводит к увеличению сорбционной емкости по отношению к ионам $Au(III)$, что предполагает возможность реализации механизма сорбции, отличного от ионного обмена, рассматриваемого на сегодняшний день в литературе в качестве основного механизма сорбции ионов благородных металлов на хитозане и его азот-содержащих производных [3, 122].

Наиболее вероятный вклад в механизм сорбции может вносить восстановление ионов металлов, в первую очередь, ионов $Au(III)$ в процессе

сорбции. Образование наночастиц элементного золота в процессе сорбции ионов Au(III) на ряде азот-содержащих полимерных материалов было ранее отмечено в работах [149–151]. При этом основная роль в процессе восстановления отводилась гидроксильным группам полимеров.

Одним из наиболее достоверных методов оценки степени окисления металлов при сорбции является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Хороший пример возможностей РФЭС при исследовании сорбции на хитозане рассмотрен в работе [152], где с его помощью было доказано изменение степени окисления молибдена в процессе сорбции. Для оценки возможного вклада редокс процессов в механизм сорбции ионов Au(III), Pd(II), Pt(IV) на гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана степень окисления благородных металлов в фазе сорбентов была оценена методом РФЭС.

Из Рисунков 4.1 – 4.2 видно, что пики РФЭС-спектров высокого разрешения для Au $4f_{7/2}$, Au $4f_{5/2}$, Pt $4f_{7/2}$, Pt $4f_{5/2}$ на 2-ПЭХ, 4-ПЭХ, ИМХ-ДГЭДЭГ и ТКХ уширены, что характерно для существования элементов в нескольких степенях окисления. Разложение пиков РФЭС спектров показало наличие компонентов в двух степенях окисления для золота и платины в фазах сорбентов ТКХ, 2-ПЭХ, 4-ПЭХ и ИМХ-ДГЭДЭГ. Относительное содержание компонентов и соответствующие энергии приведены в Таблице 4.1. Из представленных данных видно, что Pd(II) после сорбции во всех случаях сохраняет исходную степень окисления +2, тогда как сорбция Au(III) и Pt(IV) на хитозане, 2-ПЭХ, 4-ПЭХ и ИМХ-ДГЭДЭГ сопровождается восстановлением до Au(0) и Pt(II), при этом наибольший вклад восстановленных форм – Au(0) и Pt(II) установлен для сорбции на хитозане. Исходя из энергий связывания электронов, в случае сорбции на ТКХ наиболее вероятно восстановление Au(III) до Au(I), и присутствие до 10% золота в состоянии Au(0). При этом нужно отметить, что разделение методом РФЭС состояний Au(I)/Au(0) недостаточно однозначно, так как повышение энергии связи на 0.5 и более эВ отмечалось ранее для Au(0) в форме наночастиц по сравнению с объемным золотом [153].

Таким образом, можно сказать, что редокс реакции в процессе сорбции вносят большой вклад в механизм сорбции ионов Au(III) и Pt(II) на хитозане и его гетероциклических и тиокарбамоильных производных, причем вклад в значительной степени определяется природой заместителя.

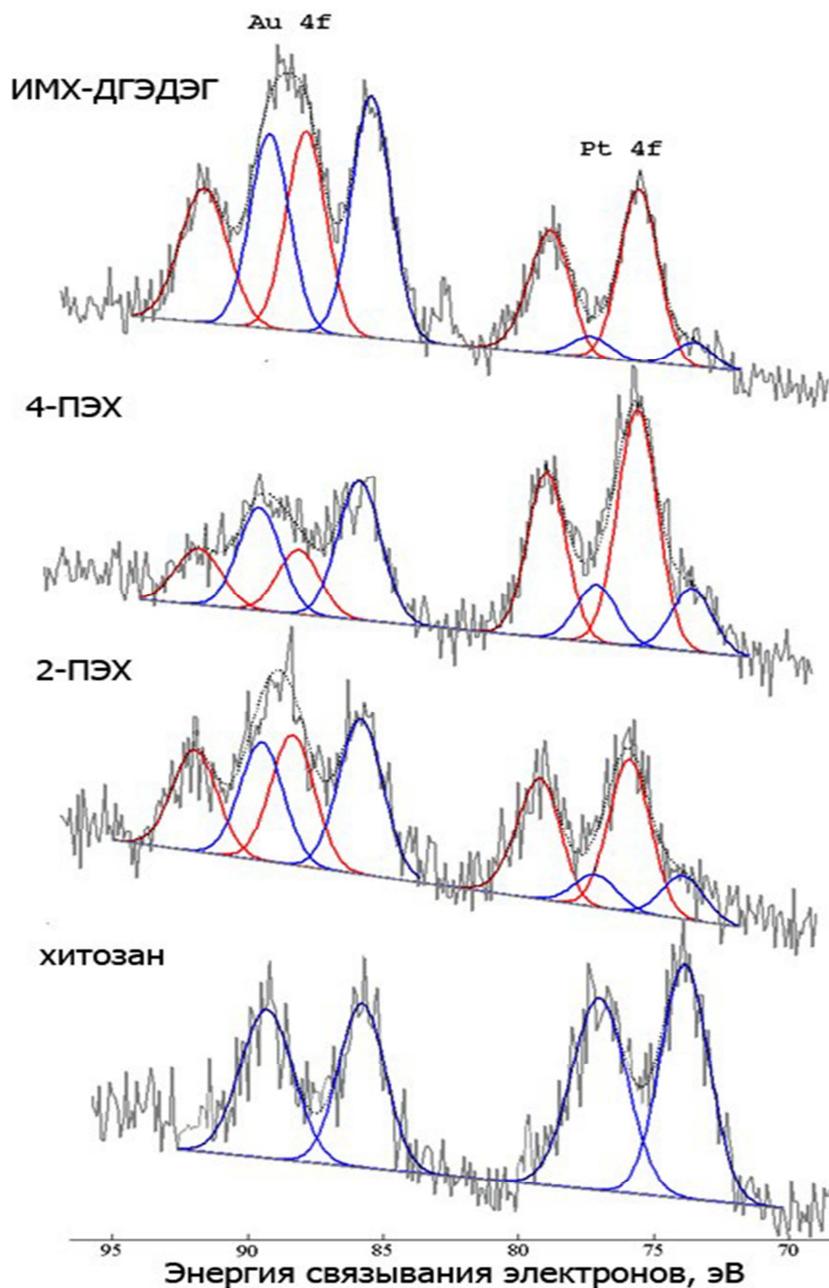


Рисунок 4.1 – РФЭС спектры высокого разрешения Au и Pt, сорбированных на ИМХ-ДГЭДЭГ, 4-ПЭХ (СЗ 0.8), 2-ПЭХ (СЗ 0.8) и хитозане (красная линия – металл в высшей степени окисления, синяя – в низшей степени окисления)

Таблица 4.1 – Энергия связи в РФЭС спектрах и относительное содержание благородных металлов в различных степенях окисления после сорбции на хитозане и его производных

Полимер (Сорбент)	Относительное содержание форм металлов, %					Энергия связи, эВ								
						Au 4f _{7/2}		Au 4f _{5/2}		Pt 4f _{7/2}		Pt 4f _{5/2}		Pd 3d _{5/2}
	Au		Pt		Pd	Au		Au		Pt		Pt		Pd
	+3	0	+4	+2	2+	+3	0	+3	0	+4	+2	+4	+2	+2
Хитозан	0	100	0	100	100		89.4		85.7		77.7		73.9	338.8
4-ПЭХ	33.4	66.6	77.6	22.4	100	91.1	89.0	87.4	85.3	78.4	76.8	75.1	73.3	338.2
2-ПЭХ	43.8	56.2	84.9	15.1	100	92.3	89.8	88.5	86.0	79.4	77.3	76.2	74.0	339.3
ИМХ	40.8	59.2	87.4	12.6	100	91.8	89.3	88.1	85.6	79.1	76.9	75.7	73.5	338.8
	+1	0	+4	+2	+2			+1	0					
ТКХ	90	10	0	100	100			86.5	85.0				73.0	339.4

На основании последних исследований о механизме восстановления ионов Au(III) хитозаном [154] можно предположить, что восстановление происходит преимущественно продуктами гидролиза полимерной цепи, катализируемого ионами Au(III). Этот механизм представляется наиболее вероятным для всех исследованных азот-содержащих производных.

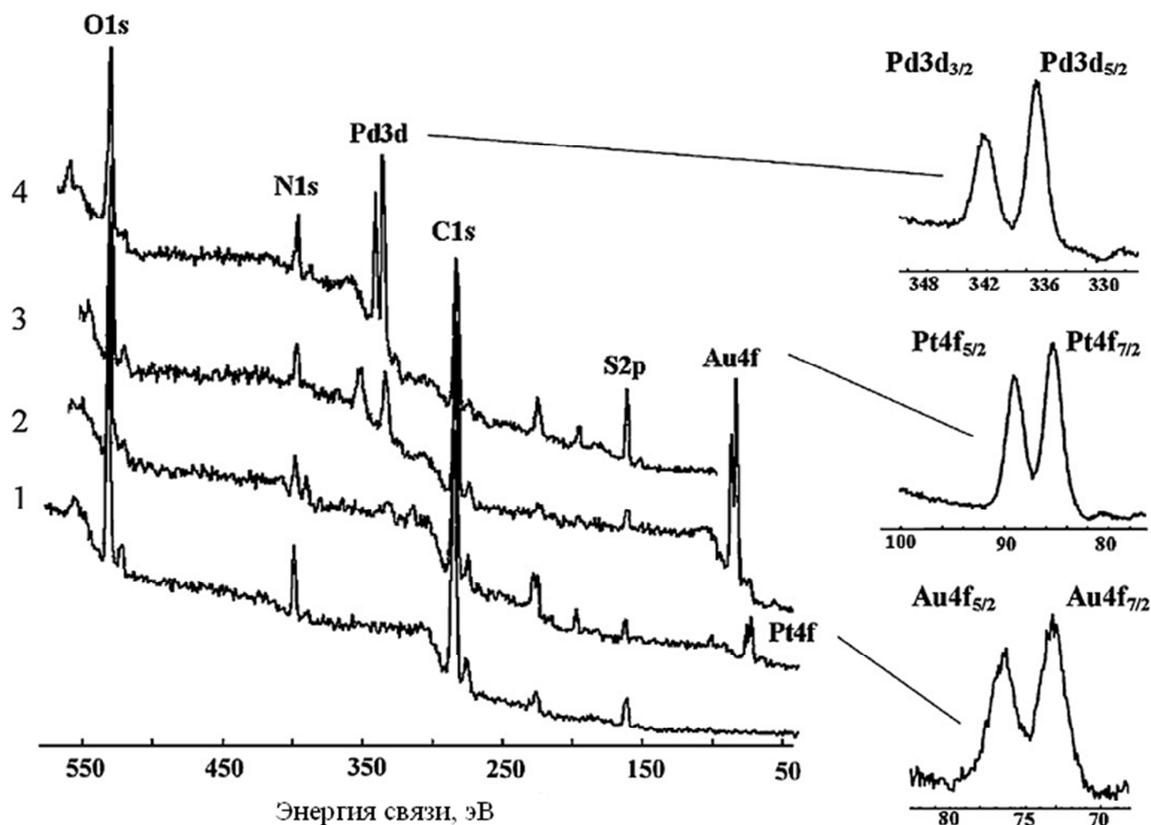


Рисунок 4.2 – РФЭС спектры ТКХ С3 0.9 до – (1) и после сорбции Pt (IV) – (2), Au (III) – (3) и Pd (II) – (4)

4.2 Эффективность элюирования ионов благородных металлов после сорбции на хитозане и его производных

Механизм сорбции ионов оказывает значительное влияние на эффективность элюирования их из фазы сорбента, при этом различия в механизме сорбции могут быть основой для количественного разделения в многокомпонентных растворах [155]. Достаточно часто эффективность элюирования используется в качестве косвенной оценки вкладов различных механизмов сорбции. Например, в тех случаях, когда сорбция ионов благородных

металлов происходит без разрушения внутренней сферы хлорокомплексов, десорбция ионов Au(III), Pd(II) и Pt(IV) растворами HCl является весьма эффективной [34].

В Таблице 4.2 приведены данные об эффективности элюирования ионов благородных металлов из фазы сорбентов растворами различного состава. Из Таблицы 4.2 видно, что эффективность элюирования благородных металлов из фазы сорбента значительно зависит от типа производного. Очень низкая эффективность десорбции ионов благородных металлов полностью согласуется с механизмом образования серусодержащими производными стабильных комплексов, вклад в которые ионного обмена пренебрежимо мал.

Таблица 4.2 – Эффективность элюирования благородных металлов из фазы сорбентов после предварительной концентрации из 0.1 М растворов HCl

HCl, М		1	5	0.1	0.1
Тиомочевина, М		0	0	0.1	1
Au	Хитозан	3±1	6±2	22±1	42±3
	2-ПЭХ (СЗ 0.8)	42±9	50±4	79±7	95±3
	4-ПЭХ (СЗ 0.8)	12±3	20±1	47±1	84±6
	ИМХ-ДГЭДЭГ	10±3	28±2	84±5	98±3
	ТКХ (СЗ 0.9)	1±0.1	1±0.1	69±3	88±4
Pt	Хитозан	74±5	78±10	77±4	75±6
	2-ПЭХ (СЗ 0.8)	14±2	35±11	43±5	37±4
	4-ПЭХ (СЗ 0.8)	5±2	20±1	99±4	99±3
	ИМХ-ДГЭДЭГ	11±2	19±3	95±4	96±4
	ТКХ СЗ (0.9)	1±0.1	1±0.12	37±4	38±3
Pd	Хитозан	65±9	82±10	83±1	97±3
	2-ПЭХ (СЗ 0.8)	34±6	70±2	73±5	74±10
	4-ПЭХ (СЗ 0.8)	18±3	59±3	92±3	80±1
	ИМХ-ДГЭДЭГ	38±5	85±4	96±3	99±2
	ТКХ СЗ (0.9)	2±0.3	2±0.2	67±4	93±3

Вместе с тем видно, что количественное элюирование (эффективность более 80%) ни одного из ионов благородных металлов, сорбированных на гетероциклических производных хитозана (за исключением сорбции Pd(II) на ИМХ), также невозможно с использованием 5М раствора HCl. Эффективность элюирования Pd(II) и Pt(IV) из хитозана с использованием 5М раствора HCl

составила более 80%, тогда как для Pt(IV), адсорбированной на ИМХ и 4-ПЭХ всего 19-35%, а для Pd(II), адсорбированного на 4-ПЭХ – 59%. Выше было показано (Таблица 3.1), что введение пиридилэтильных функциональных групп значительно повышает константы сорбции Pt(IV) и Pd(II) на хитозане, что было связано с возможностью образованием хелатов и квазихелатов (Схема – 3.2), известных и для других азот-содержащих лигандов [39, 156]. В результате формирования более стабильных комплексов, количественное элюирование Pd(II) становится возможным только при использовании элюентов, содержащих сильный комплексообразователь (тиомочевину) – Таблица 4.2. При этом количественное элюирование Pt(IV)/Pt(II) из фазы 2-ПЭХ невозможно даже при использовании 1М раствора тиомочевины. Нужно отметить, что также малоэффективно элюирование ионов Pt(II) после сорбции на ТКХ.

Особенно интересными являются данные по элюированию ионов золота. Минимальная эффективность элюирования растворами всех составов была установлена для хитозана, в фазе которого после сорбции присутствует исключительно золото в состоянии Au(0) – Таблица 4.1. При этом заметно, что повышение эффективности элюирования золота (Таблица 4.2) достаточно хорошо коррелирует с увеличением содержания его окисленных форм (Таблица 4.1).

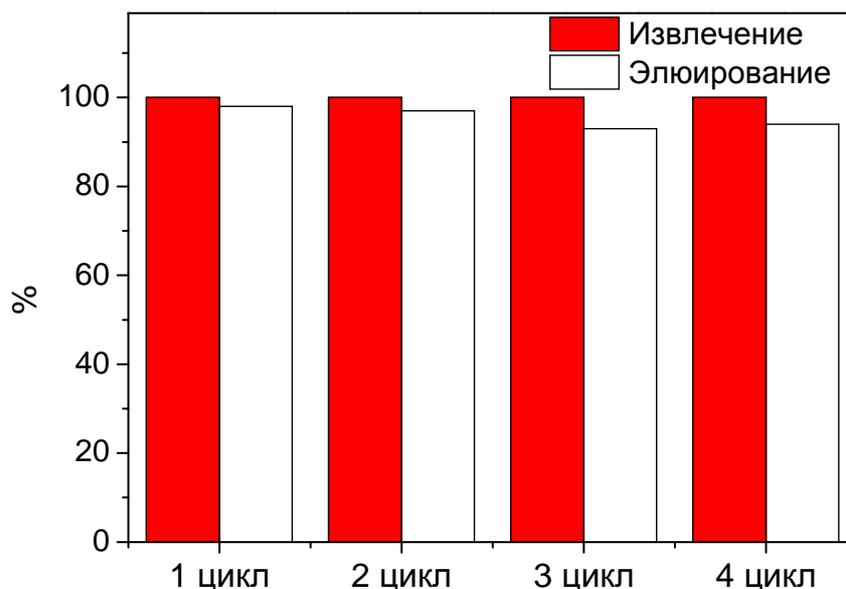


Рисунок 4.3 – Зависимость эффективности извлечения и элюирования ионов Au(III) на ИМХ-ДГЭДЭГ от количества циклов сорбции-регенерации

Таким образом, можно сказать, что формирование элементного золота в процессе сорбции, наиболее полно проходящее на хитозане, является основным фактором, препятствующим эффективному элюированию золота после предварительного концентрирования. В случае образования хелатов с ТКХ золото и палладий элюируются с эффективностью более 90% раствором 1М тиомочевины/0.1М HCl (Таблица 4.2). С учетом данных, приведенных в Таблице 4.2, можно сделать вывод, что нативный хитозан подходит только для концентрирования ионов Pd(II), но не Au(III) и Pt(IV)/Pt(II), если для перевода металлов в жидкую фазу после концентрирования используется элюирование, которое считается количественным при эффективности не менее 80%. Групповое концентрирование ионов Pt(IV), Pd(II) и Au(III) с последующим количественным элюированием возможно только на ИМХ и 4-ПЭХ.

Важно отметить, что сорбционные свойства ИМХ и 4-ПЭХ сохраняются после нескольких циклов сорбции и регенерации. Как видно из Рисунка 4.3 ни эффективность извлечения ионов Au(III), ни эффективность элюирования не меняются в течение 4 циклов.

ГЛАВА 5 АНАЛИТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ХИТОЗАНЕ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (ААС)

5.1 Селективность извлечения ионов благородных металлов на хитозане и его производных

Как было показано в Главах 3-4, вследствие различных механизмов сорбции катионов переходных металлов и анионных комплексов благородных металлов на гетероциклических и тиокарбамоильных производных хитозана, в кислой среде обеспечивается возможность селективного извлечения ионов благородных металлов из растворов, содержащих ионы переходных металлов, что представляет интерес для аналитического концентрирования.

В литературе известно достаточно много примеров использования хитозана и его производных для аналитического концентрирования (Таблица 1.4), но сравнительный анализ эффективности разных производных, как правило, не проводится, что не позволяет оценить преимущества одних перед другими. Ниже, в качестве одного из направлений возможного применения исследованных в данной работе сорбционных материалов на основе производных хитозана, рассмотрим возможность их использования для аналитического концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения ионов благородных металлов из растворов с высоким солевым фоном и содержанием ионов переходных металлов. Такая проблема актуальна для извлечения золота из растворов выщелачивания руды, отходов гальванического ювелирного производства, технологических растворов обработки электронного мусора (e-waste).

Определение золота и других благородных металлов в таких растворах методом ААС является сложной задачей из-за низких содержаний ионов металлов и значительного влияния солевой матрицы на отношение сигнал/шум. Например, определение низких концентрация золота с использованием ААС осложняется

перекрыванием резонансных линий поглощения золота (242.79 нм) и железа (242.82 нм). Таким образом, стадия концентрирования и разделения является неотъемлемой частью процедуры анализа, необходимой для повышения чувствительности и точности определения благородных металлов [157].

Важным преимуществом хитозана для применения в аналитическом концентрировании является практически нулевое сродство к ионам щелочных и щелочноземельных металлов [3], что позволяет значительно снизить влияние солевого фона в результате предварительного концентрирования, а также достаточная простота получения различных форм – от гранул, до волокон и криогелей, которые могут применяться, в том числе, и для создания сменных многократных картриджей для концентрирования в динамических условиях.

После сорбции ионов золота хитозаном и его производными из растворов, содержащих 300 мг/л Fe(III) и 100 мг/л Na(I), содержание железа и натрия в фазе сорбентов во всех случаях составило <0.5 мг/г при степени извлечения золота более 90%. Коэффициенты селективности $K_{Au/Fe}$, рассчитанные по формуле 2.11, составили от 13218 до 521050 в зависимости от типа заместителя (Таблица 5.1). Эти данные демонстрируют, что все материалы обладают высокой селективностью по отношению к ионам благородных металлов из растворов с высоким фоновым содержанием ионов железа и щелочных металлов.

Таблица 5.1 – Коэффициенты разделения (K_D) и селективности (K_S) ионов Au(III), Fe(III), Na(I) на хитозане и его производных

	Хитозан	4-ПЭХ	2-ПЭХ	ИМХ- ДГЭДЭГ	ТКХ
K_D Au	49	11.5	99	99	99
K_D Na	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
K_D Fe	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$	$7.7 \cdot 10^{-4}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
K_S Au/Na	27222	26450	70714	49500	99000
K_S Au/Fe	74242	13218	128571	135616	521050

5.2 Пределы обнаружения ионов благородных металлов методом ААС без предварительного концентрирования и после концентрирования на производных хитозана

В Таблице 5.2 приведены пределы обнаружения благородных металлов методом ААС без концентрирования. Видно, что из-за перекрывания резонансных линий золота и железа, предел обнаружения золота в присутствии 300 мг/л Fe(III) в 1.5 раза ниже, чем в растворах, свободных от железа, но содержащих 100 мг/л Na(I). Несмотря на то, что на определение платины и палладия железо не оказывает заметного влияния, содержания данных элементов в природных объектах геологических растворах, как правило, низки, что требует повышения чувствительности за счет предварительного концентрирования.

Таблица 5.2 – Пределы обнаружения 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) ^a	
	0.1M HCl	Fe(III) 300 мг/л, Na(I) 100 мг/л, 0.1M 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	0.00196	0.20

^a - Концентрирование на ИМХ-ДГЭДЭГ и 4-ПЭХ проводилось из 100 мл раствора, содержащего Fe (III) 300 мг/л, Na (I), 100 мг / л в 0.1 М HCl, S₀ - определяли для холостой пробы

Для оценки применимости производных хитозана для аналитического концентрирования в динамическом режиме на миниколонках, заполненных сорбентом, использовали тестовые растворы с содержанием благородных металлов в 10 раз ниже пределов обнаружения, приведенных в Таблице 5.2.

Результаты анализа благородных металлов из многокомпонентного раствора после концентрирования и элюирования раствором 1M тиомочевина/0.1M HCl (Таблица 5.3) демонстрируют, что содержание палладия, найденное с помощью ААС после концентрирования на всех 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 (Таблица 4.2), так как исследование кинетики сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентного раствора с более высокими содержаниями ионов благородных металлов (Рисунок 5.1) показало, что степень извлечения золота хитозаном составляет более 80%.

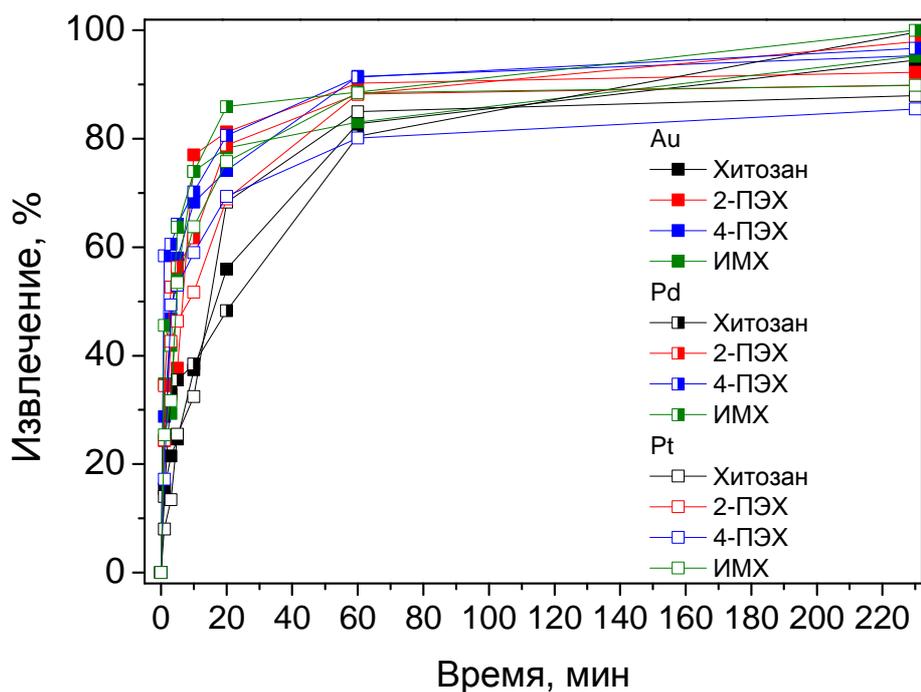


Рисунок 5.1 – Кинетика извлечения ионов Au(III), Pd(II) и Pt(IV) на хитозане и его азот-содержащих производных из раствора, содержащего 10 мг/л Pt(IV) и по 1 мг/л Au(III) и Pd(II) в 0.1М HCl

Вследствие недостаточно высокой эффективности элюирования (Таблица 4.2) достоверное количественное определение платины также не обеспечивается при концентрировании на хитозане и ТКХ. Таким образом, для группового извлечения золота, платины и палладия, несмотря на относительно низкую сорбционную емкость, наиболее подходящими сорбентами оказались ИМХ и 4-ПЭХ.

Таблица 5.3 – Результаты анализа тестовых растворов (Au (III) и Pd (II) 0.01 мг/л, Pt (IV) – 0.1 мг/л, Fe (III) – 300 мг/л, Na (I) – 100 мг/л) с помощью ААС после концентрирования на хитозане, ИМХ, 4-ПЭХ и элюирования раствором 1М тиомочевина/0.1М HCl

	Найдено, мг/л				Извлечение, %			
	Хитозан	4-ПЭХ	ИМХ	ТКХ	Хитозан	4-ПЭХ	ИМХ	ТКХ
Анализ тестовых растворов								
Au	0.006 ±0.002	0.009 ±0.002	0.0101 ±0.0007	0.0099 ±0.002	61	92	101	99
Au			0.0295 ±0.005				98.3	
Au			0.0418 ±0.002				83.6	
Pd	0.0090 ±0.0001	0.009 ±0.001	0.0086 ±0.0002	0.099±0.003	90	90	86	99
Pt	0.060±0.008	0.09±0.03	0.093±0.002	0.058±0.007	60	90	93	58

Проверка правильности метода определения золота методом ААС с предварительным концентрированием на ИМХ-ДГЭДЭГ была проведена на стандартном образце руды (Приложение, Рисунок 6П) после разложения пробы, как описано в разделе 2.3.8. 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: $K_k = |X - C| \leq X_{cp} \cdot \Delta \cdot 0.01$, где X-установленное содержание, C-аттестованное значение, Δ -погрешность методики (43%) [158], полученный результат удовлетворяет условиям норматива (Таблица 5.4).

Таким образом, ИМХ-ДГЭДЭГ может быть использован для концентрирования золота из растворов выщелачивания руд с последующим определением методом ААС.

Таблица 5.4 – 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, $X_{cp} \cdot \Delta \cdot 0.01$, %	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.

При коэффициенте концентрирования, равном 50, предел обнаружения, рассчитанный в соответствии с Уравнением 2.9, для золота, платины и палладия методом ААС составил 2.6, 15 и 1.96 мкг/л соответственно – Таблица 5.2.

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)-имидазоллил)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 имидазоллилметильных 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-пиридилэтильных фрагментов не приводит к изменению сорбционной емкости хитозана по ионам Ag⁺, что связано с отсутствием в данном случае эффективного координационного взаимодействия между ионом Ag⁺ и атомом азота пиридинного 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 элементного 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muzzarelli R.A.A. Natural chelating polymers; alginic acid, chitin and chitosan // Oxford; Pergamon Press. 1973. P. 55–83.
2. Gerente C., Lee V. K. C., Le Cloirec P., McKay G. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—mechanisms and models review // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2007. Vol. 37. P. 41–127.
3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Sep. Purif. Technol.* 2004. Vol. 38. P. 43–74.
4. Varma A.J., Deshpande S. V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: A review // *Carbohydr. Polym.* 2004. Vol. 55. P. 77–93.
5. Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads // *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 50. P. 181–190.
6. Chen A.-H., Yang C.-Y., Chen C.-Y., Chen C.-Y. The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 163. P. 1068–1075.
7. Božanić D.K., Trandafilović L.V., Luyt A.S., Djoković V. “Green” synthesis and optical properties of silver–chitosan complexes and nanocomposites // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70, № 11. P. 869–873.
8. Di Carlo G., Curulli A., Toro R.G., Bianchini C., Caro T.D., Padeletti G., Zane D., Ingo G.M. Green synthesis of gold – chitosan nanocomposites for caffeic acid sensing // *Langmuir.* 2012. Vol. 28. P. 5471–5479.
9. Huang H., Yang X. Synthesis of chitosan-stabilized gold nanoparticles in the absence/presence of tripolyphosphate // *Biomacromolecules.* 2004. Vol. 5. P. 2340–2346.
10. Julkapli N.M., Ahmad Z., Akil H.M. Preparation and characterization of 1,2,4,5-benzenetetra carboxylic-chitosan // *e-Polymers.* 2010. Vol. 10, № 1. P. 841–857.
11. Schmuhl R., Krieg H.M., Keizer K. Adsorption of Cu (II) and Cr (VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies // *Water SA.* 2001. Vol. 27, № 1. P. 1–7.

12. Chen A.-H., Liu S.-C., Chen C.-Y., Chen C.-Y. Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 154, № 1-3. P. 184–191.
13. Trimukhe K.D., Varma A.J. Complexation of heavy metals by crosslinked chitin and its deacetylated derivatives // *Carbohydr. Polym.* 2008. Vol. 71. P. 66–73.
14. Juang R., Shao H. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan // *Water Res.* 2002. Vol. 36. P. 2999–3008.
15. Wang S., Yu D. Adsorption of Cd (II), Pb (II), and Ag (I) in aqueous solution on hollow chitosan microspheres // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 118. P. 733–739.
16. Debbaut A., Zalba M., Ferreira M.L., Gschaidner M.E. Theoretical and experimental study of Pb²⁺ and Hg²⁺ adsorption on biopolymers, 2^a // *Macromol. Biosci.* 2001. Vol. 1. P. 249–257.
17. Benavente M., Moreno L., Martinez J. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng. Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2011. Vol. 42. P. 976–988.
18. Ge H., Huang S. Microwave preparation and adsorption properties of edta-modified cross-linked chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115. P. 514–519.
19. Guibal E., Sweeney N.V.O., Vincent T., Tobin J.M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption // *React. Funct. Polym.* 2002. Vol. 50. P. 149–163.
20. Arrascue M.L., Garcia H.M., Horna O., Guibal E. Gold sorption on chitosan derivatives // *Hydrometallurgy.* 2003. Vol. 71. P. 191–200.
21. Guibal E., Larkin A., Vincent T., Tobin J.M. Chitosan sorbents for platinum sorption from dilute solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38, № 10. P. 4011–4022.
22. Zhu H., Mizugaki T., Kaneda K. Synthesis of dimethylaminoethyl chitin and applications as a polymeric ligand to form Rh cluster complexes for the reduction of benzaldehyde and nitrobenzene // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. Vol. 201, № 13. P. 1431–1435.
23. Qin C., Du Y., Zhang Z., Liu Y., Xiao L., Shi X. Adsorption of chromium (VI) on a novel quaternized chitosan resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 90. P. 505–510.

24. Cárdenas G., Orlando P., Edelio T. Synthesis and applications of chitosan mercaptanes as heavy metal retention agent // *Int. J. Biol. Macromol.* 2001. Vol. 28. P. 167–174.
25. Chassary P., Vincent T., Sanchez Marcano J., MacAskie L.E. Guibal E. Palladium and platinum recovery from bicomponent mixtures using chitosan derivatives // *Hydrometallurgy.* 2005. Vol. 76. P. 131–147.
26. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H.H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. P. 386–391.
27. Zhou L., Liu Z., Liu J., Huang Q. Adsorption of Hg(II) from aqueous solution by ethylenediamine-modified magnetic crosslinking chitosan microspheres // *Desalination.* 2010. Vol. 258. P. 41–47.
28. Katarina R.K., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples // *Anal. Chim. Acta.* 2006. Vol. 558. P. 246–253.
29. Hakim L., Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of chitosan-based resins modified with tris(2-aminoethyl)amine moiety and its application to collection/concentration and determination of trace mercury by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Talanta.* 2008. Vol. 76. P. 1256–1260.
30. Becker T., Schlaak M., Strasdeit H. Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives // *React. Funct. Polym.* 2000. Vol. 44. P. 289–298.
31. Jeon C., Höll W.H. Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal // *Water Res.* 2003. Vol. 37. P. 4770–4780.
32. Ma F., Qu R., Sun C., Wang C., Ji C., Zhang Y., Yin P. Adsorption behaviors of Hg(II) on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 172. P. 792–801.

33. Fujiwara K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H., Ueda K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 146. P. 39–50.
34. Ramesh A., Hasegawa H., Sugimoto W., Maki T., Ueda K. Adsorption of gold(III), platinum(IV) and palladium(II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin // *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99. P. 3801–3809.
35. Tong J., Li Z., Xia C. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2005. Vol. 231. P. 197–203.
36. Leonhardt S.E.S., Stolle A., Ondruschka B., Cravotto G., De Leo C., Jandt K.D., Keller T.F. Chitosan as a support for heterogeneous Pd catalysts in liquid phase catalysis // *Appl. Catal. A Gen.* 2010. Vol. 379. P. 30–37.
37. Rodrigues C.A., Laranjeira M.C.M., Stadler E., Drago V. Preparation and characterization of the pentacyanoferrate (II) on the surface of N-(4-pyridylmethylidene) chitosan // *Carbohydr. Polym.* 2000. Vol. 42. P. 311–314.
38. Hu D., Cui Y., Dong X., Fang Y. Studies on CoSalen immobilized onto N-(4-pyridylmethylidene)-chitosan // *React. Funct. Polym.* 2001. Vol. 48. P. 201–207.
39. Baba Y., Kawano Y., Hirakawa H. Highly selective adsorption resins. 1. Preparation of chitosan derivatives containing 2-pyridylmethyl, 2-thienylmethyl, and 3-(methylthio)propyl groups and their selective adsorption of precious metal // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 69. P. 1255–1260.
40. Baba Y., Masaaki K., Kawano Y. Synthesis of a chitosan derivative recognizing planar metal ion and its selective adsorption equilibria of copper(II) over iron(III) // *React. Funct. Polym.* 1998. Vol. 36. P. 167–172.
41. Dhakal R.P., Oshima T., Baba Y. Planarity-recognition enhancement of N-(2-pyridylmethyl)chitosan by imprinting planar metal ions // *React. Funct. Polym.* 2008. Vol. 68. P. 1549–1556.
42. Hu D., Fang Y., Gao G., Wang M. Studies on CoSalen immobilized onto N-(4-methylimidazole)-chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101. P. 2431–2436.

43. Muzzarelli R.A.A., Mattioli-Belmonte M., Tietz C., Biagini R., Ferioli G., Brunelli M. A., Fini M., Giardino R., Ilari P., Biagini G. Stimulatory effect on bone formation exerted by a modified chitosan // *Biomaterials*. 1994. Vol. 15. P. 1075–1081.
44. Yang Z., Wang Y., Tang Y. Preparation and adsorption properties of metal ions of crosslinked chitosan azacrown ethers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. Vol. 74. P. 3053–3058.
45. Yang Z., Yuan Y., Wang Y. Synthesis and evaluation of chitosan aryl azacrown ethers as adsorbents for metal ions // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 77. P. 3093–3098.
46. Yang Z., Yang Y. Synthesis, characterization, and adsorption properties of chitosan azacrown ethers bearing hydroxyl group // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 81. P. 1793–1798.
47. Yang Z., Li J. Preparation and characterization of dihydroxyl mesocyclic diamine derivative of chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 86. P. 2677–2681.
48. Yang Z., Cheng S. Synthesis and characterization of macrocyclic polyamine derivative of chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89. P. 924–929.
49. Ding S., Zhang X., Feng X., Wang Y., Ma S., Peng Q. Z.W. Synthesis of N,N'-diallyldibenzo 18-crown-6 crown ether crosslinked chitosan and their adsorption properties for metal ions // *React. Funct. Polym.* 2006. Vol. 66. P. 357–363.
50. Zhang X., Ding S., Wang Y., Feng X., Peng Q., Ma S. Synthesis and adsorption properties of metal ions of novel azacrown ether crosslinked chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 100. P. 2705–2709.
51. Cardenas G., Taboada E., Bravo A. M.S.P. SEM-EDX studies of chitosan derivatives-metal adducts // *J. Chil. Chem. Soc.* 2003. Vol. 48. P. 31–35.
52. Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of chitosan resin possessing 3,4-diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 542. P. 207–215.
53. Sabarudin A., Lenghor N., Oshima M., Hakim L., Takayanagi T., Gao Y.H., Motomizu S. Sequential-injection on-line preconcentration using chitosan resin functionalized with 2-amino-5-hydroxy benzoic acid for the determination of trace

elements in environmental water samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *Talanta*. 2007. Vol. 72. P. 1609–1617.

54. Bekheit M.M., Nawar N., Addison A.W., Abdel-Latif D.A., Monier M. Preparation and characterization of chitosan-grafted-poly(2-amino-4,5-pentamethylene-thiophene-3-carboxylic acid N-acryloyl-hydrazide) chelating resin for removal of Cu(II), Co(II) and Ni(II) metal ions from aqueous solutions // *Int. J. Biol. Macromol.* 2011. Vol. 48. P. 558–565.

55. Baba Y., Masaaki K., Kawano Y. Selective Adsorption of copper(II) over iron(III) on chitosan derivative introducing pyridyl group // *Chem. Lett.* 1994. Vol. 23. P. 2389–2392.

56. Rodrigues C.A., Laranjeira M.C.M., Favere V.T., Stadler E. Interaction of Cu (II) on N-(2-pyridylmethyl) and N-(4-pyridylmethyl) chitosan // *Polymer*. 1998. Vol. 39, № 21. P. 5121–5126.

57. Мясоедова Г, Комозин П. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов // *Журнал неорганической химии*. 1994. Vol. 39, № 2. P. 280–288.

58. Sousa K.S., Filho E.C.S., Airoidi C. Ethylenesulfide as a useful agent for incorporation on the biopolymer chitosan in a solvent-free reaction for use in lead and cadmium removal // *Carbohydr. Res.* 2009. Vol. 344. P. 1716–1723.

59. Chang Q., Zhang M., Wang J. Removal of Cu^{2+} and turbidity from wastewater by mercaptoacetyl chitosan // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 169. P. 621–625.

60. Vieira E.F.S., Cestari A.R., Santos E.B., Dias F.S. Interaction of Ag(I), Hg(II), and Cu(II) with 1,2-ethanedithiol immobilized on chitosan: Thermochemical data from isothermal calorimetry // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 289. P. 42–47.

61. Khan A., Badshah S., Airoidi C. Dithiocarbamated chitosan as a potent biopolymer for toxic cation remediation // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2011. Vol. 87. P. 88–95.

62. Humeres E., De Souza E.P., Debacher N.A., Aliev A.E. Synthesis and coordinating ability of chitosan dithiocarbamate and analogs towards Cu(II) ions // *J. Phys. Org. Chem.* 2002. Vol. 15. P. 852–857.

63. Kannamba B., Reddy K.L., AppaRao B.V. Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 175. P. 939–948.
64. Baba Y., Noma H., Nakayama R., Matsushita Y. Preparation of chitosan derivatives containing methylthiocarbamoyl and phenylthiocarbamoyl groups and their selective adsorption of copper (II) and iron(III) // *Anal. Sci.* 2002. Vol. 18. P. 359–361.
65. Metwally E., Elkholy S.S., Salem H.A.M., Elsabee M.Z. Sorption behavior of ^{60}Co and $^{152+154}\text{Eu}$ radionuclides onto chitosan derivatives // *Carbohydr. Polym.* 2009. Vol. 76. P. 622–631.
66. Emar A.A.A., Tawab M.A., El-ghamry M.A., Elsabee M.Z. Metal uptake by chitosan derivatives and structure studies of the polymer metal complexes // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 83. P. 192–202.
67. Пестов А.В., Корякова О.В., Леонидов И.И., Ялтук Ю.Г. Синтез в геле, строение и свойства серосодержащих производных хитозана // *Журнал прикладной химии.* 2010. Т. 83, № 5. С. 737-744.
68. Guibal E., Vincent T., Mendoza R.N. Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 75. P. 119–134.
69. Wang L., Xing R., Liu S., Qin Y., Li K., Yu H., Li R., Li P. Studies on adsorption behavior of Pb(II) onto a thiourea-modified chitosan resin with Pb(II) as template // *Carbohydr. Polym.* 2010. Vol. 81. P. 305–310.
70. Wang L., Xing R., Liu S., Yu H., Qin Y., Li K., Feng J., Li R., Li P. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 577–582.
71. Donia A.M., Atia A.A., Elwakeel K.Z. Recovery of gold(III) and silver(I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties // *Hydrometallurgy.* 2007. Vol. 87. P. 197–206.
72. Zhou L., Liu J., Liu Z. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 172. P. 439–446.

73. Gavilan K.C., Pestov A.V., Garcia H.M., Yatluk Y., Roussy J., Guibal E. Mercury sorption on a thiocarbamoyl derivative of chitosan // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 165. P. 415–426.
74. Butewicz A., Gavilan K.C., Pestov A.V., Yatluk Y., Trochimczuk A.W., Guibal E. Palladium and platinum sorption on a thiocarbamoyl-derivative of chitosan // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 116. P. 3318–3330.
75. Fan L., Luo C., Lv Z., Lu F., Qiu H. Removal of Ag^+ from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag^+ // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 194. P. 193–201.
76. Guibal E., Von Offenber Sweeney N., Zikan M.C., Vincent T., Tobin J.M. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives // *Int. J. Biol. Macromol.* 2001. Vol. 28. P. 401–408.
77. Suneetha Y., Kumar B.N., Harinath Y., Reddy D.H.K., Sessaiah K. Functionalization of cross linked chitosan with 2-aminopyridine-3-carboxylic acid for solid phase extraction of cadmium and zinc ions and their determination by atomic absorption spectrometry // *Microchim. Acta.* 2012. Vol. 176. P. 169–176.
78. Wang H., Li C., Bao C., Liu L., Liu X. Adsorption and determination of Pd(II) and Pt(IV) onto 3'-nitro-4-amino azobenzene modified chitosan // *J. Chem. Eng. Data.* 2011. Vol. 56. P. 4203–4207.
79. Wan L., Wang Y., Qian S. Study on the adsorption properties of novel crown ether crosslinked chitosan for metal ions // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 84. P. 29–34.
80. Sabarudin A., Oshima M., Noguchi O., Motomizu S. Functionalization of chitosan with 3-nitro-4-amino benzoic acid moiety and its application to the collection/concentration of molybdenum in environmental water samples // *Talanta.* 2007. Vol. 73. P. 831–837.
81. Minamisawa H., Arai N., Okutani T. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of copper (II) using a tungsten metal furnace after preconcentration onto chitosan // *Anal. Sci.* 1999. Vol. 15. P. 269–275.
82. Minamisawa H., Minamisawa M., Ando M., Saitoh K., Shibukawa M., Arai N. Preconcentration of trace amounts of Cu(II) into the liquid - liquid interface with

chitosan and its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Bunseki Kagaku*. 2006. Vol. 55, № 8. P. 573–578.

83. Sun J.M., Xu P., Sun H.W. Determination of Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) by chitosan separation-flame atomic absorption spectrometry // *Chin. J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 32, № 10. P. 1356–1358.

84. Shinde R.N., Pandey A.K., Acharya R., Guin R., Das S.K., Rajurkar N.S., Pujari P.K. Chitosan-transition metal ions complexes for selective arsenic(V) preconcentration // *Water Res.* 2013. Vol. 47, № 10. P. 3497–3506.

85. Wu Y., Jiang Y., Han D., Wang F., Zhu J. Speciation of chromium in water using crosslinked chitosan-bound FeC nanoparticles as solid-phase extractant, and determination by flame atomic absorption spectrometry // *Microchim. Acta.* 2007. Vol. 159. P. 333–339.

86. Wu Y.-W., Jiang Y.-Y., Wang F., Han D.-Y. Extraction of chromium, copper, and cadmium in environmental samples using cross-linked chitosan-bound fec nanoparticles as solid-phase extractant and determination by flame atomic absorption spectrometry // *At. Spectrosc.* 2007. Vol. 28, № 5. P. 183–188.

87. Dai B., Cao M., Fang G., Liu B., Dong X., Pan M., Wang S. Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 219-220. P. 103–110.

88. He J.-C., Zhou F.-Q., Mao Y.-F., Tang Z.-N., Li C.-Y. Preconcentration of trace cadmium (II) and copper (II) in environmental water using a column packed with modified silica gel-chitosan prior to flame atomic absorption spectrometry determination // *Anal. Lett.* 2013. Vol. 46. P. 1430–1441.

89. Goa Y., Lee K.-H., Oshima M., Motomizu S. Adsorption behavior of metal ions on cross-linked chitosan and the determination of oxoanions after pretreatment with a chitosan column // *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. P. 1303–1308.

90. Oshita K., Seo K., Sabarudin A., Oshima M., Takayanagi T., Motomizu S. Synthesis of chitosan resin possessing a phenylarsonic acid moiety for

collection/concentration of uranium and its determination by ICP-AES. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390, № 7. P. 1927–1932.

91. Hakim L., Sabarudin A., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serine diacetic acid moiety and its application to on-line collection/concentration of trace elements and their determination using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 588. P. 73–81.

92. Xiong C., Pi L., Chen X., Yang L., Ma C., Zheng X. Adsorption behavior of Hg^{2+} in aqueous solutions on a novel chelating cross-linked chitosan microsphere // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 98. P. 1222–1228.

93. Sabarudin A., Umemura T., Motomizu S. Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS // *Microchem. J.* 2011. Vol. 99. P. 34–39.

94. Wang H., Bao C., Li F., Kong X., Xu J. Preparation and application of 4-amino-4'-nitro azobenzene modified chitosan as a selective adsorbent for the determination of Au(III) and Pd(II) // *Microchim. Acta.* 2009. Vol. 168. P. 99–105.

95. Hakim L., Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of cross-linked chitosan functionalized with threonine moiety and its application to on-line collection/concentration and determination of Mo, V and Cu // *Talanta.* 2008. Vol. 74. P. 977–985.

96. Dai J., Ren F.L., Tao C.Y., Bai Y. Synthesis of cross-linked chitosan and application to adsorption and speciation of Se (VI) and Se (IV) in environmental water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12. P. 4009–4020.

97. Katarina R.K., Oshima M., Motomizu S. High-capacity chitosan-based chelating resin for on-line collection of transition and rare-earth metals prior to inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry measurement // *Talanta.* 2009. Vol. 79. P. 1252–1259.

98. Carletto J.S., Roux K.C.D.P., Maltez H.F., Martendal E., Carasek E Use of 8-hydroxyquinoline-chitosan chelating resin in an automated on-line preconcentration

system for determination of zinc(II) by F AAS // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 157, № 1. P. 88–93.

99. Hosoba M., Oshita K., Katarina R.K., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of novel chitosan resin possessing histidine moiety and its application to the determination of trace silver by ICP-AES coupled with triplet automated-pretreatment system // *Anal. Chim. Acta.* 2009. Vol. 639. P. 51–56.

100. Lee K., Oshima M., Takayanagi T., Motomizu S. Simultaneous determination of trace elements in river-water samples by ICP-MS in combination with a discrete microsampling technique after enrichment with a chitosan-based chelating resin // *Anal. Sci.* 2000. Vol. 16. P. 731–738.

101. Gao Y., Oshita K., Lee K.-H., Oshima M., Motomizu S. Development of column-pretreatment chelating resins for matrix elimination/multi-element determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analyst.* 2002. Vol. 127. P. 1713–1719.

102. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants // Plenum Press. 1989. Vol. 6. P. 67–68.

103. Kumagai H., Inoue Y., Yokoyama T., Suzuki T.M., Suzuki T. Chromatographic selectivity of rare Earth elements on iminodiacetate-type chelating resins having spacer arms of different lengths: importance of steric flexibility of functional group in a polymer chelating resin // *Anal. Chem.* 1998. Vol. 70, № 19. P. 4070–4073.

104. Oshita K. Synthesis of novel solid materials for the separation of metals by derivatizing biomass with functional moieties and their application to analytical chemistry // *Bunseki Kagaku.* 2004. Vol. 53, № 3. P. 187–188.

105. Owawa H., Shimiza T., Uehara N. Preconcentration of heavy metal ions with thermo-sensitive chitosan and atomic absorption spectrometric determination of trace cadmium in water // *Bunseki Kagaku.* 2007. Vol. 56, № 9. P. 721–728.

106. Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of cross-linked chitosan possessing N-methyl-d-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for

adsorption/concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES // *Talanta*. 2005. Vol. 66. P. 136–144.

107. Lü H., An H., Wang X., Xie Z. Preparation of carboxymethyl chitosan-graft- β -cyclodextrin modified silica gel and preconcentration of cadmium // *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. Vol. 61. P. 359–362.

108. Sabarudin A., Oshima M., Takayanagi T., Hakim L., Oshita K., Gao Y.H., Motomizu S. Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/collection of uranium in water samples and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*. 2007. Vol. 581. P. 214–220.

109. Ninomiya T., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of Dithiocarbamate-chitosan resin and its adsorption behavior for trace metals // *Bunseki Kagaku*. 2003. Vol. 52, № 9. P. 811–817.

110. Li F., Bao C., Zhang J., An Z., Kong W., Wang H., Liu Y., Wang L. Sorption technique for the determination of trace palladium in geological samples using atomic absorption spectrometry // *Anal. Lett.* 2010. Vol. 43. P. 1857–1868.

111. Gamzazade A.I., Šlimak V.M., Skljär A.M., Štykova E.V., Pavlova S.S. A., Rogožin S.V. Investigation of the hydrodynamic properties of chitosan solutions // *Acta Polym.* 1985. Vol. 36, № 8. P. 420–424.

112. Bratskaya S.Y., Azarova Y.A., Matochkina E.G., Kodess M.I., Yatluk Y.G., Pestov A.V. N-(2-(2-pyridyl)ethyl)chitosan: Synthesis, characterization and sorption properties // *Carbohydr. Polym.* 2012. Vol. 87. P. 869–875.

113. Bratskaya S.Y., Azarova Y.A., Portnyagin A.S., Mechaev A.V., Voit A.V., Pestov A.V. Synthesis and properties of isomeric pyridyl-containing chitosan derivatives // *Int. J. Biol. Macromol.* 2013. Vol. 62. P. 426–432.

114. Пестов А.В., Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Ятлук Ю. Имидазолсодержащее производное хитозана: новый метод синтеза и характеристика сорбционных свойств // *Известия АН. Серия химическая*. 2012. № 10. С. 1943–1948.

115. 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. Vol. 87, № 1. P. 87–92.

116. Bratskaya S.Y., Ustinov A.Y., Azarova Y. A., Pestov A.V. Thiocarbamoyl chitosan: Synthesis, characterization and sorption of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) // Carbohydr. Polym. 2011. Vol. 85. P. 854–861.

117. Belevskii S.F., Sarukhanov M.A., Kharitonov Y.Y., Ismail M.A. Kinetic study of the isomerization of thiocarbamide into ammonium thiocyanate in solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. Vol. 42, № 3. P. 502–509.

118. Пестов А.В., Братская С.Ю., Слободюк А.Б., Авраменко В.А., Ятлук Ю.Г. Тиокарбамоилхитозан — новый сорбент с высокой емкостью и селективностью к ионам золота(III), платины(IV) и палладия(II) // Известия АН. Серия химическая. 2010. Vol. 7. P. 1273–1276.

119. Lajunen L. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. P. 342.

120. 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.

121. Zhang W., Hu Z., Liu Y., Chen H., Gao S., Gaschnig R.M. Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH₄HF₂) in screw-top tefln vials: a new development in open-vessel digestion // Anal. Chem. 2012. Vol. 84. P. 10686–10623.

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

123. Sopena S.L.A., Ruiz M., Pestov A.V., Sastre A.M., Yatluk Y., Guibal E. N-(2-(2-Pyridyl)ethyl)chitosan (PEC) for Pd(II) and Pt(IV) sorption from HCl solutions // Cellulose. 2011. Vol. 18. P. 309–325.

124. Myasoedova G. V. Polyorgs as complexing sorbents for preconcentration of trace metals // Fresenius. J. Anal. Chem. 1991. Vol. 341, № 10. P. 586–591.

125. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьев и др. – М: Изд-во: Наука, 1972. – 616 с.
126. Belfiore L.A., Pires A.T.N., Wang Y., Graham H., Ueda E. Transition-metal coordination in polymer blends and model systems // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, № 5. P. 1411–1419.
127. Bekturganova G.K., Dzhumadilov T.K. Electroconductivity and viscosity of complexes. 1996. Vol. 111. P. 105–111.
128. Cesteros L.C., Velada J.L., Katime I. Polymer-polymer complexation between poly(monomethyl itaconate) and poly(vinylpyridine)s / *Polymer*. 1995. Vol. 36, № 16. P. 3183–3189.
129. Goeminne A.M., Eeckhaut Z. Calorimetric determination of ΔH and ΔS involved in the complex formation of some metals with 2-substituted pyridine derivatives // *Bull. Soc. Chim. Belges*. 1971. Vol. 80. P. 605–610.
130. Schlick S. Binding sites of Cu^{2+} in chitin and chitosan. an electron spin resonance study // *Macromolecules*. 1986. Vol. 19, № 1. P. 192–195.
131. Ogawa K., Oka K., Yui T. X-ray study of chitosan-transition metal complexes // *Chem. Mater*. 1993. Vol. 5, № 5. P. 726–728.
132. Rhazi M., Desbrières J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomers // *Polymer*. 2002. Vol. 43. P. 1267–1276.
133. Sjöberg, S Chemistry A. Critical evaluation of stability constants of metal-imidazole and metal-histamine systems ** // *Pure Appl. Chem*. 1997. Vol. 69, № 7. P. 1549–1570.
134. Piłśniak M., Trochimczuk A.W., Apostoluk W. The uptake of gold(I) from ammonia leaching solution by imidazole containing polymeric resins // *Sep. Sci. Technol*. 2009. Vol. 44. P. 1099–1119.
135. Parodi A., Vincent T., Piłśniak M., Trochimczuk A.W., Guibal E. Palladium and platinum binding on an imidazole containing resin // *Hydrometallurgy*. 2008. Vol. 92. P. 1–10.

136. Кабанов В.А. Энциклопедия Полимеров. Т.1. – М: Советская энциклопедия, 1972. – 1124 с.
137. Pramanik S., Dhara S., Bhattacharyya S.S., Chattopadhyay P. Separation and determination of some metal ions on new chelating resins containing N, N donor sets // *Anal. Chim. Acta*. 2006. Vol. 556. P. 430–437.
138. Curtis N.F., Wikaira J. Nickel(II) compounds of a tri-amine mono-imine macrocycle: Preparations and structures of (5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradec-4-ene)nickel(II) compounds // *Polyhedron*. 2011. Vol. 30. P. 895–902.
139. Гордеев Е.Г., Князев С.П., Печерский М.В., Френкель А.С., Чернышев Е.А., Стороженко П.А. Квантовохимическое исследование циклических дииминных комплексов никеля(II) на основе бис[3,3'-иминопропил]метиламины // *Журнал структурной химии*. 2006. Т. 47. С. 22-26.
140. Keim W. Nickel: An element with wide application in industrial homogeneous catalysis // *Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. Vol. 29. P. 235–244.
141. E. Guibal. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review // *Prog. Polym. Sci.* 2005. Vol. 30. P. 71–109.
142. Murphy J.C., Jewell D.L., White K.I., Fox G.E., Willson R.S. Nucleic acid separations utilizing immobilized metal affinity chromatography // *Biotechnol Prog.* 2003. Vol. 29, № 3. P. 982–986.
143. Aydin A., Imamoglu M., Gulfen M. Separation and recovery of gold(III) from base metal ions using melamine–formaldehyde–thiourea chelating resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 107. P. 1201–1206.
144. Atia A.A. Adsorption of silver(I) and gold(III) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films // *Hydrometallurgy*. 2005. Vol. 80. P. 98–106.
145. Berta D.A., Spofford A.W., Boldrini P., Amma E.L. Crystal and molecular structure of tetrakis(thiourea)palladium(II) chloride // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. P. 136–142.

146. Piro O.E., Castellano E.E., Piatti R.C.V., Bolzán A.E., Arvia A.J. Two thiourea-containing gold(I) complexes // *Acta Cryst.* 2002. Vol. 58. P. 252–255.
147. Tang S., Lu Y., Zeng H. Study on the Redox Adsorptive Properties of Fiber Containing Iso-Thiourea Group toward Au (III) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 81. P. 1985–1990.
148. Liu R., Li Y., Tang H. Synthesis and characteristics of chelating fibers containing imidazoline group or thioamide group // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. Vol. 83. P. 1608–1616.
149. Sun C., Qu R., Wang Q., Ji C., Wang C., Xu Q., Cheng G. Synthesis and characterization of polystyrene-supported glucosamine resin and its adsorption behavior for Au(III) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 100. P. 4581–4586.
150. Gurung M., Adhikari B.B., Gao X., Inoue K. Sustainability in the metallurgical industry: chemically modified cellulose for selective biosorption of gold from mixtures of base metals in chloride media // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 8564–8576.
151. Parajuli D., Kawakita H., Inoue K., Funaoka M. Recovery of gold(III), palladium(II), and platinum(IV) by aminated lignin derivatives // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 6405–6412.
152. Dambies L., Guimonb C., Yiacoumic S., Guibala E. Characterization of metal ion interactions with chitosan by X-ray photoelectron spectroscopy // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2001. Vol. 177. P. 203–214.
153. Huang C., Chiu P., Wang Y., Meen T., Yang C. Synthesis and characterization of gold nanodogbones by the seeded mediated growth method // *Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. P. 395–403.
154. Pestov A., Nazirov A., Modin E., Mironenko A., Bratskaya S. Mechanism of Au(III) reduction by chitosan: Comprehensive study with ¹³C and ¹H NMR analysis of chitosan degradation products // *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 117. P. 70–77.
155. Park S.-I., Kwak I.S., Won S.W., Yun Y.-S. Glutaraldehyde-crosslinked chitosan beads for sorptive separation of Au(III) and Pd(II): opening a way to design reduction-coupled selectivity-tunable sorbents for separation of precious metals // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 248-249. P. 211–218.

156. Zhou L., Xu J., Liang X., Liu Z. Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 182. P. 518–524.

157. Pyrzyńska K. Recent developments in the determination of gold by atomic spectrometry techniques // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2005. Vol. 60, № 9-10. P. 1316–1322.

158. Методы концентрирования и определения благородных элементов /отв. ред. Золотов А.Ю.; АН СССР. – М: Ин-т геохимии и аналит. химии имени В.И. Вернадского, 1986. – С. 85

ПРИЛОЖЕНИЕ

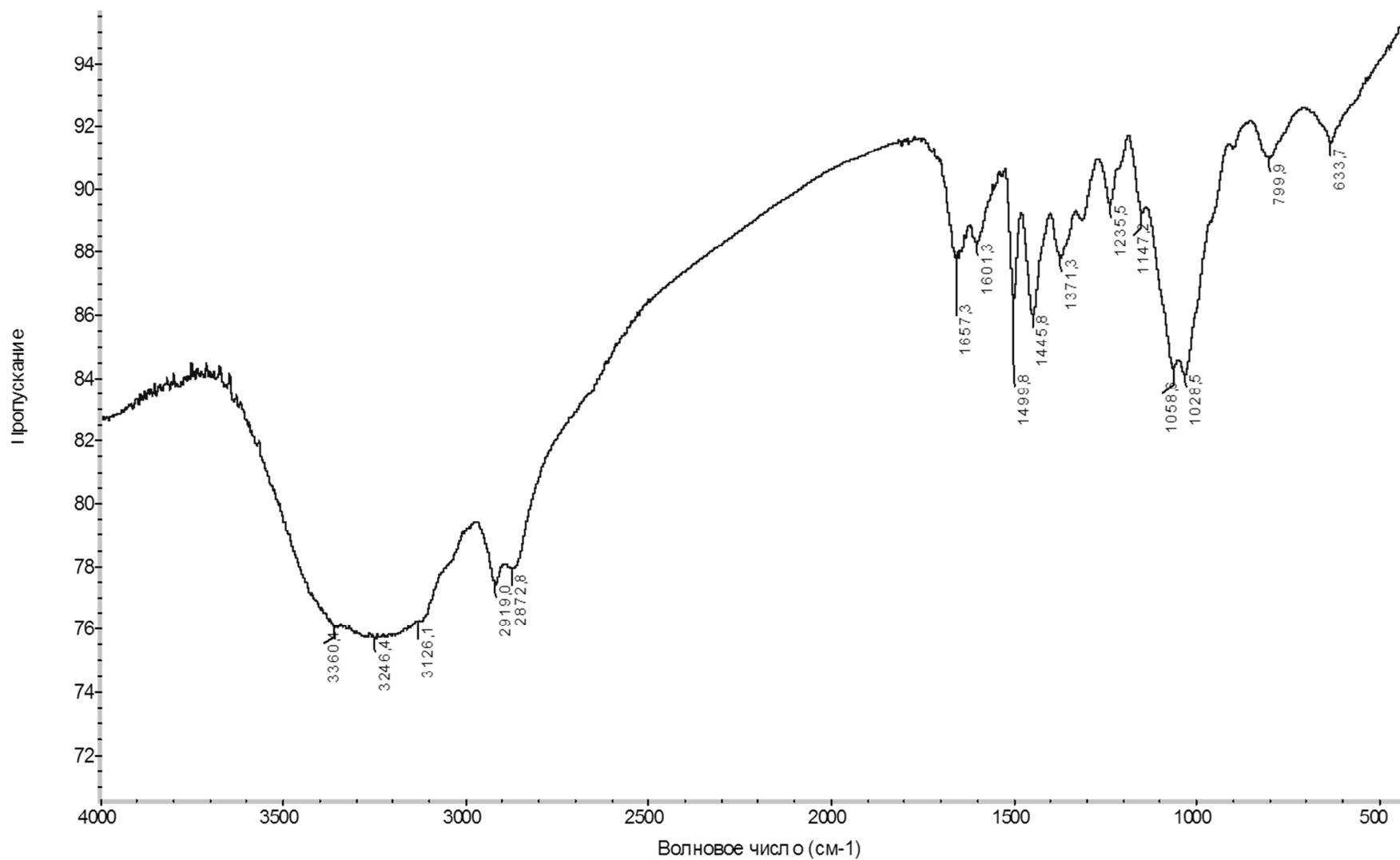


Рисунок 1П – ИК-Фурье спектр ИМХ, записанный с использованием приставки Smart Orbit Accessory for Single-Reflection Attenuated Total Reflectance (ATR)

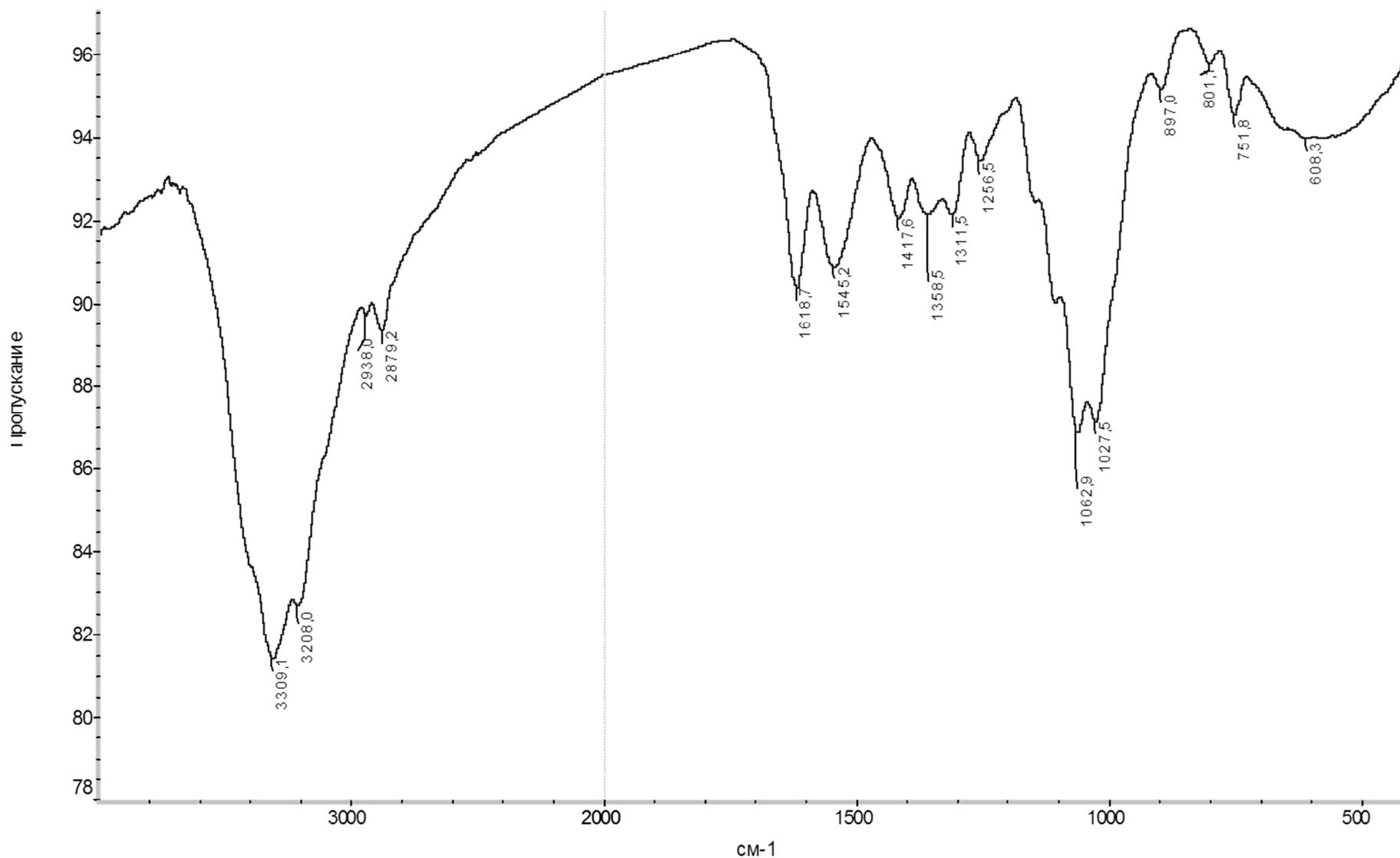


Рисунок 2П – ИК-Фурье спектр ТКХ 0.7, записанный с использованием приставки Smart Orbit Accessory for Single-Reflection Attenuated Total Reflectance (ATR) (хорошо промытый свежий образцу - отсутствуют сигналы роданид ионов)

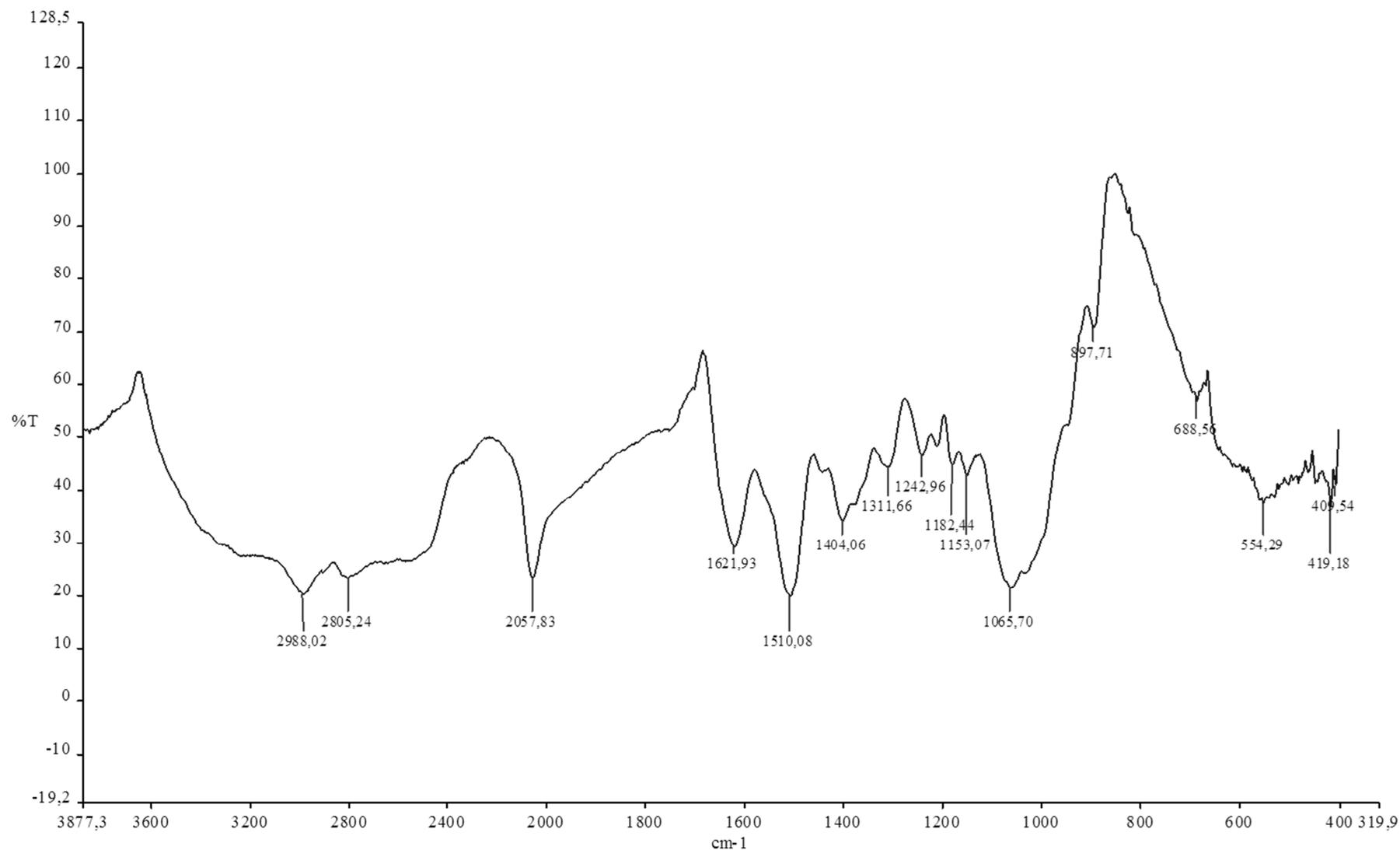


Рисунок 3П – ИК-Фурье спектр вычитания спектра хитозана из спектра ТКХ 0.4, записанные с использованием приставки Diffuse Reflectance Sampling Accessory (DRA)

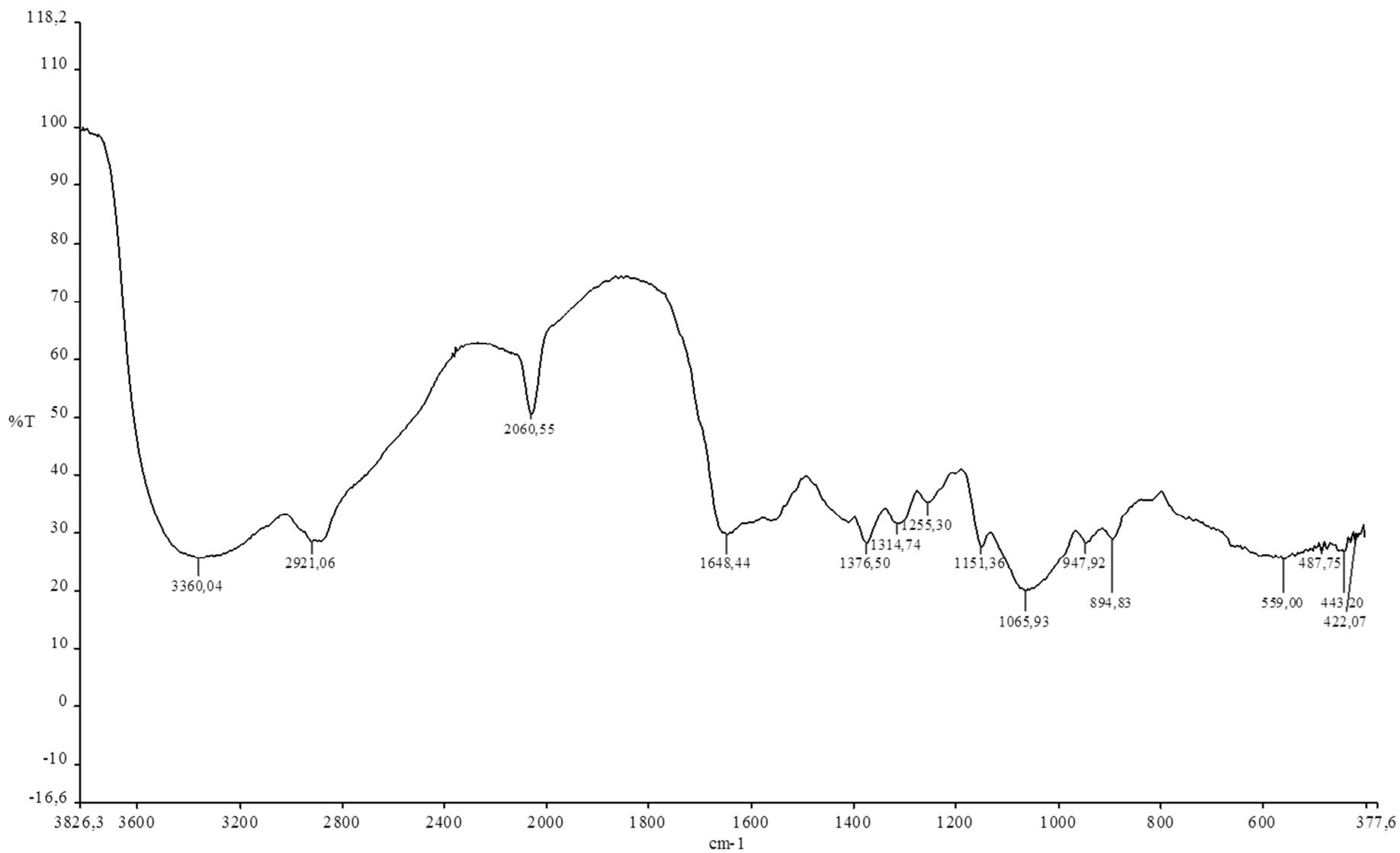


Рисунок 4П – ИК-Фурье спектр ТКХ 0.4, записанный с использованием приставки Diffuse Reflectance Sampling Accessory (DRA)

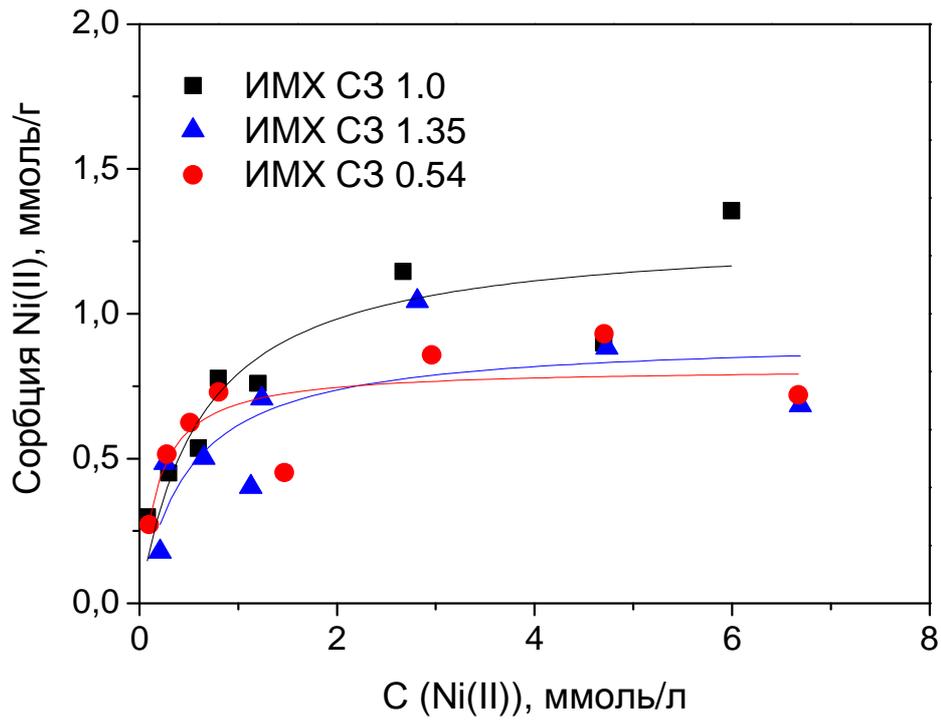


Рисунок 5П – Влияние C3 на сорбционную емкость ИМХ по отношению к ионам никеля

**ПАСПОРТ
ГСО 5806-91**



1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГСО

НАИМЕНОВАНИЕ: стандартный образец состава кварцевой золото-серебряной руды (РЗС – 6)

ВЫПУСКАЕТСЯ в соответствии с сертификатом № 2764 об утверждении типа ГСО

НАЗНАЧЕНИЕ ГСО: контроль погрешностей методик выполнения измерений (МВИ) аттестованных элементов в кварцевых золото-серебряных рудах и других близких им по составу природных объектах, метрологическая аттестация МВИ.

РАЗРАБОТЧИК И ИЗГОТОВИТЕЛЬ ГСО: Федеральное Государственное унитарное научно-исследовательское геологическое предприятие «Тульское НИГП» (ТулНИГП)

2. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
(в расчете на материал, высушенный при 105 °С)

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элемента	Обозначение единицы физической величины	Аттестованное значение СО, %	Абсолютная погрешность аттестованного значения СО для P=0,95, %
Золото	%	$12,8 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Серебро		$24,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

СРОК ГОДНОСТИ ЭКЗЕМПЛЯРА ГСО: не ограничен.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ: СО признан в качестве межгосударственного стандартного образца решением МГС 05.12.2003 г., протокол №24-2003, внесен в реестр МСО под № 0578:2003 и допускается к применению без ограничений в: АЗЕ, АРМ, БЕИ, ГРУ, КЫР, МОЛД, РОФ, ТАД, ТУР, УЗБ, УКР.

а) масса наименьшей представительной пробы ГСО при определении золота и серебра – 5 г,

б) гранулометрический состав:

Размер частиц, мкм	+100	-100+75	-75+63	-63+50	-50+40	-40
Массовая доля частиц, %	0,7	1,3	2,1	3,5	4,4	88,0

в) минеральный состав (массовая доля в процентах):

кварц	66,6	сульфиды	0,2
полевые шпаты	13,5	лимониты	5,2
серицит, гидрослюда	8,6	акцессорные минералы	
карбонаты	0,2	(рутил, апатит, циркон)	0,5
каолинит	3,2	плюмбоярозит, англезит	0,4
хлорит, биотит	1,4		

Рисунок 6П – Паспорт ГСО 5806-91-Стандартный образец состава кварцевой золото-серебряной руды (РЗС-6)

В работе использованы производные хитозана, синтезированные авторским методом «синтез в геле» и предоставленные для исследования к.х.н. Пестовым А. В. (Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН). Съемка спектров ИК-Фурье, а также ЯМР ^{13}C и ^1H в растворе проведена в Институте органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН. Съемка спектров ЯМР ^{13}C для тиокарбамоилхитозанов проведена А.Б. Слободюком (Институт химии ДВО РАН). Съемка и обработка спектров РФЭС выполнена д.ф.-м.н. Устиновым А.Ю. (Институт химии ДВО РАН). Квантово-химические расчеты проведены н.с. Войтом А. В. и м.н.с. Портнягиным А.С. (ИХ ДВО РАН).

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Пестову А.В. (ИОС УрО РАН) за плодотворное научное сотрудничество, ценные советы и замечания в процессе выполнения и оформления работы. Автор также признателен заведующему лабораторией молекулярного и элементного анализа ИХ ДВО РАН к.х.н. Суховерхову С.В. за внимание к работе и сотрудникам лаборатории к.х.н. Поляковой Н.В. и к.х.н. Логвиновой В.Б. за ценные советы и помощь в обработке статистических данных.