

Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії

Коростіль Юлія Олексіївна

АДСОРБЦІЯ КАТІОНІВ Cd^{2+} ХІТОЗАНОМ ЗА РІЗНИХ УМОВ

Спеціальність: 014 Середня освіта (хімія)

Галузь знань: 01 Освіта

Кваліфікаційна робота
на здобуття освітнього ступеню магістра

Науковий керівник

_____ А.М. Складар
кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри хімії та методики
навчання хімії

«__» _____ 2020 року

Виконавець

_____ Ю.О. Коростіль

«__» _____ 2020 року

Суми – 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1	6
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	6
1.1. Структура хітозану, як аналога хітину	6
1.2. Способи одержання хітозану	8
1.3. Адсорбційні властивості хітозану	12
1.4. Похідні хітину й хітозану	17
1.5. Застосування хітозану	19
1.5.1. Застосування у харчовій промисловості	20
1.5.2. Застосування у косметології	21
1.5.3. Застосування у сфері біомедицини	22
1.5.4. Інші галузі	22
РОЗДІЛ 2	25
МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	25
2.1. Метод титрометричного осадження	25
2.1.1. Метод аргентометрії	27
2.2. Хітозан для аналізу.....	29
2.3. Кадмій хлорид	30
РОЗДІЛ 3	31
ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ	31
3.1. Безпека життєдіяльності при роботі у лабораторії	31
3.2. Результати експериментального дослідження та обговорення	33
ВИСНОВКИ	42
СПИСКИ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	43

ДОДАТКИ

ВСТУП

Несприятлива дія токсичного навколишнього середовища внаслідок збільшення вмісту важких металів, органічних забруднюючих речовин, радіоактивних матеріалів, пестицидів, барвників, пігментів створює екологічну проблему для здоров'я людини. Нерозбірлива промислова та антропологічна діяльність робить водні ресурси непридатними для споживання. Наявність іонів важких металів у воді спричиняють згубний вплив та на водну фауну і флору. Останніми роками, забруднення навколишнього середовища іонами важких металів привертає увагу спеціалістів та науковців багатьох країн світу і спонукає до пошуку та розробки ефективних методів очищення води з допомогою різних сполук, в тому числі з використанням хітозану. Біополімер хітозан має багато унікальних фізико-хімічних та біологічних властивостей: адсорбційних, антиокисдантних, радіозахисних, імуномодулюючих, гіполідемічних, легко розкладається у навколишньому середовищі. Тому на сьогодні сформувались різні напрямки практичного застосування хітозану та його похідних, зокрема як адсорбента. Отже, продовження вивчення адсорбційних властивостей самого хітозану зараз все ще залишається актуальним питанням.

Об'єкт дослідження: процес взаємодії катіонів Cd^{2+} з хітозаном.

Предмет дослідження: амінополісахарид хітозан.

Мета дослідження: вивчити залежність сорбції йонів Cd^{2+} хітозаном від його молекулярної маси, температури, процесу та концентрації катіонів кадмію в гетерогенних умовах.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- 1) Проаналізувати літературні джерела робіт, близьких темі дослідження.

- 2) Дослідити методики адсорпції катіонів Cd^{2+} хітозаном із розчину.
- 3) Дослідити загальні закономірності різних чинників на адсорбційну здатність хітозану стосовно катіонів Cd^{2+} .

Під час виконання магістерської роботи використовувались такі методи теоретичного дослідження: аналіз робіт з розробкою методів адсорпції хітозану за різних умов та адсорбційними властивостями хітозану. Експериментальні методи дослідження: титрометричний аналіз, аргентометрія.

Практичне значення роботи полягає в тому, що її результати можна буде використати в подальшому для вдосконалення методу адсорпції катіонів важких металів хітозаном за різних умов у лабораторних умовах.

Робота заочно доповідалася на студентській науковій конференції на кафедрі хімії та МНХ СумДПУ імені А. С. Макаренка, а також матеріали роботи були представлені на заочній Варшавській науковій конференції 2020 року, та на дистанційній студентській науковій конференції в м.Львів.

РОЗДІЛ 1

Огляд літературних джерел

1.1. Структура хітозану, як аналога хітину

Вперше, біополімери хітин та його аналог хітозан привернули на себе увагу багатьох вчених майже 200 років тому. Врешті, було встановлено, що хітин – це лінійний амінополісахарид, що складається з N-ацетил-поліглюкозаміну. (рис. 1.1.)

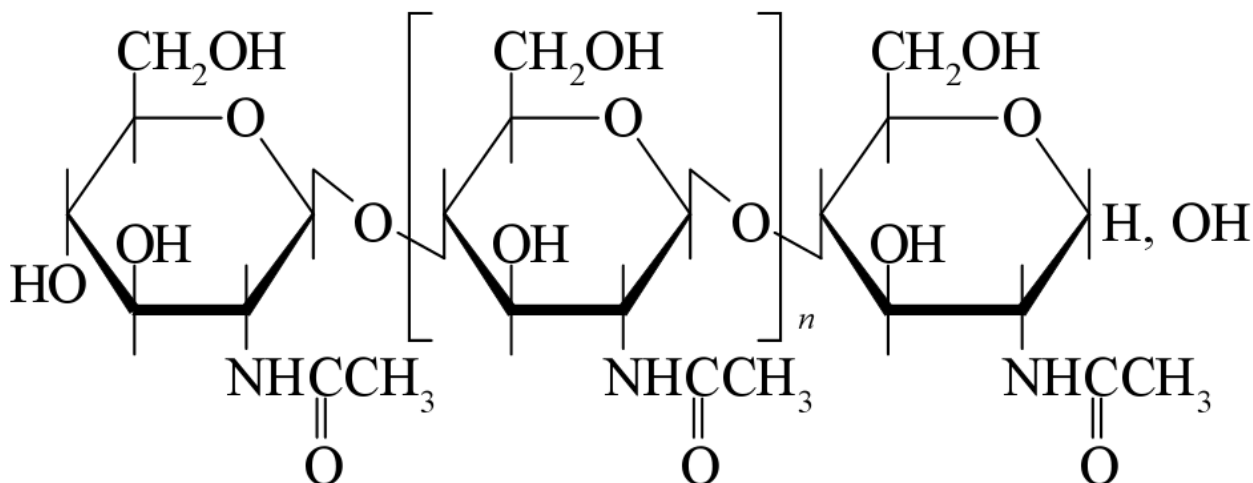


Рис. 1.1. Структурна ланка хітину

Хітин не розчинний у воді, розбавлених кислотах, лугах, спиртах та інших органічних розчинниках. Проте добре розчиняється у концентрованих розчинах хлоридної, сульфатної та етанової кислот, а також у деяких сольових розчинах при нагріванні, але при цьому він помітно деполімеризується.

Будова хітину дуже подібна до целюлози, відмінністю є лише інший замісник біля другого атома карбону елементарної ланки, у випадку хітину розташована ацетамідна група, в той час, як у целюлози – гідроксильна.

Велика довжина і обмежена гнучкість макромолекул є передумовами для утворення біополімерами складних надмолекулярних структур в тканинах

живих організмів. Для хітину основним елементом такої структури є фібрили – високо орієнтовані агрегати макромолекул діаметром 25-50 нм, які в свою чергу складаються з мікрофібрил діаметром 2,5-2,8 нм. Така структура забезпечує виконання важливої біологічної функції армування (підвищення механічної міцності) тканин, що містять хітин [12].

Розрізняють три типи хітину: α -хітин, найбільш поширений у панцирі креветок і крабів, β -хітин існує у вигляді відносно нестійких кристалогідратів, знаходиться у кальмарів та γ -хітин – у кутикулі шлунку головоногих молюсків. В залежності від типу хітину, спостерігається паралельний, антипаралельний і послідовний розподіл полімерних ланцюгів відповідно. Кожна із цих трьох модифікацій виконує свою біологічну функцію, що вказує на те, що вони можуть існувати в одному організмі. Після екстракції або розчинення полімеру кристалічність матеріалу змінюється, і різні типи кристалічних центрів хітину зникають. Важливі зміни кристалічності полімеру також спостерігаються в результаті взаємодії хітозану з йонами металів або кислотами [26]. Кристалічність полімеру оцінюють методом рентгенівської дифракції [4].

У всіх організмах, що виробляють і використовують хітин, він знаходиться не в чистому вигляді, а в комплексі з іншими полісахаридами, і дуже часто асоційований з білками.

Одне із найпростіших похідних хітину – хітозан, амінополісахарид, що складається з пов'язаних β -1,4 зв'язком залишків глюкозаміну [19] (рис. 1.2.), який одержують шляхом деацетилювання хітину. Хітозан має аморфно-кристалічну структуру та характеризується поліморфізмом, причому при переході від хітину до хітозану кількість структурних модифікацій збільшується до 6. При цьому, збереження розмірів кристалічних доменів хітозану вздовж осі макромолекули на рівні відповідної характеристики для хітину (103 нм) свідчить про те, що конформація макромолекул при переході від хітину до хітозану суттєво не змінюється [20].

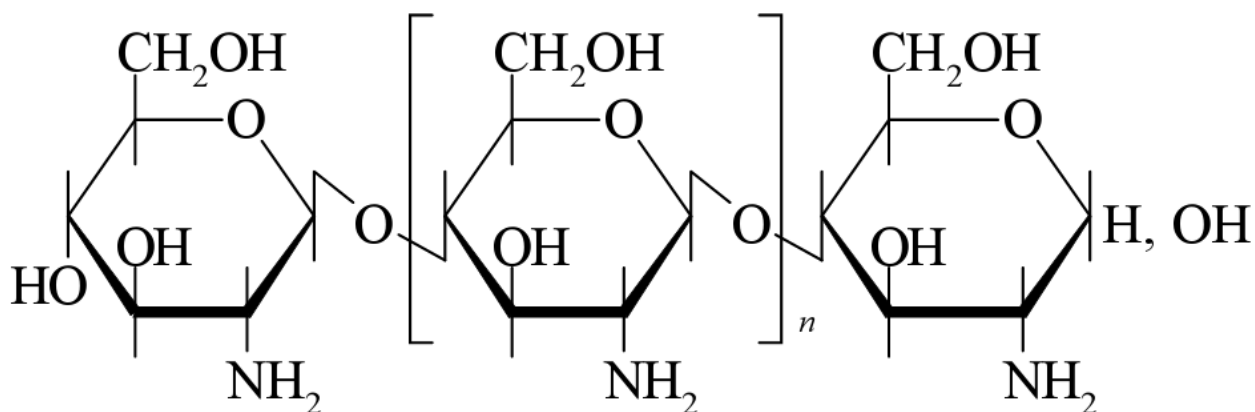


Рис. 1.2. Структурна ланка хітозану

Завдяки високому вмісту функціональних аміно- та гідроксильних груп, хітозан є ефективним біоадсорбентом щодо деяких токсичних йонів, барвників та органічних забрудників [28].

1.2. Способи одержання хітозану

У структурному аспекті, хітозан фактично належить до групи кополімерів глюкозаміну та його N-ацетильованого аналогу N-ацетил-D-глюкозаміну з різним співвідношенням між цими двома їх ланками. Його отримують шляхом деацетилювання хітину - найбільш поширеного в природі, після целюлози, полісахариду [11].

Хітозан отримують з хітину за допомогою реакції відщеплення від N-ацетил-D-глюкозаміну ацетильної групи. Найчастіше, використовується процес хімічного деацетилювання розчином NaOH в діапазоні концентрацій (від 35 до 50%), температур (від 20 до 140 ° C) і часу обробки (від 0,5 год до 10 діб) за схемою, зображеною на рис. 1.4.

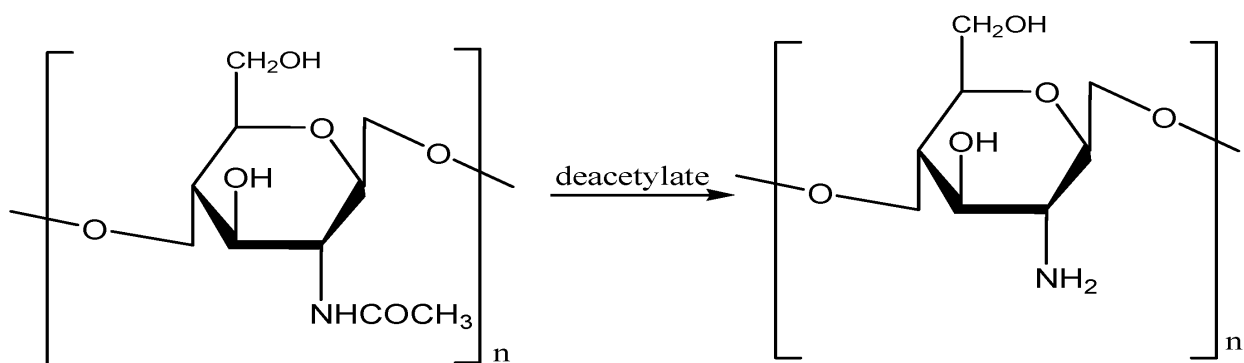


Рис. 1.4. Схема реакції деацетилювання хітину

Нітроген перебуває у хітозані у первинній формі аліфатичних груп, що зумовлює типові реакції для амінів, наприклад, N-ацилювання та реакції Шиффа. І лише невелика кількість Нітрогену входить до складу N-ацетильованих аміногруп, які не піддались деацетилюванню хітину. Звідси, хітозан характеризується ступенем деацетилювання, що відображує наявність в ньому відсоток вільних аміногруп, за звичай ~ від 80 – до 90%.

Слід зазначити, що сорбційні властивості хітозану залежать не тільки від таких параметрів полімеру, як ступінь деацетилювання, кристалічність, фізична форма, але і від молекулярної маси, рН і складу розчину.

Методами рентгеноструктурного аналізу в роботі Takashi [14] визначений модуль пружності кристалітів α -хітину і хітозану. Показано, що значення модуля пружності залишається постійним в широкому діапазоні температур (-190 - + 1500C) і становить при 200C для α -хітину 41 ГПа, для хітозану - 65 ГПа, що значно нижче, ніж для целюлози (138 ГПа).

Розчинність хітозану є важливим параметром, який контролюється молекулярною масою полімеру, видом і концентрацією кислоти, що використовується для розчинення полімеру, а також присутністю у розчині домішок йонів металів, які можуть взаємодіяти з хітозаном, зшиваючи ланки полімерних ланцюгів, і, тим самим, зменшувати його розчинність. Полімер хоч і розчиняється у більшості розбавлених мінеральних і органічних кислот,

він є відносно стабільним в сульфатокислих розчинах. Цей параметр є дуже важливим при розробці експериментів і хімічному модифікуванні полімеру. Сорбція катіонів металів (здебільшого катіонів важких металів) зазвичай відбувається у середовищі, близькому до нейтрального, а десорбція, як правило, здійснюється у кислих розчинах [15].

Поява у кожній елементарній ланці макромолекул вільної аміногрупи надає хітозану властивості поліелектролітів, для яких характерний ефект поліелектролітичного набрякання. Це призводить до збільшення в'язкості розбавлених розчинів при зменшенні концентрації полімеру, що є наслідком збільшення асиметрії та об'єму макромолекул в розчині за рахунок відштовхування однакових зарядів, які виникають при протонуванні аміногруп.

На практиці часто буває необхідним одержувати хітозан з меншою молекулярною масою, для різних експериментальних операцій, отриманого з хітину. Для цього використовують деполімеризацію хітозану певної молекулярної маси. Найчастіше використовують хімічний метод деполімеризації.

Цей метод деполімеризації хітозану є найбільш економічним для широкомасштабного застосування з метою отримання також олігомерів та глюкозаміну [36]. Для отримання низкомолекулярного хітозану використовують метод, в основі якого лежать окислювально-відновні процеси. Одним із прикладів може служити деполімеризація хітозану в присутності гідроген пероксиду. Дана реакція характеризується високою швидкістю протікання і, як правило, призводить до високого виходу мономерів (40-50%). Одержуваний кінцевий продукт зазвичай темніє, що свідчить про деструкцію і модифікації вуглеводних залишків.

У роботі [28] використовували хітозан з медоносних бджіл, який деполімеризували під впливом додаткових чинників: гідразину, ультразвуку, відбілювачів, рідкого аміаку, газів на основі сульфору, тощо.

А в роботі «Способи отримання хітозану» [39] отримували хітозан із надкрил опилиючих комах та павуків тарантулів, додатково провівши обробку етановою та нітратною кислотами.

В роботі «Спосіб отримання хітозану із бджолиного підмору» [1] використовувались підмор медоносні бджоли виду. Для отримання хітину, на першому етапі, послідовно відокремлювали білкову і мінеральну складові підмору, тобто переводили їх в розчинний стан. Демінералізація проводилася з використанням хлоридної кислоти з молярною концентрацією 2 М протягом 5 годин за кімнатної температури. Процес депротейнування було здійснено шляхом обробки подрібненої сировини 1 Н розчином гідроксиду натрію протягом 1 години при температурі 800С. Кожен процес супроводжували промиванням сировини до нейтральної реакції промивних вод ($\text{pH} = 7$). На наступному етапі деацетилуванням хітину під впливом 35% -ного водного розчину NaOH при температурі 850°C протягом 4 годин. Отриманий хітозан, що представляє собою високомолекулярний полімер глюкозаміна, і висушений при 50-55°C. Отриману масу знебарвлювали 3%-ним розчином H_2O_2 і промивали етанолом. У роботі «Спосіб отримання хітозану» [30] були використані відходи виробництва лимонної кислоти. Основою був міцелій гриба *Aspergillus niger*, який додатково був оброблений розчином натрій гіпохлориду, а потім – тривалий час лужним розчином для досягнення високого ступеня деацетилювання. Здебільшого, всі методи деацетилювання хітину в промисловому масштабі потребують наявності концентрованих розчинів лугів та доволі високої температури. Проте був запропонований метод «холодного деацетилювання» хітину [6]. Деацетилювання проходить при температурі 20-22 °C у ємностях із полімерних матеріалів або нержавіючої сталі. Концентрація використаного луку зменшена до 35-10%. За рахунок таких м'яких умов отримується хітозан з високою в'язкістю та ступенем деацетилювання.

Для поліпшення селективності сорбції металів застосовують методи «холодного» ацетилювання, а потім, модифікації хітозану. Ця процедура

збільшує адсорбційну ємність хітозану щодо родію, купруму, аргентуму, кадмію, платини, плюмбуму та галію [2].

Хітозан є біополімером з відносно слабкою основністю ($pK_a \sim 6,5$). Він не розчиняється в лужних середовищах, проте його катіонна поліелектролітна природа в кислому середовищі забезпечує взаємодію з негативно зарядженими синтетичними або природними полімерами. Цей катіонний полімер має високу молекулярну масу лінійного поліелектроліту, а також володіє в'язкістю від високої до низької. Виявляє хелатні властивості, зв'язує перехідні метали, має високу здатність до хімічної модифікації завдяки наявності реактивних аміно- та гідроксильних груп [7]. Наявність аміногруп в молекулі хітозану надає можливість отримувати його поліелектролітні комплекси з низкою полімерів, що мають в своєму складі карбоксильні і сульфогрупи, а також здійснювати зшивання хітозану з низькомолекулярними зшиваючими агентами з утворенням ковалентного, або іонної зв'язку. Варіювання умов, при яких відбувається зшивання або освіту поліелектролітний комплекс, дозволяє регулювати міцність полімерної матриці мікросфер.

1.3. Адсорбційні властивості хітозану

Так як практично нерозчинний хітин не знайшов широкого застосування у певній із галузей промисловості, найбільший практичний інтерес представляє його похідне – хітозан.

Хітозан є добрим природним адсорбентом для вилучення йонів важких металів з водних розчинів, оскільки має високу гідрофільність внаслідок наявності значного числа гідроксильних груп, певну кількість первинних аміногруп, що можуть виступати, як адсорбційні центри, гнучку структуру полімерного ланцюга, що забезпечує відповідну конфігурацію для комплексоутворення функціональних груп з йонами металів [3]. При цьому

аміногрупи хітозану відіграють особливо важливу роль, хоча гідроксильні групи також можуть брати участь у процесах сорбції. Кількість аміногруп, доступних для взаємодії з йонами важких металів, залежить від ступеня деацетилювання полімеру [13, 18]. У нейтральних умовах, атоми нітрогену аміногруп надають вільні електрони, які взаємодіють з катіонами металу, що призводить до зв'язування металів в комплекси. Координація двовалентних йонів важких металів з аміногрупами хітозану може бути досягнута при їх молярному співвідношенні 1 : 1, 1 : 2 і 1 : 4 [13]. Крім того, встановлено також, що може відбуватися координація декількох йонних форм металів одночасно. Випадки внутрішньомолекулярного комплексоутворення з трьома різними конфігураціями і міжмолекулярного комплексоутворення з чотирма різними формами описані в [16].

Унікальні сорбційні властивості хітозану привертають не тільки медиків, а й екологів, біотехнологів. Його можна використовувати для очищення стічних вод. Невід'ємною перевагою хітозану є його екологічна безпека для навколишнього середовища і здоров'я людини. У природних умовах він повністю розпадається [35]. Хітозан використовують як флокулянт, при осадженні білків, що дає можливість його застосування для очищення стічних вод у виробничому процесі. Будучи слабким катіонним флокулянтом, хітозан сприяє підвищеній ефективності осадження білка, порівняно з класичними методами. Хітозан дозволяє «витягувати» іони важких металів з відходів гірничо-збагачувальних процесів. У роботі [17, 51,49] описана технологія застосування гранул, що складаються з хітозану і магнітного порошку, які утримуються магнітним полем в потоці рідини, що очищається. Адсорбовані елементи періодично видаляються з адсорбенту шляхом промивання розчином зі зміненою кислотністю.

У кислому середовищі, де відбувається протонування аміногруп, хітозан набуває властивості зв'язувати аніони за рахунок електростатичної взаємодії. Достатньо велика кількість вільних аміногруп у молекулі хітозану визначає

його властивість зв'язувати протони та набувати надлишковий позитивний заряд. Це і зумовлює його комплексотвірні та йонообмінні властивості, адже, завдяки цьому полімер здатен зв'язувати і міцно утримувати йони металів (зокрема радіоактивних ізотопів і токсичних елементів) за рахунок різноманітних електростатичних і донорно-акцепторних взаємодій. Така здатність хітозану утворювати велику кількість водневих зв'язків визначає його можливість зв'язувати органічні водорозчинні речовини, в тому числі бактеріальні токсини й токсини, які утворюються в товстому кишечнику в процесі травлення.

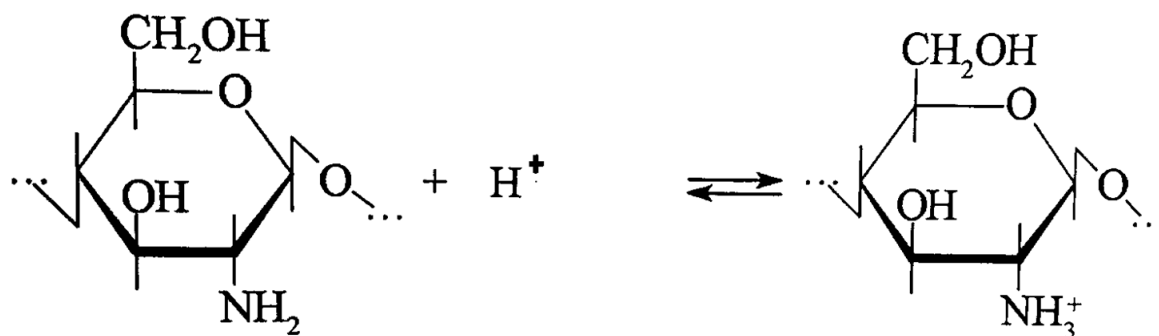


Рис. 1.3. Реакція розчинення хітозану

Огляд літератури з даної проблеми дає змогу стверджувати, що саме аміногрупи є основними центрами при взаємодії з йонами металів, важких металів та радіонуклідів, хоча гідроксильні групи, особливо у третьому положенні карбону теж можуть сприяти сорбції. Вказані функціональні групи можуть взаємодіяти з йонами важких металів за допомогою різних механізмів та в залежності від металу, рН і розчинника. Вільна пара електронів, розташована на нітрогені, може зв'язувати катіони металів при рН, близьких до нейтрального або слабкокислих, в той час, як протонування аміногруп в кислих розчинах надає полімеру позитивний заряд. Отже, є потенціал для вилучення аніонів важкого металу із середовища його перебування [35].

Варто зазначити, що сорбція металів може включати в себе різні механізми в залежності від складу розчину, рН, оскільки ці параметри можуть вплинути на протонування полімеру (відштовхування катіонів металу) і на наявність тих чи інших йонних форм металів у розчині. Взаємодія катіонів важких металів з лігандами у розчині може привести до утворення відповідних металовмісних аніонів, що у свою чергу призведе до зміни механізму хелатування на механізм електростатичної взаємодії з протонованими аміногрупами полімеру.

Більшість досліджень *механізму комплексоутворення* при сорбції металів хітозаном стосуються йонів купруму, плюмбуму та кадмію. Було висунуто декілька гіпотез для інтерпретації механізму поглинання. Взагалі, їх можна розділити на дві групи з умовною назвою «місткова модель» і «кільцева модель». У містковій моделі йони металів зв'язані з декількома аміногрупами з того ж ланцюга або з різних ланцюгів з утворенням міжмолекулярних або внутрішньомолекулярних комплексів [папка «ХТЗ»38–40], в кільцевій моделі йони металу пов'язані з аміногрупами в кільця. Для дослідження механізму взаємодії були використані наступні методи: круговий дихроїзм [13, 41, 42], УФ-спектрофотометрія [40], інфрачервона спектроскопія [43], мас-спектрометрія [44], потенціометрія [13, 40, 41, 45] і титрування [46].

Численні з цих досліджень виявили відмінності в сорбційних механізмах та/або видах металів, адсорбованих на полімері при зміні експериментальних умов (рН, концентрації металу, відношення метал/ліганд) [40, 44]. Наприклад, в роботі [40] встановлено, що координаційне число варіює від 1 до 2 при значеннях рН від 5,3 до 5,8. Зміна конформації може бути причиною змін в координаційному механізмі і виді комплексу, утвореного між міддю і аміногрупами хітозану. Більшість досліджень проводилися з розчинами олігомерів чи полімерів хітозану, причому олігомери виявилися більш ефективними сорбентами.

Слід зауважити, що хітозан має обмежену спорідненість до лужних і лужноземельних металів через відсутність у них *d*- і *f*- ненасичених

орбіталей. В принципі, ці йони металів можуть бути сорбовані на похідних хітозану, зокрема з прищепленими фосфорильними групами [48].

Пірон разом із своєю командою, описану у роботі [8] розробили схожу модель для вилучення ^{85}Sr із забруднених вод атомних електростанцій. Було виявлено, що при додаванні карбонату стронцій адсорбується хітозаном. Також експериментально було доведено, що процес відбувається внаслідок взаємодії аміногруп та йонних пар (Sr^{2+} , CO_3^{2-}) [3,18].

Хімік Сорлієр та його співавтори у науковій праці [52] вивчали кислотно-основні властивості хітозану в залежності від ступеня ацетилювання та ступеня дисоціації. Вони відзначили, що константа стійкості істотно змінюється за наступними параметрами: від 6,3 до 7,2 при повній дисоціації (при ступені деацетилювання хітозану від 5 до 75%), в той час як константа стійкості між граничними значеннями ступеня деацетилювання значно зростає, а ступінь дисоціації зменшується. Ці властивості є важливими параметрами для розуміння електростатичних властивостей хітозану та його катіонної поведінки, що, в свою чергу, може вплинути на його здатність зв'язувати аніони [9, 10].

У ряді досліджень, спеціалістами у роботі [14] було зосереджено увагу на сорбції аніонів металів і аніонних барвників на хітозані і його похідних. У нейтральному середовищі близько 50% від загального числа аміногруп залишаються протонованими і теоретично доступні для сорбції аніонів. Проте, існування вільних аміногруп може призвести до прямого комплексоутворення з катіонами металів. При зниженні рН протонування аміногруп збільшується разом з ефективністю сорбції. Оптимальний рН найчастіше знаходиться в області 2–4 [55-58]. Електростатичне притягування може відбуватися шляхом прямої взаємодії з вільними аніонами металу, цей механізм має одне із ключових місць у сорбції комплексів металів в результаті взаємодії катіонів металів з лігандами в розчині [49]. Утворення комплексів з лігандами та гідроксильними групами впливає на загальний вигляд йонних форм металів а, отже, на ефективність сорбції і механізм взаємодії.

У роботі [49] була вивчена сорбція аргентуму та кадмію на хітозані при різних рН (2, 6, і 10) та в присутності різних лігандів, а для кадмію, додатково, при різних температурах.

У роботі [23] описується спостереження впливу кислоти, за рахунок якої контролюється рН, були зроблені при вивченні сорбції йонів кадмію та ртуті на високопористому поліамінованому хітозані. Кадмій адсорбується в умовах, коли він домінує в недисоційованому стані (CdCl_2), його вилучення відбувається за рахунок хелатування з нітрогеном. Тим не менше, при великому надлишку хлориду в розчині, сорбційна спроможність знижується в зв'язку з йонізацією CdCl_2 до CdCl_4^{2-} . Співставлення сорбційної ємності у випадках присутності у розчині хлориду натрію або кислоти показало, що при однаковій концентрації хлорид-йонів, насичення було вищим у розчинах HCl , ніж у розчинах NaCl . Зміна ефективності розчинника може бути пояснена зміною механізму сорбції [42].

Вплив утворення йонних форм у випадку сорбції йонів кадмію (II) хітозаном, зшитим глутаровим альдегідом, було досліджено в роботі [44]. рН 2 є оптимальним для сорбції кадмію. Слід зауважити, що ефективність сорбенту значною мірою залежить від кислоти, в розчині якої відбувається сорбція. У випадку хлоридної кислоти були одержані ізотерми сорбції Ленгмюра з різким початковим нахилом. У випадку розчинів сульфатної кислоти - максимальна сорбційна ємність була на рівні з даними, одержаними при сорбції з розчину HCl , але початковий нахил ізотерми сорбції був порівняно нижчим, що вказує на низьку спорідненість сорбенту до металу. У цьому розчині наявність хлорид-йонів була обумовлена лише дисоціацією солі кадмію (хлориду кадмію), тобто хлорид-йони для формування хлор-аніонних центрів були відсутні.

У випадку концентрування платини, як зазначено авторами роботи [33] з розчинів сульфатної кислоти, результати також значно нижчі, ніж при вилученні з розчинів хлоридної. Проте, при додаванні хлорид-йонів у розчин сорбційна здатність збільшується внаслідок формування більш сприятливих

для адсорбції йонних форм. Крім того, концентрація хлорид-йонів не повинна перевищувати 0,1 М – це гранична концентрація, вище якої виникає сильний заважаючий вплив, що обмежує ефективність сорбції. Вплив утворення йонних форм металу можна прослідкувати у випадку використання похідних хітозану. У разі сорбції платини хітозаном з прищепленою тіосечовиною частково змінюється механізм сорбції: до йонообмінних смол додаються нові хелатуючі функціональні групи, внаслідок чого розчин стає менш чутливий до присутності заважаючих йонів, а сорбція йонів Pt (IV) зростає [43].

Останнім часом, біокомпозити, змішані з хітозаном, були синтезовані просоченням графіту [20], сполуками на основі йоду [21], активованим вугіллям [22] і використовувались для пом'якшення води від іонів плюмбуму (II). Вибір цих матеріалів пов'язаний з високою адсорбційною ефективністю полімера, безпечним та простим у використанні, мінімальним виробництвом залишкової маси та нетоксичністю.

1.4. Похідні хітину та хітозану

Існують раціональні шляхи надання хітозану нових функціональних властивостей за рахунок прищеплення різних функціональних груп. У науковій праці [39] був досліджений ряд похідних хітозану, наприклад, хітозан з прищепленими карбонільними і карбоксильними групами, хітозан з прищепленим краун-ефіром, фрагментами етилендіамінтетраоцтової кислоти, диетилентриамінпентаоцтової кислоти, імінодіоцтової кислоти [29-32], хітозан з прищепленим метилпіридином, фосфорильований хітозан, похідні хітозану з сіркою та нітрогеном, як гетероатомами, хітозан з прищепленими цукрами [5, 33] та інші.

Прості етери хітозану. Найчастіше прості етери одержують дією на хітозан в лужному середовищі складних алкілєтерів а особливо,

алкілгалогенів. Для метилування хітозану використовують іноді діазометан, так само як і при отриманні естерів хітозану. Синтез високозаміщених естерів хітозану затруднений, і в значній мірі, визначається доступністю. Відомі методи отримання високоестерифікованих препаратів метилхітозана [51]. Для метилування хітозану в лабораторних умовах зазвичай застосовують диметилсульфат.

У роботі [27] за реакцією нуклеофільного приєднання (реакція Міхаеля) отримані похідні хітозану з ефірами акрилової кислоти, розчинні у водних розчинах з рН 1-11. Ступінь заміщення (СЗ) хітозану не перевищувала 0.55 при співвідношенні акриловий реагент / NH_2 -хітозан = 2 моль при 50 °С.

N-заміщені похідні хітозану. *Основи Шиффа*. Одним з найбільш простих способів модифікації первинного аміну (I) у макромолекулі хітозану. Це реакція конденсації з альдегідною групою ароматичних амінів з утворенням відповідного іміну – основи Шиффа (II). вона вперше була використана для захисту аміногруп хітозану в реакціях О-алкілування (III). Подальше видалення захисного угруповання при дії кислоти дає можливість отримати продукт (IV) який не містить алкільних груп у атома азоту елементарного ланки. Так, у роботі [37] показано, що в гетерогенних умовах у присутності етанолу, ступінь N-алкілування збільшувалася з підвищенням мольної частки етанової кислоти і при десятикратному надлишку по відношенню до хітозану становила 1.

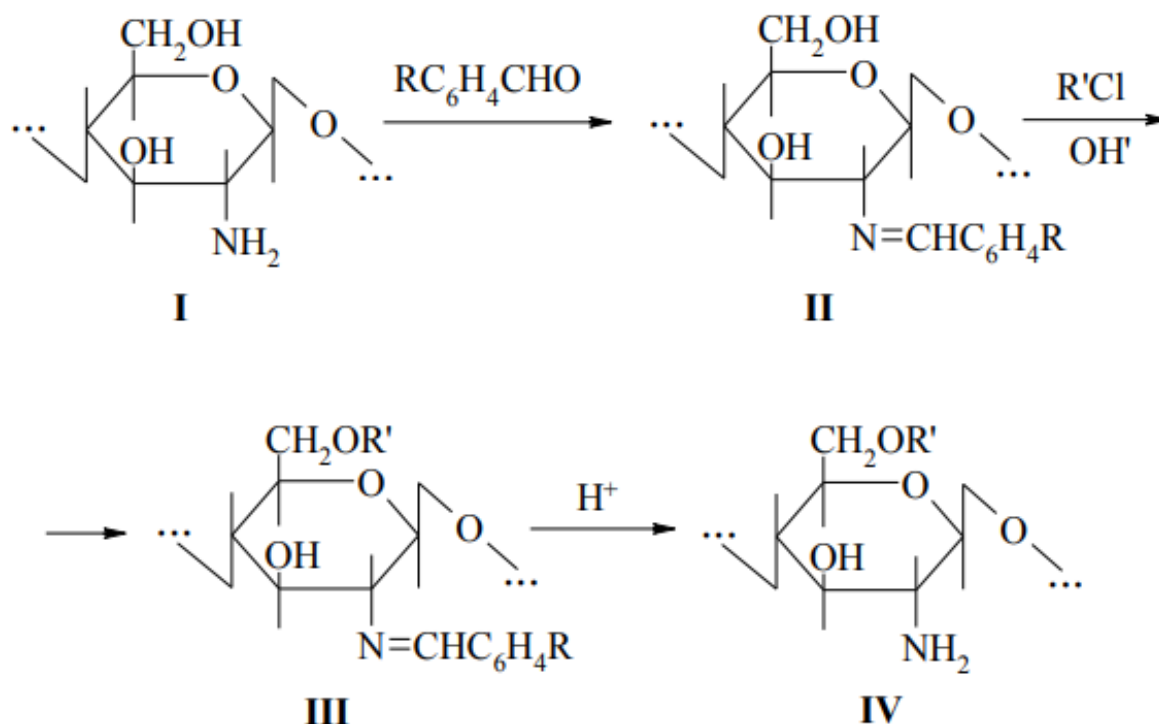


Рис. 1.5. Реакція імінування хітозану з подальшим алкілуванням

Зшиті матеріали на основі хітозану. З метою отримання нерозчинних матеріалів (гелів, волокон, плівок, сорбційних матеріалів, мембран) на основі хітозану та його похідних використовують стандартні зшиваючі агенти - глутаровий альдегід, епіхлоргідрин, дигліцидиловий етер етиленгліколю і менш поширені - N, N-метилен-біс-акриламід, гексаметилендіізоціонат і сечоформальдегідную смолу. Ізоціанати легко реагують з хітозаном утворюючи тризаміщені похідні, які добре описані у роботі [27, 33]. Диізоціонат використовують як високоефективний зшиваючий агент при виготовленні інкапсульованих наночастинок на основі хітозану та його похідних. Ізоціанатна група може реагувати або з аміно- або з гідроксильних груп хітозану (Додатки А-В).

Гомогенні зшиті матеріали досить легко отримуються з відносно недорогих реагентів та доступні у широкому спектрі структур з різними властивостями та багатьох конформаціях, таких як гелі, частинки з нестандартною формою, мембрани, покриття, плівки, волокна, капсули та губки. Вони нерозчинні у кислому та лужному середовищах, а також в органічних розчинниках. Ці характеристики важливі для адсорбентів, тому що вони можуть застосовуватися у середовищі з низьким або високим рН. Більш того, після проведення зшивки, ефект набухання полімеру у водному середовищі зникає. Цей параметр дуже сильно впливає на сорбційну здатність, тому що може контролювати доступ до сорбційних центрів [11, 19].

1.5. Застосування хітозану

На сьогодні, природний полісахарид хітозан, завдяки широкому спектру своїх корисних властивостей знаходить все більш широке застосування в самих різних областях, таких як: текстильна, атомна, харчова, медицина, сільське господарство, хімічна, парфумерія та косметика. До незаперечних переваг хітозану відноситься, насамперед, його безпека для людини і навколишнього середовища: екологічно чистий і повністю розпадається в природних умовах. В даний час синтетичні полімери поступово втрачають свою привабливість, а в цей час природні полімери стають все більш актуальними.

1.5.1. Застосування у харчовій промисловості

Хітозан використовується в харчовій промисловості, оскільки нетоксичний для людей та тварин. Мікрокристалічний хітин проявляє хороші адсорбційні та емульгуючі властивості, чудовий загусник і гелеутворювач для стабілізації продуктів. Амінополісахарид використовується в процесах очищення, освітлення та стабілізації біологічних рідин (соків, вин, сиропів,

олій) та водяних розчинів від небажаних та шкідливих компонентів, що викликають зниження харчової цінності та зовнішнього вигляду. Також використовується як багатофункціональні добавки з лікувально-профілактичними властивостями. Особливим попитом наразі у багатьох країнах світу користуються тонізуючі коктейлі для спортсменів, в склад яких входить полімер, як адсорбент токсичних речовин в організмі та їх виведення. Хітозан продається в таких країнах, як Індія, Японія, Польща, Норвегія, Австралія та інших, де його норма встановлюється державним законодавством відповідно [24].

1.5.1. Застосування у косметології

- a. Має фунгіцидний та фунгістатичний характер.
- b. Завдяки катіонному характеру хітозану та його властивості утворювати тонку плівку, використовується у засобах догляду та фіксації волосся: в шампунях, лаках, пінах та гелях для фіксації.
- c. Як гелеоутворювач у засобах, полегшує взаємодію із загальними покровами (шкірними покривами), доглядом за ротовою порожниною рота.
- d. Використовується як зволожуючий, плівкоутворюючий та антистатичний компонент.
- e. Може бути використаний як емомент та емульгатор у засобах для догляду за шкірою, особливо обличчя та повік [26].

1.5.2. Застосування у сфері біомедицини.

- a. Використовується у створенні органів-замінників такі, як штучна шкіра, нирка, окрема ділянка м'язів, у виробництві хірургічних ниток, які до кінця періоду загоєння розпадаються.

- b. Може бути використаний як система доставки ліків та імплантати для заповнення простору.
- c. Було встановлено, що хітозан надає прискорювальну дію на процес інженерії тканин завдяки своїй полікаталічній природі.
- d. Застосовується для лікування опіків, оскільки він може утворювати жорсткі водопоглинаючі, біосумісні плівки і демонструє чудову киснепроникність.
- e. Володіє імунологічними і протипухлинними властивостями. Входить до складу протиракових препаратів.
- f. Використовується як адсорбент токсичних речовин з організму після тривалих реабілітацій. Використовується як основа препаратів, які призначені для зниження вмісту холестерину в крові.
- g. Він має всі властивості, необхідні для ідеальної контактної лінзи, оптичної чіткості, механічної стійкості, достатньої оптичної корекції, газопроникності, змочуваності та імунологічної сумісності.
- h. Оскільки полімер не викликає біологічної небезпеки і є відносно доступним, може бути придатним для використання при приготуванні комерційних препаратів.
- i. Широко застосовуються комплекси хітозан-срібло у складі захисних покриттів на металевих імплантатах в стоматології та ортопедії з метою зменшення ризику післяопераційних інфекційних ускладнень [45].

1.5.3. Інші галузі

- a. Застосування в сільському господарстві: катіонний характер хітозану та його здатність утворювати на поверхні тонку плівку зумовили його використання як підсилювача росту рослин. Також завдяки своїм фунгіцидним властивостям входить до складу деяких препаратів проти боротьби із грибок

на рослинах. Хітозан використовують також для обробки частин полів, які знаходяться близько до доріг, як адсорбент важких металів.

б. У хроматографії: наявність груп вільних $-\text{NH}_2$ первинних та вторинних $-\text{OH}$ дозволяє використовувати полімер як хроматографічну підтримку, та як комплексоутворювач стабільних і оборотних сполук. Зазвичай це пари природних сполук: фермент-кофактор, фермент-каталізатор, фермент-інгібітор, фермент-субстрат. Здебільшого, один із цих компонентів розташований на поверхні носія й використовується як ліганд для очищення іншого. Найчастіше бере участь при розділенні та очищенні біологічно активних сполук: нуклеїнових кислот і продуктів їх гідролізу, стероїдів, амінокислот тощо.

с. В аналітичній хімії: хітозан, як показано в роботах [7,13], є не тільки стабілізатором наночастинок золота і срібла, а й високоефективним відновником відповідних допантів при їх формуванні методами «green» хімії. Хітин та його похідні володіють високою сорбційною вибірковістю та застосовуються як флокулянти й адсорбенти іонів важких металів металів при очищенні стічних вод від промислових відходів. Було встановлено, що хітозан є надзвичайно селективним щодо поглинання іонів як важких металів, та я радіоактивних елементів. Сполуки на основі хітозану здатні поглинати іони перехідних та післяперехідних металів, а також не дозволяє сорбцію іонів лужних та лужноземельних металів із водного розчину [48]. Ці вибіркові адсорбційні властивості використовуються для очищення навколишнього середовища. поглинанням із забруднених водних ресурсів іонів важких металів, пестицидів, барвників / пігментів, радіонуклідів тощо.

д. У паперовій та текстильній промисловостях: молекули хітозану дуже нагадують молекули целюлози, що є основною складовою рослинних стінок. Парір, який містить у своєму складі хітозан володіє значно більшою міцністю, особливо у вологому стані, в порівнянні зі звичайним целюлозним аналогом. Даний полімер використовують у виробництві туалетного паперу, серветок для сервірування, пакувального, обгорткового паперу та картону.

Антистатичні та ґрунтовідштовхувальні властивості хітинових похідних застосовуються в текстильній промисловості.

е. У проявленні фото: використовують такі важливі характеристики хітозану, як стійкість до подряпин, оптичні та плівкоутворюючі. При використанні хітозану в системах, що містять комплекси аргентуму забезпечується відсутність поперечної дифузії органічного барвника, такі фото дуже якісні та чіткі.

ф. У галузі фізики: для застосування при виготовленні світлодіодів – барвники, що містять гель на основі хітозану, широко використовуються як потенційний компонент у лазерних, променевих та інших світлодіодах. Також, одна із важливих характеристик хітозану – розчинність його в оцтовій кислоті полегшує іонну провідність. Тому, завдяки цій властивості, полімер використовують, як один із компонентів у складі твердотільних акумуляторів [34].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Метод титриметричного осадження

З метою встановлення якісного та кількісного складу певної потрібної нам речовини чи йонів проводять методику титриметричного осадження. Саме титрування являє собою метод кількісного або масового аналізу, який найчастіше застосовується в аналітичній хімії, фармакології, на підприємствах для очищення стічних вод тощо. Він базується на вимірюванні об'єму розчину реактиву вже точно відомої концентрації, що витрачається для реакції з досліджуваною речовиною. Титрування являє собою процес визначення титру досліджуваного речовини. Його проводять за допомогою бюретки, яка заповнена титрантом до нульової позначки. Починати титрування від інших відміток, не рекомендується, так як шкала бюретки може бути нерівномірною. Заповнюють бюретки робочим розчином через воронку або за допомогою спеціальних пристосувань, якщо бюретка напівавтоматична. Кінцеву точку титрування (точку еквівалентності) визначають індикаторами або фізико-хімічними методами (по електропровідності, світлопропусканню, потенціалу індикаторного електрода тощо). За кількістю затраченого об'єму робочого розчину на титрування розраховують результати аналізу [37].

2.1.1. Метод аргентометрії

Одним із найрозповсюдженіших методів кількісного аналізу є метод осадження. Ці методи засновані на використанні хімічних реакцій осадження, тобто таких хімічних процесів, які протікають у розчинах, при яких одна із речовин, що утворюється, випадає в осад.

Прикладом методу осадження є аргентометрія, в основі якої лежать реакції утворення важкорозчинних солей срібла. Методами аргентометрії можливе визначення хлоридів, бромідів, йодидів, з'єднань срібла і ін. Методи осадження застосовуються в санітарно-гігієнічних, фармацевтичних та клінічних лабораторіях. Вони широко застосовуються в біохімічних, санітарно-гігієнічних і клінічних лабораторіях при аналізах води, крові, сечі та ін.

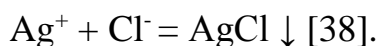
Сутність методів осадження полягає у визначенні прямим чи зворотним титруванням об'ємів досліджуваного та робочого розчинів, які містять певні еквівалентні кількості реагуючих речовин. За даними титрування і нормальності робочого розчину розраховують нормальність, або титр розчину, що досліджують. За даними, отриманими із дослідження, можна розрахувати масу речовини в даному об'ємі та його процентний вміст у розчині або аналізованому зразку.

Методи осадження також використовують для визначення неорганічних сполук галогенідів, ціанідів, тіоціанатів, розчинних солей срібла, серед яких NaCl , KBr , KI , AgNO_3 тощо. На сьогоднішній день, ці методи широко також застосовують для визначення лікарських препаратів: димедролу гідрохлориду, бромкамфора, новокаїну гідрохлориду та інших. Також вони знайшли своє застосування в хімічних лабораторіях для визначення вмісту йонів важких металів у стічних водах під час екологічного моніторингу. Титрометричні методи осадження засновані на застосуванні при титруванні реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Від гравіметричного методу осадження вони відрізняються тим, що при титруванні до визначеної речовини додають еквівалентну кількість осаджувача у вигляді стандартного розчину. Склад компонента (речовини) яку визначають розраховують за кількістю витраченого об'єму на осадження речовини, яку досліджують титранту.

В аналітичній хімії відомо багато реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Із них в кількісному аналізі можуть бути використані тільки ті, які відповідають наступним вимогам:

1. Реакція між визначеним речовиною та стандартним розчином (титрантом) має протікати в умовах, які забезпечують утворення осаду з мінімальною розчинністю ($S \leq 10^{-5}$ моль / дм³).
2. Реакція утворення осаду повинна проходити швидко, кількісно та стехіометрично. При цьому не повинно утворюватися пересичених розчинів.
3. Має бути можливість вибору індикатора для фіксування кінцевої точки титрування.
4. Явища адсорбції і співосадження не повинні впливати на результати визначення [33].

До методів аргентометрії відноситься метод Мора, який був використаний у нашій роботі. В основі даного методу лежить реакція взаємодії іонів срібла з іонами галогенів:



Робочими розчинами в цьому методі є: розчин хлористого калію KCl (або NaCl), який готується за точною наважкою з хімічно чистого препарату, і розчин азотнокислого срібла AgNO₃, точну концентрацію якого встановлюють по KCl.

За допомогою методу Мора визначають хлориди, броміди, йодиди та сполуки срібла. Метод не застосовується у лужному та кислому середовищах: в присутності аміаку, розчиняє сполуки срібла, і йонів Ba²⁺, Pb²⁺ та інших осаджуючих йони індикаторів.

Наважку хітозану масою 1 г додавали до 50 мл 0,1 М розчину CdCl₂, збовтували та залишали на 10 хв (окрім випадків із заданими умовами іншої концентрації солі та часу контакту із хітозаном). Утворений розчин відфільтровували та титрували його 0,05 М розчином AgNO₃, а далі будували графіки вищевказаних умов. Концентрацію адсорбованого розчину обчислювали за формулою:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 [38],$$

де N_1 , N_2 – нормальна концентрація розчину CdCl_2 до та після контакту з хітозаном;

V_1 , V_2 – об'єми аліквоти та затраченого титранту відповідно.

2.2. Хітозан для аналізу

Хітозан, як і всі хімічні реагенти є різний в залежності від характеристик. Було використано амінополісахарид хітозан харчовий, кислоторозчинний. Дані про полімер наведені у таблиці нижче.

Таблиця 1

Характеристика хітозану, який використовували

Характеристика	Хітозан, 200 кДа	Хітозан, 700 кДа
Зовнішній вигляд	порошок	лусочки
Колір	Світло-кремовий	Світло-бежевий
Запах	Відповідає даному виду продукту, без стороннього запаху	Відповідає даному виду продукту, без стороннього запаху
Масова частка вологи, %, не більше	9,8	9,8
Масова частка мінеральних речовин, %, не більше	0,58	0,6
Ступінь деацетилювання	82	81

2.3. Кадмій хлорид

Сіль кадмій хлориду є неорганічною сполукою. Він являє собою безбарвні кристали, гексагональної сингонії, просторова група $R\ 3m$, параметри комірки $a = 0,385\text{ нм}$, $c = 1,746\text{ нм}$, $Z = 3$: $T_{\text{пл.}} 568,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} 964^{\circ}\text{C}$, $\rho 2,226\text{ г/см}^3$.

Гігроскопічний, добре розчинний у воді (в 100 г води при 20°C 53,3 г), утворює кристалогідрати складу $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $n = 1, 2, 2\frac{1}{2}, 4$ і 5, основні хлориди $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{Cd}(\text{OH})_2$, де $n = 1, 2$ і 4, аддукти виду $\text{CdCl}_2 \cdot \text{B}$, де B – піридин, α -піколін, анілін, толуїдин, фенілгідрозин або пропілендіамін [5].

Міститься у викидах виробництв фотоматеріалів, барвників, жовтого кадмію.

Токсичність: дуже токсичний; надає загальнотоксичну канцерогенну дію [O- 103; O-74; O-81].

Застосування:

- компонент електроліту в гальванічних елементах;
- розчин для травлення при фарбуванні тканин;
- у фотореактивах;
- каталізатор в органічному синтезі;
- флюс при вирощуванні монокристалів;
- компонент піротехнічних складів;
- застосовується як ефективне мастило.

РОЗДІЛ 3

ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Безпека життєдіяльності при роботі в хімічній лабораторії

Під час роботи в лабораторії з хімічними реактивами, скляним та фарфоровим посудом, електричними приладами існують відповідні фактори ризику: ушкодження шкіри, слизистих оболонок, очей при роботі зі скляним посудом, агресивними хімічними речовинами, отруєння розчинниками чи реагентами, їх парами, можливість виникнення пожеж при роботі з вибухонебезпечними речовинами, а також травмування при роботі з електричним обладнанням [29].

При роботі в лабораторії необхідно суворо дотримуватись наступних загальних правил техніки безпеки:

1. Слідкувати, щоб усі банки з реактивами мали етикетки з чітким написом вмісту. Залишати в лабораторному посуді розчинів лише з відповідним надписом.

Лабораторний стіл після закінчення роботи необхідно прибрати, хімічний посуд помити. Скляний посуд зберігати окремо від металевого.

Робочий стіл зберігати в порядку: не заставляти посудом, банками з реактивами, установками тощо.

Забороняється приймати їжу в приміщенні лабораторної кімнати а також куштувати хімічні речовини на смак.

Робота з хімічними речовинами в лабораторії проводиться лише у спеціальному одязі.

2. Під час переливання кислот, лугів та інших небезпечних рідин, а також при подрібненні твердих речовин вручну здійснювати роботу в захисних окулярах з оправою, яка щільно прилягає до обличчя, використовувати гумові рукавички.

3. Не допускати забруднення реактивів, що є спільними у користуванні в лабораторії:

- невикористані реактиви забороняється виливати або висипати назад у вихідну посудину, в якій зберігається відповідний реактив;
- тверді та сипучі реактиви необхідно брати спеціально призначеним для цього реактиву шпателем або ложечкою. Заборонено одним шпателем брати декілька реактивів;
- не можна закривати хімічний посуд корками чи пробками від іншого реактиву;
- не можна класти піпетки на поверхню робочого столу, їх слід поміщати в спеціальні штативи.

4. Перед запуском роботи певного лабораторного обладнання ретельно перевірити його технічний стан і лише після усунення всіх дефектів (у разі, якщо вони є) вмикати прилад. Усі електронагрівальні прилади установлювати на листовому азбесті товщиною 8-10 мм/

5. Використовувати легкозаймисті та шкідливі речовини, а також проводити експерименти, що супроводжуються виділенням шкідливих парів і газів, дозволяється лише у витяжній шафі з діючою вентиляцією. У разі припинення дії вентиляції, всі роботи, які пов'язані з виділенням шкідливих речовин, парів чи газів, негайно припинити.

6. Папір, сірники, розбитий посуд утилізувати у спеціальні урни і кошики для сміття.

7. Не зливати в раковину із пробірок концентровані розчини кислот, лугів та інших речовин.

8. Відпрацьовані кислоти, луги не можна зливати в одну посудину, тому що при цьому відбувається нейтралізація, яка супроводжується розігрівом та сильним випаровуванням речовини.

9. Усі роботи з використанням концентрованих кислот і лугів проводити обережно, щоб уникнути можливості потрапляння їх в очі, одержання опіків чи пошкодження одягу. У разі потрапляння цих речовин на

одяг, слід негайно видалити їх ватним тампоном, ретельно промити великою кількістю води, потім обробити спеціальним розчином [30].

Після закінчення роботи у лабораторіях необхідно:

1. Під час перерви виходити з лабораторії.
2. Перед курінням користуванням носової хустки необхідно вимити руки.
3. Не можна виносити з лабораторії навіть тимчасово медикаменти, інструменти і інші наочні посібники.
4. Після закінчення роботи навести порядок на робочих місцях, здати за необхідності інструменти та інший хімічний інвентар лаборанту.
5. Після закінчення роботи в лабораторії закрити вікна та вимкнути світло.

3.2. Результати експериментального дослідження та їх обговорення

Унікальні сорбційні властивості хітозану привертають не тільки медиків, а й екологів, біотехнологів. Його можна використовувати для очищення стічних вод. Невід'ємною перевагою хітозану є його екологічна безпека для навколишнього середовища і здоров'я людини. У природних умовах він повністю розпадається [3]. Хітозан використовують як флокулянт, при осадженні білків, що дає можливість його застосування для очищення стічних вод у виробничому процесі. В нашій роботі було досліджено залежність сорбції йонів Cd^{2+} хітозаном від його молекулярної маси, температури, процесу та концентрації катіонів кадмію в гетерогенних умовах.

При виконанні роботи використовували стандартизований хітозан промислового виробництва. Було обрано зразки хітозану із молекулярною масою 200 та 700 кДа, а ступінь деацетилювання – 82 та 80% відповідно, що

відповідало сертифікату якості вищевказаного хітозану за різних умов: концентрації, температури та часу контакту.

Відбирали аліквоту солі CdCl_2 та додавали наважку хітозану. У перших двох випадках час контакту хітозану з сіллю – 10 хв. В останньому час контакту розчину з хітозаном становив 15 хв, 30 хв, 1 год та 1 доба. Далі розчин фільтрували, відбирали аліквоту та титрували розчином AgNO_3 до появи зміни забарвлення. Отримані результати обраховували за формулою та будували відповідний графік.

Таблиця 2

Залежність адсорбції хітозану концентрації CdCl_2

Концентрація CdCl_2 , С, моль/л	А, %	
	200 кДа	700 кДа
0,04	95,2	92
0,06	97	95
0,08	97,5	96
0,1	97,5	96

Дані таблиці наведено наглядно на графіках (рис.3.1-3.3). Температура в усіх випадках була однаковою – 25 °С.

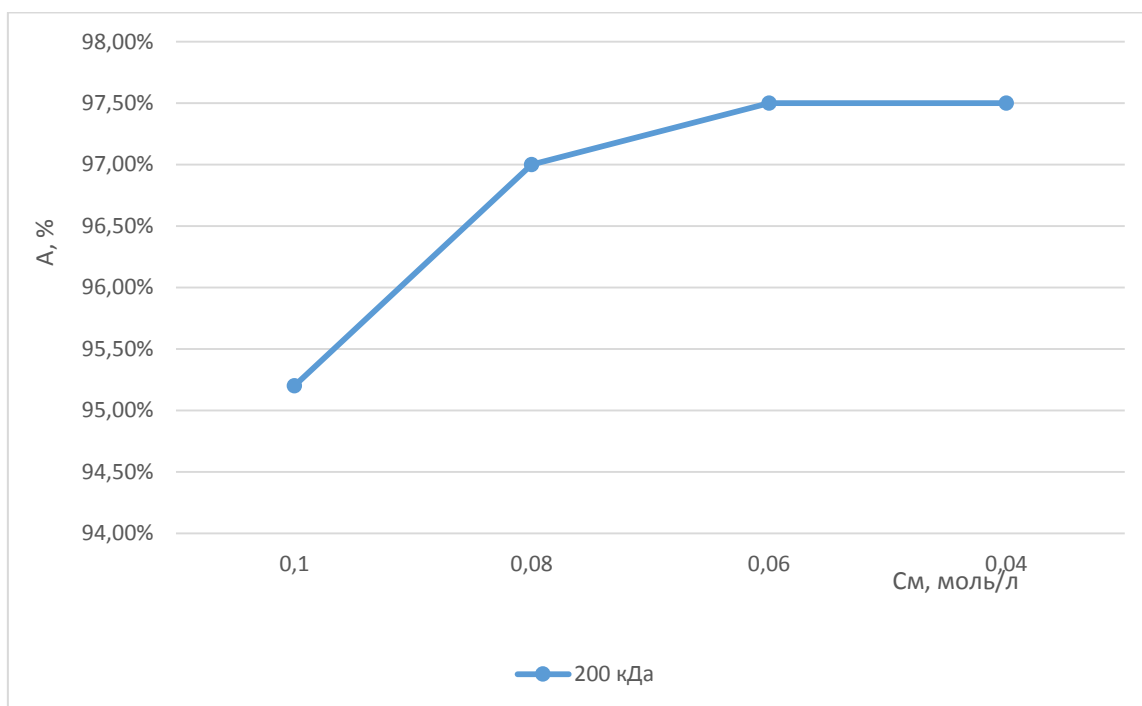


Рис.3.1. Залежність адсорбції хітозану з молекулярною масою 200 кДа від концентрації CdCl_2

Як видно із графіку, зі зменшенням концентрації катіонів Cd^{2+} у розчині, їх адсорбція зростає.

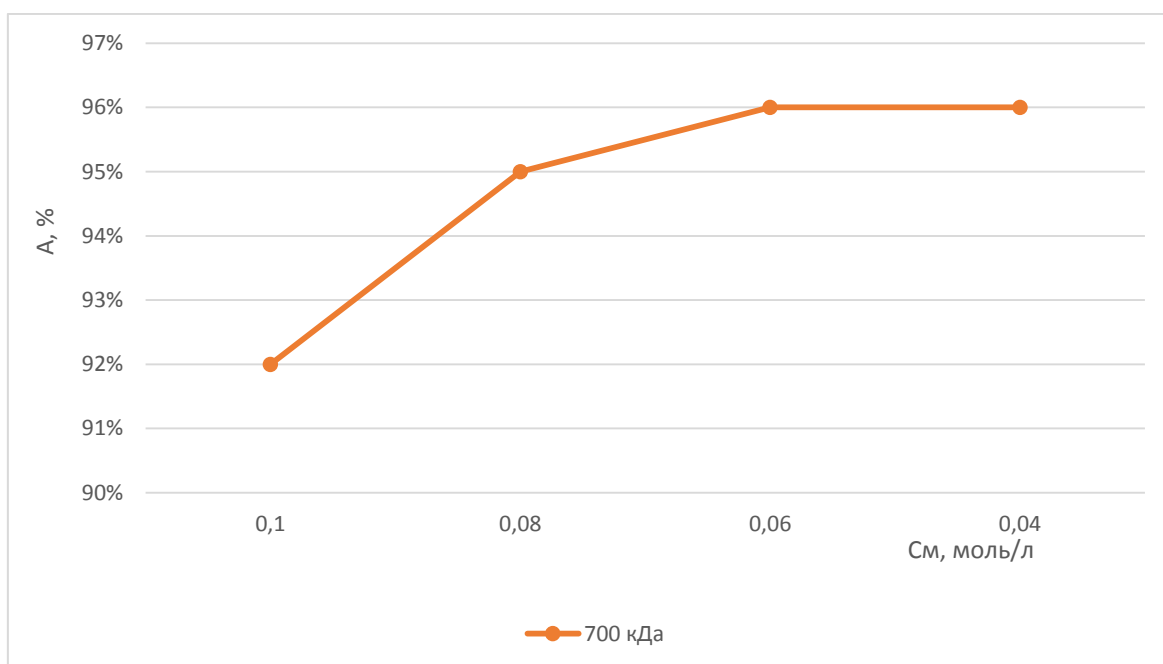


Рис.3.2. Залежність адсорбції хітозану з молекулярною масою 700 кДа від концентрації CdCl_2

Аналогічно, як у випадку контакту солі із хітозаном молекулярної маси 200 кДа, зі зменшенням концентрації катіонів Cd^{2+} у розчині, їх адсорбція зростає. В цілому характер залежності подібний, що наглядно видно на наступному графіку нижче, де показано дві залежності разом (рис.3.3)

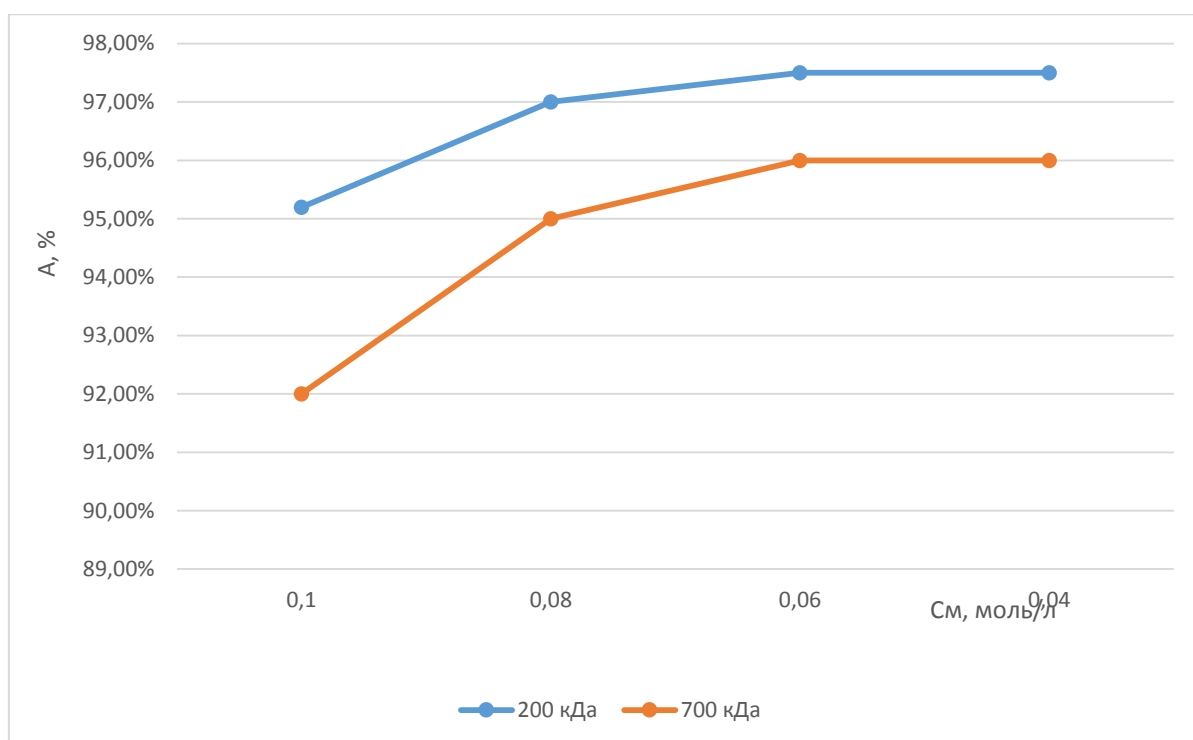


Рис. 3.3. Залежність адсорбції хітозану від концентрації CdCl_2

Із графіку добре видно, що в обох випадках при концентрації солі 0,06 М поглинання катіонів Cd^{2+} із розчину не відбувається. Тобто, можна зробити висновок, що максимально із розчину можна поглинути 97,5% та 96% катіонів Cd^{2+} хітозаном із молекулярною масою 200 та 700 кДа відповідно. Отже, можна стверджувати, що хітозан із молекулярною масою 200 кДа адсорбував більше катіонів важкого металу, ніж зразок із молекулярною масою 700 кДа на даній залежності.

У випадку зміни температури розчину, максимальна кількість катіонів металу була адсорбована при температурі 40 °С у випадку контакту із хітозаном з молекулярною масою 200 кДа (рис.3.4), та 60 °С у випадку

контакту із хітозаном з молекулярною масою 700 кДа (рис.3.5). В цілому характер залежностей подібний, що показано графіку нижче, де показано дві залежності разом (рис.3.6).

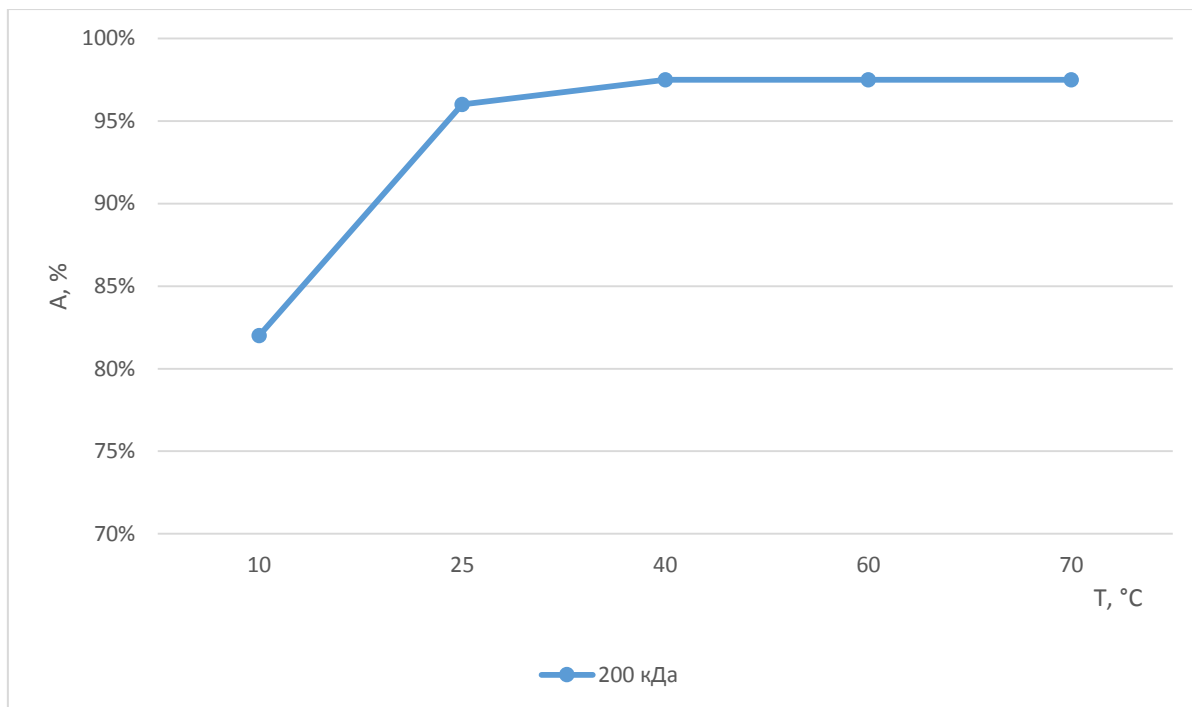


Рис. 3.4. Залежність адсорбції хітозану з молекулярною масою 200 кДа від температури розчину CdCl_2

Виходячи із вище вказаного графіку, можна стверджувати, що відносно невисоких температурах (нижче кімнатної) адсорбція відбувається повільніше.

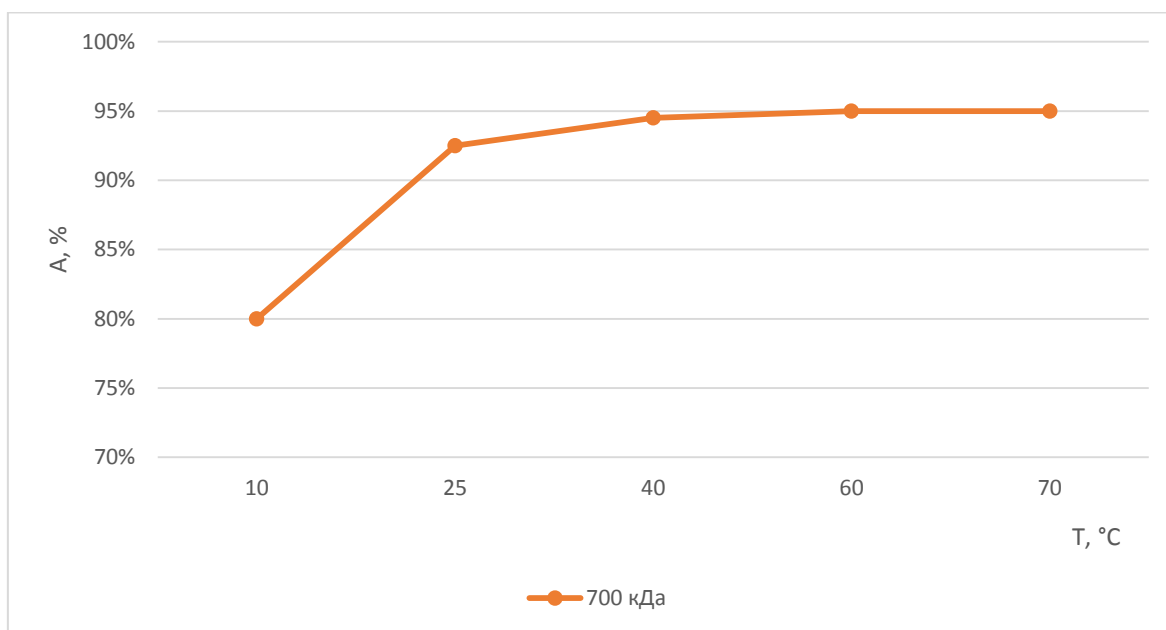


Рис. 3.5. Залежність адсорбції хітозану з молекулярною масою 700 кДа від температури розчину CdCl_2

Дана залежність подібна до вище згаданої, проте адсорбція катіонів важкого металу йде повільніше. Максимальний відсоток адсорбованих катіонів Cd^{2+} також менший, ніж у попередньому.

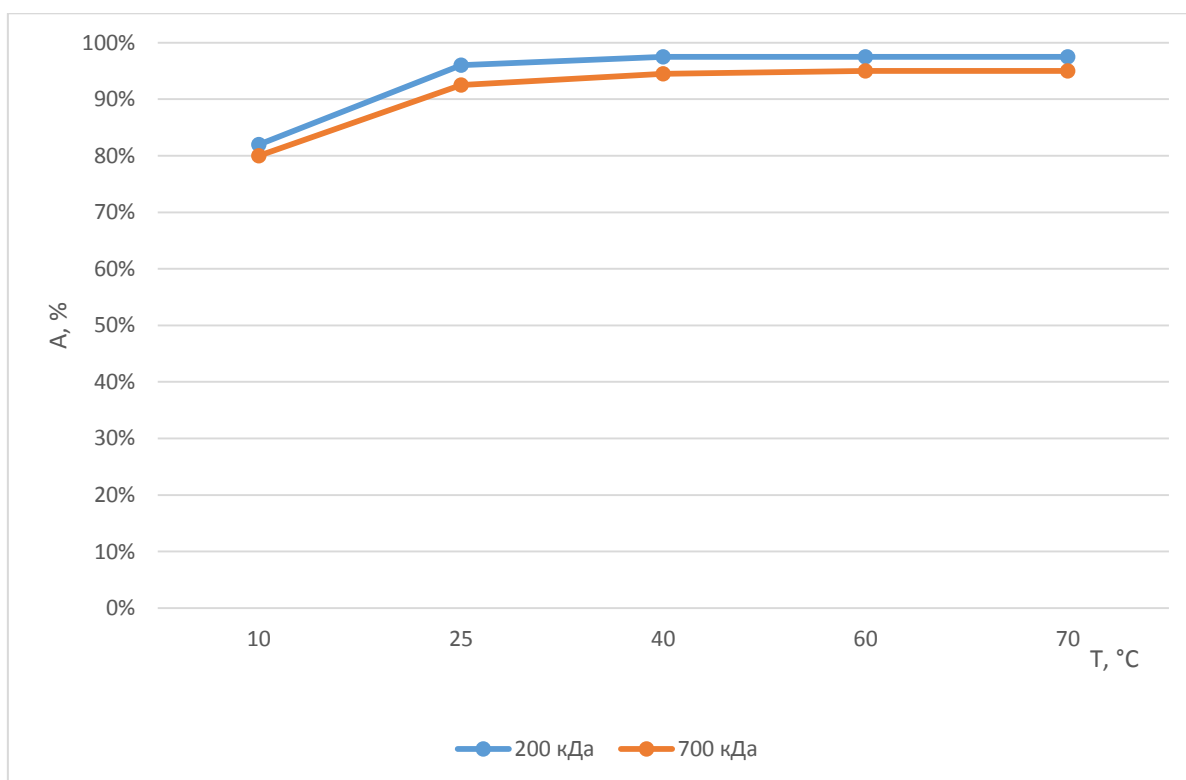


Рис. 3.6. Залежність адсорбції хітозану від температури розчину CdCl_2

Як видно із вищевказаного графіку, хітозан із молекулярною масою 200 кДа має більший відсоток адсорбованих катіонів Cd^{2+} із розчину.

На рис.3.7 -3.9 представлені графіки залежностей адсорбції від часу контакту хітозану із розчином. Температура досліджуваних розчинів була однаковою – 25 °С.

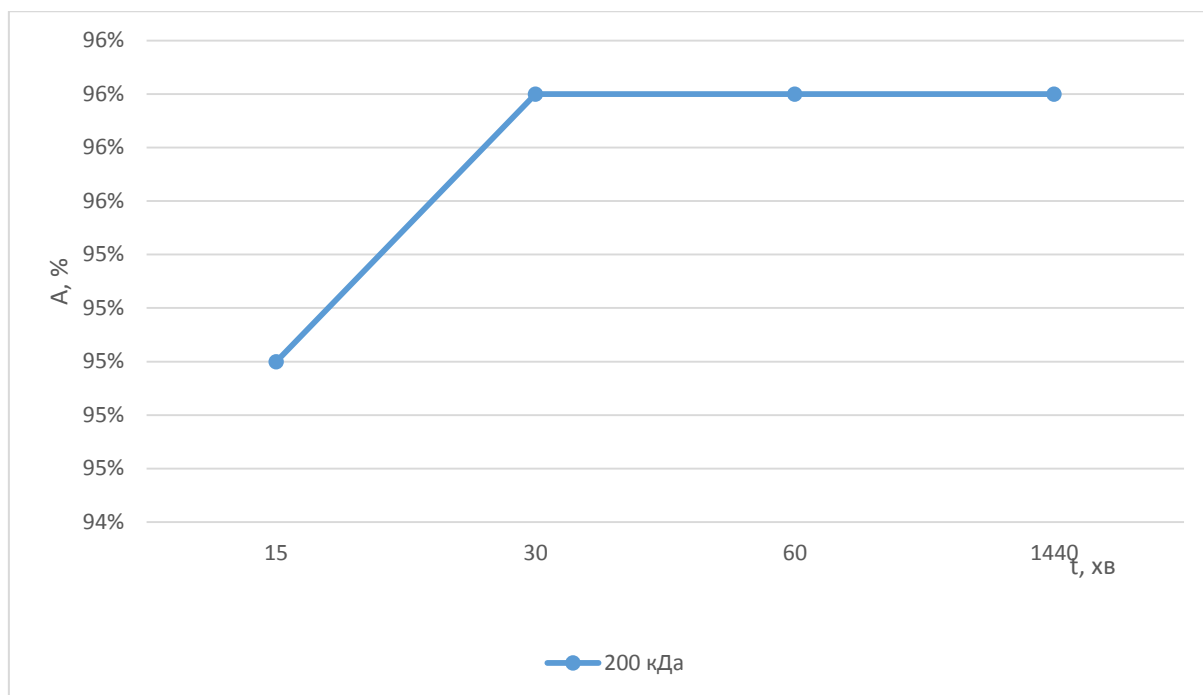


Рис. 3.7. Залежність адсорбції хітозану з молекулярною масою 200 кДа від часу контакту з розчином CdCl_2

Виходячи із вищевказаного графіку, в період із 15 по 30 хвилини спостерігається стрімке збільшення адсорбції катіонів Cd^{2+} . В подальшому, характер кривої не змінний.

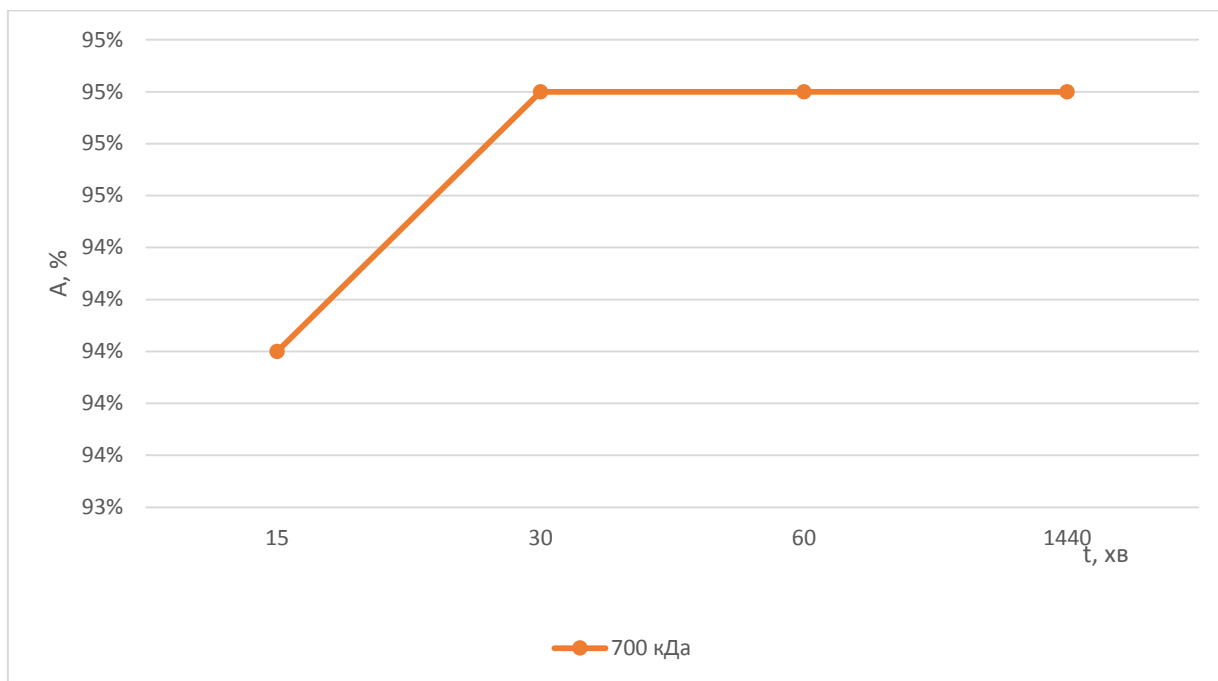


Рис. 3.8. Залежність адсорбції хітозану з молекулярною масою 700 кДа від часу контакту з розчином CdCl_2

Дана залежність подібна до вище згаданої, але відсоток адсорбованих катіонів важкого металу менший, ніж у попередньо вказаному графіку. Починаючи з 30 хв адсорбція стабілізується й більше не протікає.

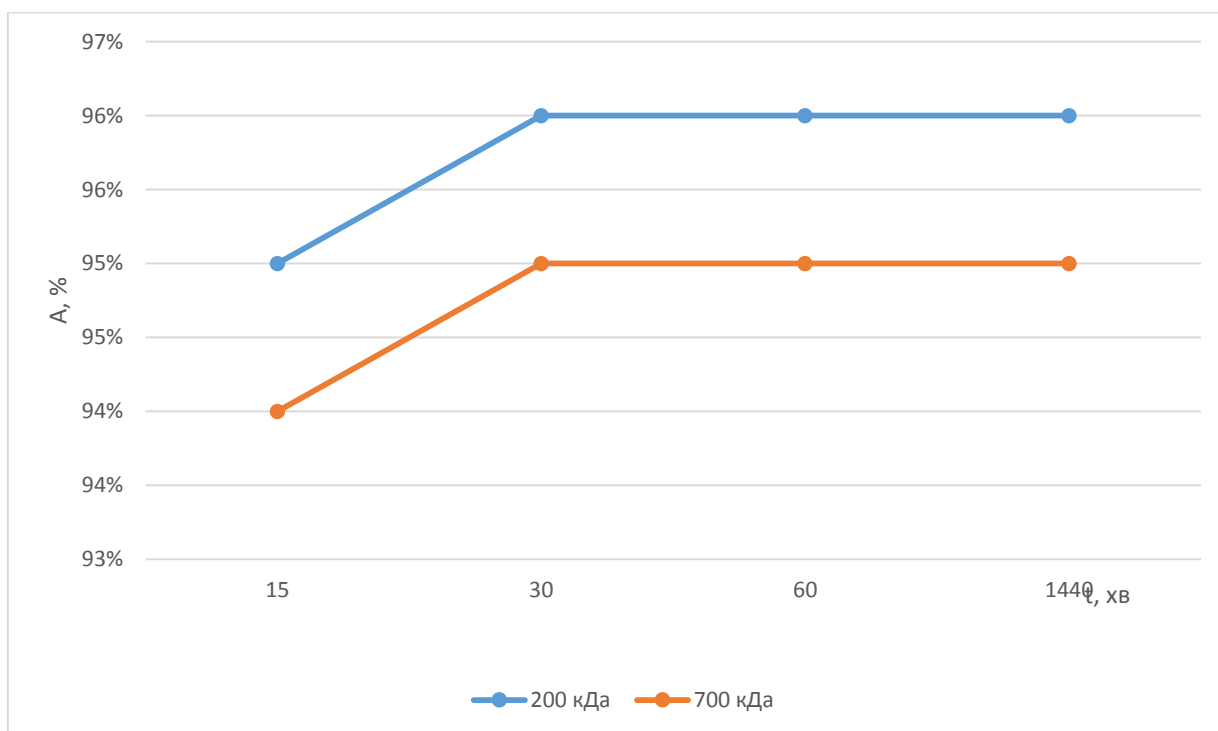


Рис. 3.9. Залежність адсорбції хітозану від часу контакту з розчином $CdCl_2$

На початку контакту хітозану з розчином у перші 30 хв в обох випадках спостерігається збільшення кількості адсорбованих катіонів металу. В подальшому спостерігається стабілізація адсорбції катіонів Cd^{2+} із розчину. На графіку добре видно, що більший відсоток поглинання катіонів Cd^{2+} у випадку його контакту із хітозаном меншої молекулярної маси – 200 кДа.

Отже, виходячи із вищеобрахованих графіків, можемо стверджувати, що за вказаних нами умов, відсоток адсорбції катіонів Cd^{2+} із розчину солі $CdCl_2$ вищий у випадку його контакту із порошком хітозану молекулярною масою 200 кДа.

ВИСНОВКИ

1. Огляд літератури з відповідної теми засвідчив, що особливе місце належить роботам адсорбції важких металів, зокрема катіонів Cd^{2+} хітозаном за різних умов.
2. Досліджена методика адсорбції катіонів Cd^{2+} хітозаном із розчину.
3. Досліджена загальна закономірність різних чинників на адсорбційну здатність хітозану стосовно катіонів Cd^{2+} .
4. Розраховано відсоткове співвідношення адсорбції катіонів Cd^{2+} із розчину хітозаном, молекулярна маса якого становить 200 та 700 кДа відповідно.
5. Висунута думка про перспективність використання розробленої методики в галузі очистки стічних вод за умови позитивних результатів.

СПИСКИ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Allan G.G., Fox J.R., Grosby G.D., Sarkanen K.V. Chitosan, a mediator for fibrewater interactions in papir. Fibre Water Interactions Pap-Making. Rans. Symp., Oxford, London. V. 2. 1998. 751- 765 p.
2. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Journal of the American Chemical Society. 1988. 319 p.
3. Badawy S.M. Cloth filter for recovery of uranium from radioactive waste. S. M. Badawy, H. H. Sokker, S. H. Othman, A. Hashem. Radiation Physics and Chemistry. V. 73. 2005. P. 125 – 130.
4. Cd²⁺ sorption characteristics of iron coated / M. Waseem, S. Mustafa, A. Naeem [et al.]. Desalination. – 2011. 219-226 p.
5. Kang Y. Surface chemistry and adsorption mechanism of cadmium ion on activated carbon derived from Garcinia mangostana shell. Y. Kang, M. Poon, P. Monash [et al.]. Korean Journal of Chemical Engineering. V. 227, 2013. 1640 p.
6. Karen L. Toews, Robert M. Shroll, and C. M. Wai, Neil G. Smartt. pH Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO₂. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates. Anal. Chem. V. 67. 1995. 4043 p.
7. Maria J. Hortiguela, Inmaculada Aranaz, Maria C. Gutierrez, M. Luisa Ferrer, and Francisco del Monte. Chitosan gelation induced by the in situ formation of gold nanoparticles and its processing into macroporous scaffolds. Biomacromolecules. – 2011. 322 p.
8. Moore J. M. Heavy Metals in Natural Waters. J. M. Moore, S. Ramamoorthy. – Springer-Verlag Corporation. – New York, 1984. 247 p.
9. Mustafa S. Cd²⁺ ions removal by silica, iron hydroxide and their equimolar mixed oxide from aqueous solution. S. Mustafa, M. Waseem, A. Naeem [et al.] Desalination. – V. 255, 2010. 368 p.
10. 10. Seko N. Current status of adsorbent for metal ions with radiation grafting and crosslinking techniques. N. Seko, M. Tamada, F. Yoshii. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. V. 236. 2005. P. 21 – 29.

11. Shanyu Zhao, Haixun Xu, Lijiu Wang, Pinghua Zhu, William M. Risen Jr., J. William Suggs. Synthesis of novel chitiline–silica aerogels with spontaneous Au and Ag nanoparticles formation in aerogels matrix. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013, P. 1141-1143.
12. Ozverdi A. Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide. A. Ozverdi, M. Erdem. *Journal of Hazardous Materials B.* – 2006. – V. 137, № 2. – P. 626 – 632.
13. Ruey-Shin Juang, Huey-Jen Shao. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. *Water Research.* 2002. 2999 p.
14. Francoise Quignard, Romain Valentin and Francesco Di Renzo. Aerogel materials from marine polysaccharides. *New J. Chem.*, 2008. P.1300–1310.
15. Qian Ma, Yanfei Liu, Zhe Dong, Jianglang Wang, Xin Hou. Hydrophobic and nanoporous chitosan–silica composite aerogels for oil absorption. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. 4177 p.
16. Zhi-Ping Zhao, Zhi Wang, Shi-Chang Wang. Formation, charged characteristic and BSA adsorption behavior of carboxymethyl chitosan. PES composite MF membrane. *J. Membr. Sci.* 2007. 187 p.
17. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Role of pH in metal adsorption from aqueous solutions containing chelating agents on chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 270–275.
18. Juang R.-S., Shiau L.-D. Ion exchange equilibria of metal chelates of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with Amberlite IRA-68. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. P. 555–563.
19. Абдуллин В.Ф. Особенности процессов экстрагирования при извлечении биополимера хитина из панциря ракообразных. В.Ф. Абдуллин, С.Е. Артеменко, О.С. Арзамасцев. 2008. 311 с.
20. Албулов А.И., Симонов Л.В., Фролова М.А., Пилипенко Е.А., Фоменко А.С. Перспективы применения хитозана в косметике. Новые перспективы в

исследовании хитина и хитозана. Материалы Пятой конференции. – Москва-Щелково, 1999. 316 с.

21. Аналитическая химия: учебник для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования / ред. А. А. Ищенко. стер. М.: Академия, Вип.8. 2012. 320 с.

22. Беляков Н.А., Горяйнов Г.И., Соломенников А.В. и др. Тез. докл. 4-й Респ. конф.: Сорбенты медицинского назначения и механизмы их лечебного действия. Донецк, переизд. 2000. 118 с.

23. Большаков И.Н. Иммунокорригирующий эффект хитозана при разлитом остром перитоните в эксперименте. Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы Пятой конференции, – Москва-Щелково, 1999. 294 с.

24. Большаков И.Н, Насибов С.М., Кулаев Д.В. Хитин и хитозан: *Материалы 3-й Всесоюзной конференции*. М., 1991. 432 с.

25. Быкова В.М, Немцев В.С. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихревой, В.П. Варламова. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. Изд. «Наука». М. 2006. 146 с.

26. Быкова В.М, Немцев В.С. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихревой, В.П. Варламова. Получение хитозана. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. Изд. «Наука». М. 2006. 163 с.

27. Будняк Т.М., Тьортих В.А., Яновська Е.С. Хітозан та його похідні як ефективні сорбенти для вилучення йонів металів. *Поверхня: міжвід. зб. наук. пр.* Вип. 5. 2013. 136 с.

28. Грезе И.И. О количестве хитина и кальцита в панцирях бокоплавов (Amphipoda, Gammaridea). Зоол. Журн. Вып. 11. 1968. 1658 с.

29. Гамзазаде А.И., Насибов Н.В., Лукин О.В. антибактериальная активность хитозанов. *Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана*. Вип. 8. 2006. 183-186 с.

30. Гамзазаде А.И., Павлова С.А. Скляр А.М. Рогожин С.В. влияние парообразной водно-кислотной среды на свойства хитозана. *Acta polimerica*. Вип.36. 1985. 420 с.
31. Гришин А.А., Зоріна Н.В., Луцький В.І. Хітин і хітозан:хімія, біологічна активність, застосування. *Прикладна хімія та біотехнологія*. Вип. 6. 2006. 192 с.
32. Захаров Л. Техника безопасности в химических лабораториях / Л. Захаров. – Л. : Химия, 1991. – С. 336.
33. Техніка безпеки в хімічній лабораторії. Офіційний веб-портал [електронний ресурс]. URL: <https://studfiles.net/preview/5769801/>
34. Земскова Л.А., Завьялов Б.Б., Скобун А.С., Шапкина В.Я. Модифицированные сорбционно-активные углеродные материалы. *Рос. хим. журн.* Вип.5. 2004. 53-57 с.
35. Земскова Л.А., Шевелева И.В. Сорбционная активность хитозана. *Химия и химическая технология*. Вип. 2. 2003. 101-104 с.
36. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Свистунов В.С. Получение новіх материалов на основе хитозана для биомедицинского приминения. *Высокомплесные соединения*. Вип.10. 1995. 1797-1801 с.
37. Игнатюк Л.Н., Максимова С.Н., Сафронова Т.М. Совершенствование производства хитина и хитозана из панцирьсодержащих отходов криля и пути их использования. *ВНИРО*. М. 1992. 83-89 с
38. Красильникова О.К., Артамонова С.Д., Вихорева Г.А., Вартапетян Р.Ш. Физико-химические свойства и структура композитніх пленок на основе хитозана. *Новые исследования хитина и хитозана*. Вип 6. 2001. 295-297 с.
39. Кількісний хімічний аналіз вод. Методика вимірювання масової концентрації йонів кадмію в природних і стічних водах. Міністерство охорони оточуючого середовища та природних ресурсів. М.: *ТОО АКВАРОС*, 1996. 14 с.

40. Логинова О.О., Холявка М.Г., Артюхов В.Г., Беленова А.С. Разработка методики адсорбции меди с помощью хитозана. *Фундаментальные исследования*. Вип. 11-3. 2013. 487 с.
41. Парфит Г.А., Родчестер К.В. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. *Соросовский образовательный журнал. ОО ИХНР РАН*. 1986. 14-36 с.
42. Пимнева Л. А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2. Л. А. Пимнева, Е. Л. Нестерова. *Современные наукоемкие технологии*. Вип. 4. 2008. 15-19 с.
43. Собгайда Н.А. Методы определения ионов тяжёлых металлов в растворе: методические указания к выполнению лабораторных работ. *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2010. 32-43 с.
44. Солодовнік Т.В., Єгорова О.В., Сафонова О.Ф. дослідження фізико-хімічних властивостей хітозанових плівок. *Збірник наукових праць SWorld*. Вип. 33. 2014. 3-10 с.
45. Тарановская Е.А. Сорбционные материалы на основе хитозана для стоков от ионов тяжёлых металлов. *Экология и промышленность РФ*. 2016. 36-37 с.
46. Тарановская Е.А., Маркина Д.В., Собгайда Н.А. Очистка сточных вод с применением хитозана. *Вестник Оренбургского государственного университета*. Вип.10. 2015. 322-326.
47. Чуйко Б. Т. Соосаждение следов висмута хитозаном. Б. Т. Чуйко, В. М. Шпикула. *Журнал неорганической химии*. Вип. 6. 1973. 1519 с.
48. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: *практикум: учебное пособие*. 2012. 368 с.
49. Хітозан. *LifeBio.wiki*: офіційний веб-портал [електронний ресурс]. URL: <http://lifebio.wiki>.
50. Хунг Т.Н. Хитин и хитозан. Свойства, получение, применение. *Journal Agriculturechemistry*. V.50. 2002. P.4666-4673.

51. Юдкин Л.Ю. биологическая эффективность хитозана против комплекса болезней у растений. *3-ий съезд по защите растений. СПб.* 1995. 482 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

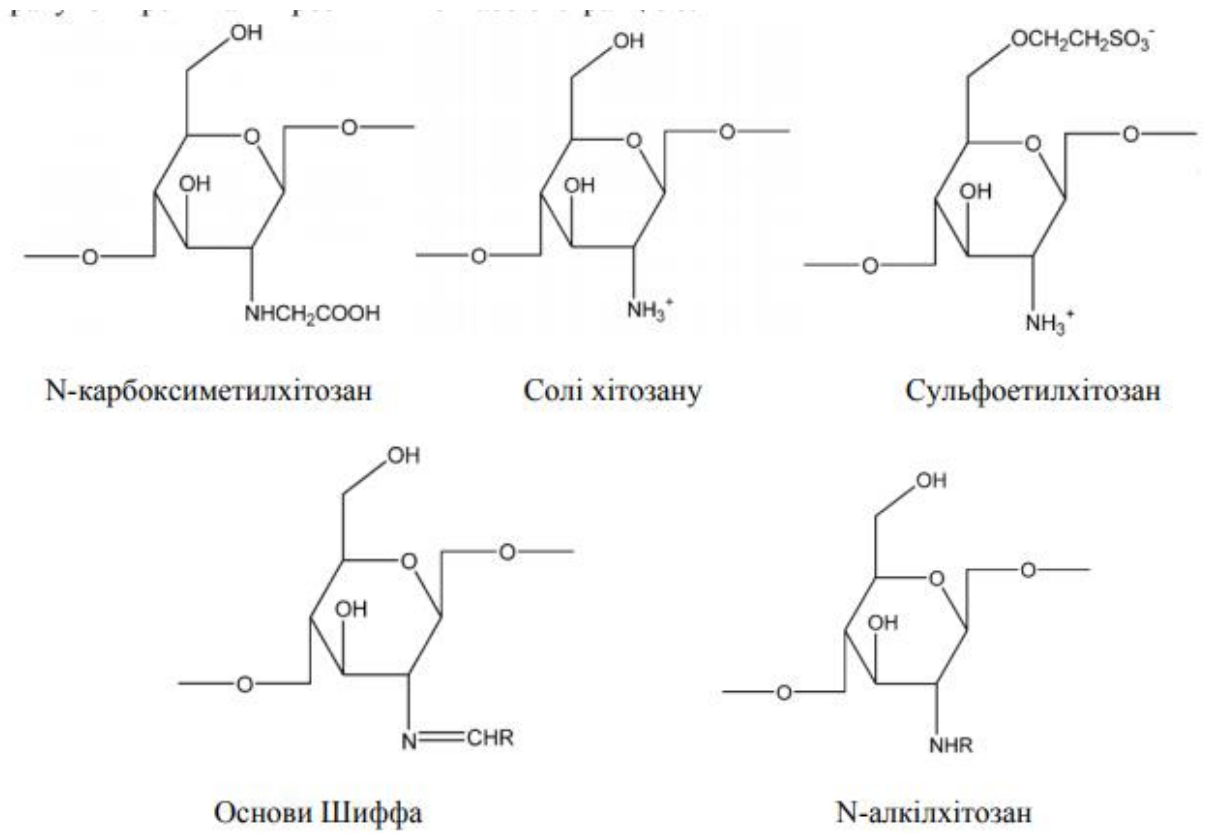


Рис. 1. Деякі напрямки модифікації хітозану

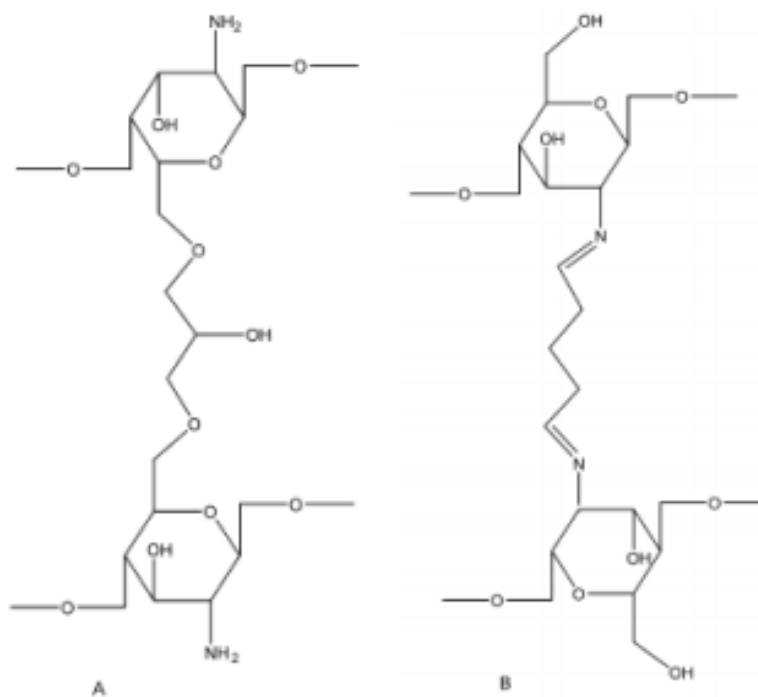


Рис. 2. Схеми структур зшитого хітозану: А – хітозан, зшитий епіхлоргідрином; В – хітозан, зшитий глутаровим альдегідом

