

Невінський В. О., Гребенніков В. М.,
Погоріла Л. М., Манорик П. А.

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПЛЕКСІВ КУПРУМУ (II) З ХІТОЗАНОМ ВІДНОСНО ВОДЯНОЇ ПАРИ ЗА ДОПОМОГОЮ П'ЄЗОКВАРЦОВОГО МІКРОЗВАЖУВАННЯ

Розроблено методику формування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні електродів η 'єзокварцового резонатора. За допомогою методу η 'єзокварцового мікрозважування проведено контрольований синтез комплексу купруму (II) з хітозаном у водному середовищі. Досліджено сорбційні властивості одержаних тонких плівок полімеру та його комплексів із купрумом (II) відносно водяної пари.

Вступ

Неоднозначність наукової думки щодо механізмів сорбції та будови комплексів важких металів із хітозаном потребує проведення детальних досліджень за допомогою нових, більш точних методів. Прикладом таких методів є п'єзокварцове мікрозважування. З часів відкриття явища прямого та зворотного п'єзоефекту в кінці XIX ст. п'єзокварцові резонатори (ПКР) використовувались у різних галузях науки і техніки. І лише після встановлення залежності резонансної час-

тоти коливань від маси ПКР у середині XX ст. [1] з'явилися публікації, присвячені вивченню хімічних процесів. П'єзокварцове мікрозважування належить до фізико-хімічних гравіметричних методів, теоретична чутливість якого сягає 10^{-12} г/см²Гц. Донедавна можливості цього методу були обмежені проведенням досліджень виключно на межі тверде тіло - газ, і лише упродовж останніх десятиліть з'явилась можливість дослідження хімічних процесів на межі тверде тіло - рідина, що дало змогу детальніше вивчати

хімічні та фізико-хімічні процеси, особливо сорбційні.

Незважаючи на хороші плівкоутворюючі властивості хітозану, праць, присвячених дослідженням сорбційних властивостей тонких плівок полімеру за допомогою п'єзокварцового мікрозважування, дуже мало. Однак відомо чимало праць [2–5], присвячених дослідженням сорбційних властивостей хітозану та встановленню будови комплексів важких металів із цим біополімером. Так, одні автори схиляються до думки про утворення хелатних комплексів *d*-металів із хітозаном [2, 3] за участю двох гідроксильних та двох аміногруп; інші – до утворення комплексів за участю лише аміногруп [4]; існує також думка про координацію катіонів металів із 1N, 1O та двома молекулами води [5].

У будь-якому випадку характер комплексоутворення повинен впливати на сорбційні властивості полімеру або навіть сприяти появі нових властивостей. Як відомо з попередніх досліджень [6], найкраще хітозаном сорбуються катіони Cu^{2+} , тому для отримання більш контрастних результатів об'єктом досліджень стали комплекси саме цього катіону з хітозаном.

Метою цієї роботи є розробка методики формування тонких полімерних плівок хітозану та синтезування з їх допомогою комплексів купруму (II) з хітозаном і дослідження їхніх сорбційних властивостей методом п'єзокварцового мікрозважування.

1. Матеріали та методи дослідження

1.1 Матеріали та реактиви

Для синтезу комплексів використовували хітозан виробництва ALDRICH із молекулярною масою 400000 і ступенем деацетилювання 92. Розчин хітозану готували за допомогою 1%-ї оцтової кислоти. Концентрація розчину становила 0,05 г/100 мл кислоти. Мідний купорос ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) був аналітичної чистоти. Для приготування розчину сульфату міді з концентрацією 10^{-5} моль/л використовували бідистилат.

Для проведення досліджень сорбції водяної пари на синтезованих комплексах як джерел різних значень відносної вологості повітря використовували P_2O_5 та пересичені розчини MgCl_2 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, NaCl та CuSO_4 , відносна вологість повітря при температурі 20 °C у середовищі яких становила 0%, 33%, 42%, 66%, 75% та 95% відповідно [7].

Усі дослідження проводили за допомогою ПКР АТ – зрізу РК – 169 із діаметром кварцової пластинки 14 мм та діаметром кожного електроду 5 мм.

1.2 Методика приготування досліджуваних зразків

Для проведення досліджень було приготовано три зразки: чистий хітозан та два комплекси хітозану з повним і проміжним насиченням міддю. Формування тонких хітозанових плівок проводили сухим методом [8] шляхом нанесення краплі розчину хітозану з концентрацією 0,05 г/100 мл оцтової кислоти на поверхню електроду ПКР за допомогою капіляра. Діаметр рідкої плівки розчину дорівнював діаметру електроду і становив 5 мм, висота краплі становила 0,5–1 мм. При таких параметрах краплі та концентрації розчину хітозану вдавалось формувати тонкі прозорі полімерні плівки товщиною 60–60 нм. Після нанесення краплі розчину хітозану на поверхню ПКР зразок розміщували в сушильній шафі і при температурі 50 °C сушили його упродовж 30–40 хв. Після випаровування леткого розчинника полімерну плівку відмивали від залишків оцтової кислоти та хітозану за допомогою дистильованої води до припинення зміни резонансної частоти коливань ПКР. При цьому маса плівки зменшувалась на 50–60%.

Один із зразків залишали без змін, а на інших двох проводили синтез зразків комплексів шляхом комплексоутворення – сорбції катіонів купруму (II) з водного розчину сульфату міді, концентрація якого становила 10^{-5} моль/л.

Синтез комплексу з повним насиченням міддю проводився за допомогою проточної комірки, зображеної на рис. 1. ПКР 6 затискався між блоками 1 і 5 за допомогою гумових кілець 3 і 4, які забезпечували герметичність мікрокомірки 2. У верхньому блоці передбачено два канали для введення та виведення розчину, а у нижньому – отвір 7 для температурного датчика. Ця комірка дає змогу пропускати розчин сульфату міді над тонкою плівкою хітозану і, таким чином, проводити сорбцію катіонів купруму (II). Розчин нагнітався у комірку перистальтичною помпою.

Ідея синтезу комплексу з проміжним насиченням міддю полягала у тому, щоб провести контрольовану сорбцію катіону на хітозані до

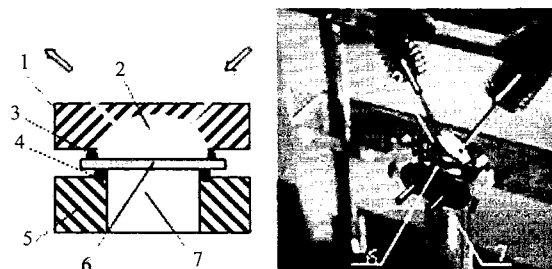


Рис. 1. Проточна комірка для проведення досліджень сорбції на межі тверде тіло–рідина

повного насичення і після цього відмити сорбент від міді до потрібного значення шляхом зменшення рівноважної концентрації сульфату міді. Причому ці протилежні процеси проводились за лінійним законом шляхом зміни рівноважної концентрації розчину сульфату міді. На рис. 2 зображено установку, яка дає змогу створювати плавний градієнт концентрації розчину. До складу установки входять ємність 2 з дистильованою водою, ємність 3 з концентрованим розчином катіону металу, змішувач 4 з мішалкою 1, прецизійні трубки 5–7 перистальтичної помпи MS-CA 4/820 з об'ємною швидкістю потоку 0,08 мл/хв, кран 8 та проточна комірка з ПКР 9. Кран 8 перемикає режими роботи установки: концентрація речовини в аналітичній комірці або лінійно збільшується, або лінійно зменшується.

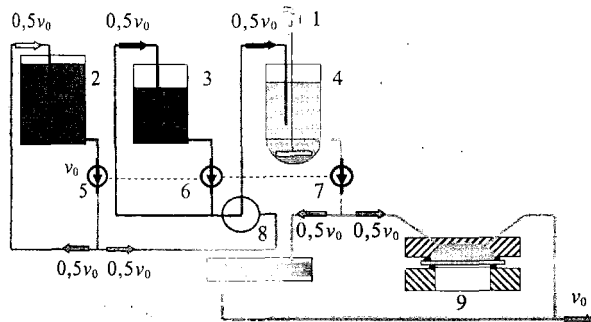


Рис. 2. Установка для проведення контрольованої сорбції катіонів купруму (II) на хітозані

Маси хітозанових плівок та кількість адсорбованих речовин визначали за формулою (1) [9]:

$$\frac{\Delta m}{S} = -\frac{N_{AT} \cdot \rho_q}{f_0^2} \Delta f = -0,4425 \times 10^6 \frac{1}{f_0^2} \Delta f, \quad (1)$$

де Δm – маса нанесеної або адсорбованої речовини на ПКР, г; S – площа електрода, на який нанесено адсорбент, см²; N_{AT} – постійна кварцу, яка дорівнює $1,670 \cdot 10^5$ см · Гц [10]; ρ_q – густина кварцу, яка дорівнює $2,649$ г/см³ [11]; f_0 – початкова частота коливань ПКР, Гц; Δf – зміна частоти коливань ПКР, яка відповідає масі адсорбованої (нанесеної) речовини, Гц.

Якщо виразити масу полімерної плівки через її густину ρ , площу електрода S та товщину шару Δl , отримаємо:

$$\Delta m = \rho S \Delta l. \quad (2)$$

Після підстановки рівняння (2) в рівняння (1) отримаємо вираз (3) для визначення товщини

плівки полімеру, нанесеного на ПКР:

$$\Delta l = -0,4425 \times 10^6 \frac{1}{k_e \cdot \rho \cdot f_0^2} \Delta f, \quad (3)$$

де Δl – товщина полімерної плівки, см; k_e – кількість покритих полімером електродів (у нашому випадку дорівнює 1); ρ – густина хітозану, яка в розрахунках дорівнює $1,5$ г/см³ *.

1.3 Методика проведення досліджень сорбційних властивостей комплексів міді з хітозаном відносно водяної пари

Усі дослідження проводились при кімнатній температурі. Відносна вологість повітря навколо кожного кварцу стрибкоподібно змінювалась у діапазоні 0–95%. Усього було 6 значень вологості. Кожна наступна порція вологого повітря надходила в комірку з ПКР після встановлення динамічної рівноваги. Така особливість експерименту давала змогу встановлювати різницю в сорбційних властивостях різних комплексів на різних етапах процесу сорбції.

Зміну частоти коливань ПКР фіксували за допомогою програми, розробленої на базі Інституту фізичної хімії ім. Писаржевського НАН України.

2. Результати та їх обговорення

2.1 Характеристики синтезованих зразків

У табл. 1 наведено характеристики отриманих зразків полімерних плівок, нанесених на поверхню ПКР.

У таблиці наведено значення частот коливань ПКР до (f_0) та після (f_1) нанесення полімерних плівок, за допомогою яких визначено спад резонансних частот Δf , які відповідають масі нанесеного хітозану $m_{\text{хітозану}}$. За масою сорбенту визначено товщину полімерних плівок Δl . Аналогічні зміни резонансної частоти представлено для зразків під час перебування в рідкому середовищі (сорбція катіонів Cu^{2+}). За масою адсорбованого Cu^{2+} визначено його масову частку у складі кожного комплексу.

На рис. 3 зображено процес синтезу комплексів із повним та проміжним насиченням міддю.

Вміст міді при максимальному насиченні і рівноважній концентрації розчину 10^{-5} моль/л становить 9,83% за масою (рис. 3 (а)). Ємність плівки хітозану товщиною 57,67 нм відносно катіонів міді становить $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/г.

З рис. 3 (б) видно, що як закон сорбції, так

* Оскільки у літературі ми не знайшли значення густини хітозану з молекулярною масою 400000, за густину полімеру взяли значення густини іншого полісахариду – целюлози. Це обумовлено фактом подібності фізичних властивостей указаних біополімерів, який неодноразово наводиться в літературних джерелах [12].

Таблиця 1. Параметри зразків досліджуваних комплексів

	Хітозан–Cu 0%	Хітозан–Cu 2,72%	Хітозан–Cu 9,83%
f_0 , Гц	9633696	9080875	9080510
f_1 , Гц	9628798	9078808	9078898
Δf , Гц	4898	2067	1612
$m_{\text{хітозану}}$, Г	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$8,71 \cdot 10^{-6}$	$6,79 \cdot 10^{-6}$
Δl , нм	155,69	73,95	57,67
$f_{\text{H}_2\text{O}}$, Гц	0	9062032	9065568
$f_{\text{комплекс H}_2\text{O}}$, Гц	0	9061996	9065410
$\Delta f_{\text{комплекс H}_2\text{O}}$, Гц	0	56	158
m_{Cu} , Г	0	$2,37 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$
$m_{\text{хітозан} + \text{Cu}}$, Г	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$8,94 \cdot 10^{-6}$	$7,46 \cdot 10^{-6}$
$w(\text{Cu})$, %	0	2,72	9,83

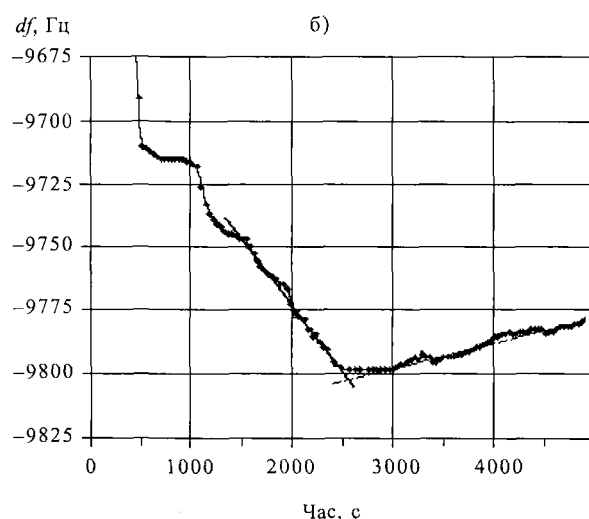
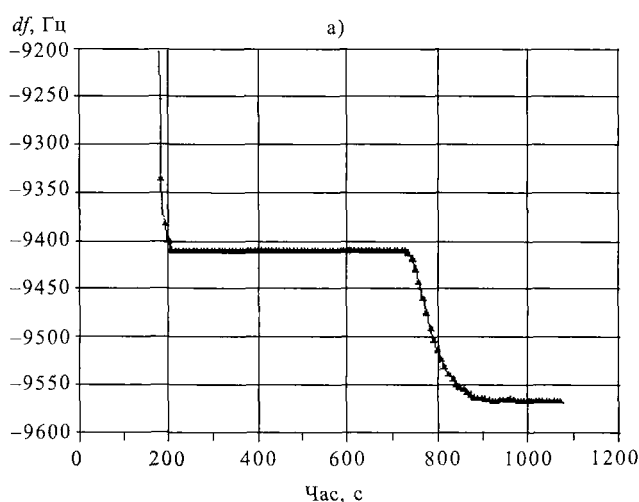


Рис. 3. Зміна частот коливань п'єзокарців у процесі сорбції катіонів Cu^{2+} : а) процес синтезу комплексу з повним насиченням міддю; б) контрольований синтез комплексу купруму (II) з хітозаном із проміжним насиченням міддю

і закон десорбції катіонів міді дуже близький до лінійного закону. Кути нахилу прямих характеризують швидкість процесів і, як можна побачити, при однаковому за модулем приросту рівноважної концентрації швидкість сорбції перевищує швидкість десорбції. Цікавим є фрагмент кінетичної кривої, який відображає не лінійний, а експоненційний закон. Це можна пояснити тим, що спочатку відбувається миттєва поверхнева адсорбція катіонів, до якої потім додається комплексоутворення в глибині плівки. Отже, вміст міді в складі комплексу становив 2,72%.

2.2 Сорбційні властивості комплексів купруму (II) з хітозаном

Дослідження сорбційних властивостей проводилось відповідно до методики при кімнатній температурі. До уваги брали 6 значень відносної вологості – 0%, 33%, 42%, 66%, 75%, і 95%. У таблиці 2 наведено результати досліджень сорбційних властивостей комплексів відносно водяної пари.

Кінетичні криві сорбції зображено на рис. 4. Спочатку ПКР перебували у коливальному русі при кімнатній вологості. Потім їх розміщували у середовищі сухого повітря (над оксидом фосфору) і після стабілізації частоти коливань ПКР дискретно підвищували вологість повітря. Як можна побачити з графіків, від'ємний приріст частоти, який відповідає приросту маси адсорбованої пари, збільшується зі збільшенням вмісту міді у складі комплексу. На рис. 5 зображено залежність маси адсорбованої пари на різних ПКР із урахуванням маси сорбенту (комплексу). Як можна побачити з наведених даних, сорбційна ємність комплексів відносно водяної пари при відносній вологості повітря 95% збільшується зі збільшенням вмісту міді у 3,9 та 5,5 разів для комплексів із частковим та повним насиченням міддю відповідно.

На цих залежностях (рис. 5) можна умовно виділити три зони сорбції. Перша зона належить до поверхневої адсорбції молекул води до насичення активних центрів (гідроксильних груп) на поверхні полімеру. Друга зона характеризується низькою швидкістю сорбції молекул води, що пов'язано з малою кількістю активних сорбційних центрів та утворенням мономолекулярного шару води на поверхні полімеру. Третя зона характеризується стрімкою сорбцією води, що може бути пов'язано з підвищенням відносної вологості до межі, коли стає можливою абсорбція повним об'ємом сорбенту. Особливо стрімка швидкість сорбції характерна для комплексу з повним насиченням міддю. Це видно з рис. 4 (в),

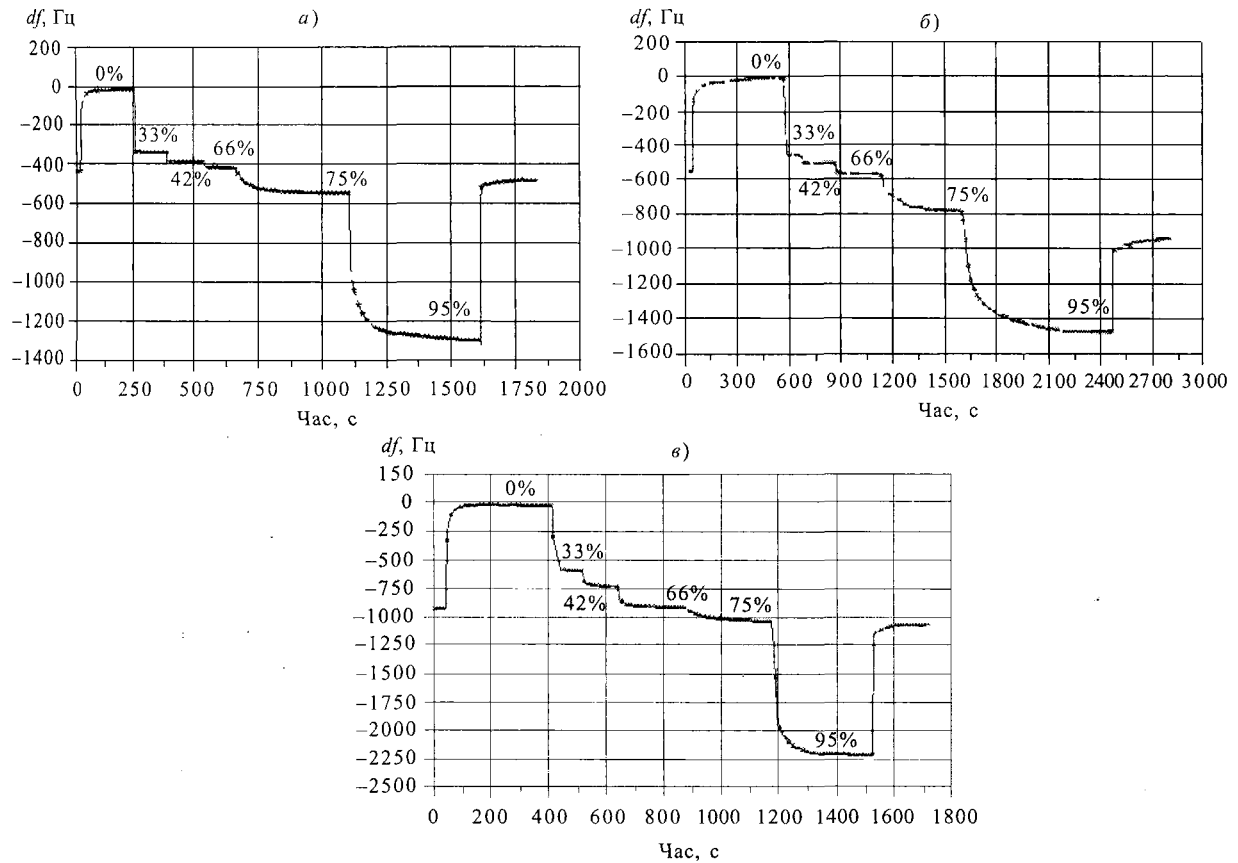


Рис. 4. Кінетичні криві сорбції водяної пари різними комплексами міді та хітозану: а) хітозан – Cu 0%; б) хітозан – Cu 2,72%; в) хітозан – Cu 9,83%

Таблиця 2. Результати досліджень сорбції водяної пари комплексами міді і хітозану з різним ступенем насичення міддю

	Хітозан–Cu 0%	Хітозан–Cu 2,72%	Хітозан–Cu 9,83%		Хітозан–Cu 0%	Хітозан–Cu 2,72%	Хітозан–Cu 9,83%
$m_{\text{комплексу}}, \text{Г}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$8,94 \cdot 10^{-6}$	$7,46 \cdot 10^{-6}$	$f_4, \text{Гц } 75\%$	9625054	9073442	9070316
$\Delta l, \text{нм}$	155,67	73,95	57,67	$\Delta f, \text{Гц}$	527	770	1025
$f_0, \text{Гц} - 0\%$	9625581	9074212	9071341	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$4,59 \cdot 10^{-6}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$
$f_1, \text{Гц} - 33\%$	9625257	9073768	9070760	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{комплексу}}$	0,11	0,51	0,73
$\Delta f, \text{Гц}$	324	444	581	$f_5, \text{Гц } 95\%$	9624302	9072712	9069048
$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$3,53 \cdot 10^{-6}$	$\Delta f, \text{Гц}$	1279	1500	2293
$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{комплексу}}$	0,066	0,30	0,47	$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$9,02 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$
$f_2, \text{Гц} - 42\%$	9625206	9073720	9070623	$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{комплексу}}$	0,26	1,01	1,44
$\Delta f, \text{Гц}$	375	492	718	Співвідно- шення ємності	1	3,86	5,51
$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$4,11 \cdot 10^{-6}$				
$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{комплексу}}$	0,08	0,32	0,55				
$f_3, \text{Гц } 66\%$	9625180	9073641	9070441				
$\Delta f, \text{Гц}$	401	571	900				
$m_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Г}$	$2,16 \cdot 10^{-6}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$	$4,88 \cdot 10^{-6}$				
$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_{\text{комплексу}}$	0,08	0,38	0,65				

а також з диференційних залежностей, зображених на рис. 6.

На відміну від рис. 6 (а) та (б) на рис. 6 (в), який належить до комплексу з повним насиченням міддю, на диференційних кривих дуже добре видно два сильних піки. Перший пік належить поверхневій адсорбції і характерний для всіх полімерних плівок. Другий пік (при вологості

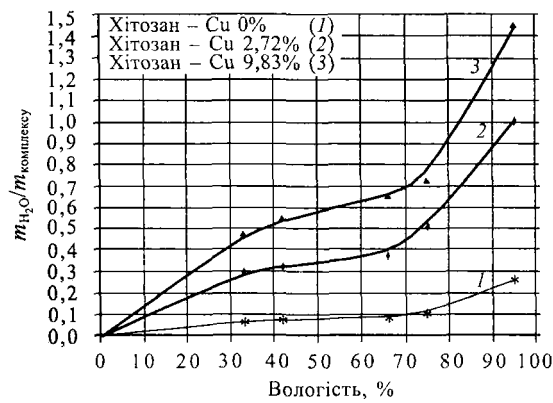


Рис. 5. Концентраційні залежності сорбції водяної пари комплексами міді з хітозаном

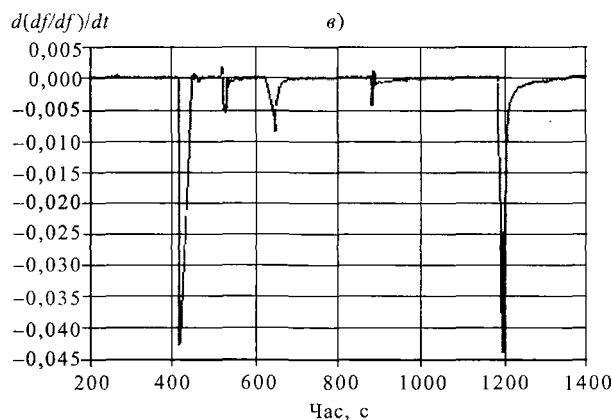
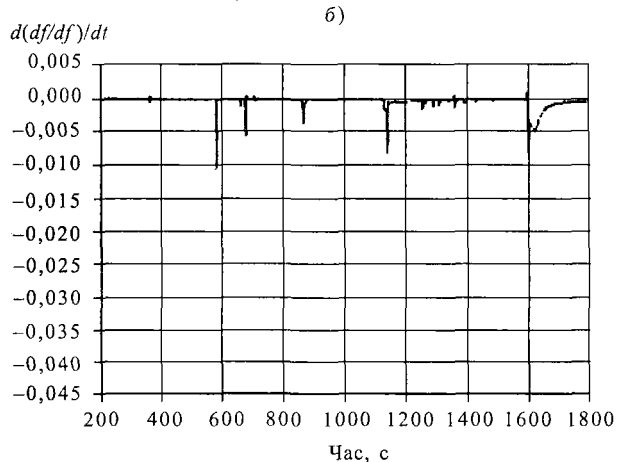
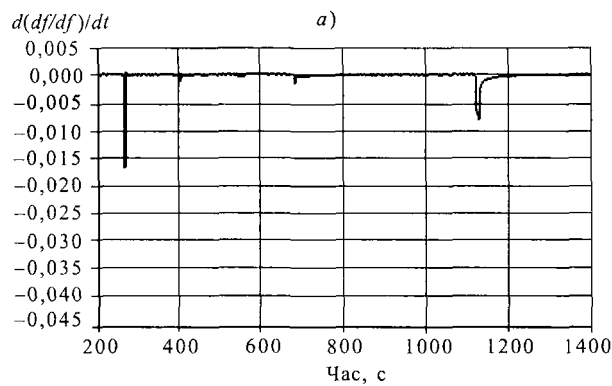


Рис. 6. Диференціальні криві процесів сорбції газоподібної води різними адсорбентами (однаковий масштаб):
а) хітозан - Cu 0%; б) хітозан - Cu 2,72%;
с) хітозан - Cu 9,83%

повітря 95%) належить лише вище згаданому комплексу, і ми вважаємо, що він відповідає капілярній конденсації. Таке припущення може пояснюватись утворенням пористої структури полімеру при комплексоутворенні. Отже, при переході у розчин з $pH = 5,8$ плівка хітозану дещо набрякає (ізоелектрична точка хітозану при $pH = 7$ [5]), у результаті чого рухливість макроланцюгів збільшується. При потраплянні катіонів міді у простір між ними відбувається комплексоутворення за допомогою електроннодонорних центрів, під час якого фіксується взаємне розташування функціональних груп і, відповідно, частин макроланцюгів. Рівень фіксованості залежить від кількості абсорбованої міді. При переході хітозанової плівки в атмосферу сухого повітря за наявності абсорбованої міді процес повернення в початкове положення макроланцюгів не може відбуватись повною мірою, тому що вони зафіксовані комплексом міді. Отже, сухий хітозан частково зберігає структуру набряклого полімеру або сприяє утворенню пористої структури, як показано на рис. 7 (а). Квантово-механічні розрахунки показали, що діаметр такої пори становить 7,9 Å. З огляду на попередні дослідження, утворення такого хелатного комплексу (рис. 7 (а)), на нашу думку, найкраще відображає механізм сорбції катіонів хітозаном із неконцентрованих розчинів. Така структура узгоджується з результатами досліджень комплексів за допомогою ЕПР [2], де встановлено, що мідь утворює хелатний комплекс із хітозаном за участю двох гідроксильних та двох аміногруп. Інші структури, що утворюються при іншому способі координації атомів купруму з хітозаном, наприклад, за допомогою лише аміногруп [4] (див. рис. 7, б)) не можуть узгодитись із результатами досліджень.

Висновки

Досліджено сорбційні властивості комплексів купруму (II) з хітозаном за допомогою ПКРового мікрозважування. Розроблено методику приготування тонких полімерних плівок хітозану на поверхні ПКР та методику проведення досліджень сорбційних властивостей цього полімеру та його комплексів відносно водяної пари. Проведено контрольований синтез комплексів купруму (II) з хітозаном. Встановлено, що з підвищенням вмісту міді у складі комплексів при відносній вологості повітря 95% їх ємність збільшується порівняно з чистим хітозаном у 3,9 та 5,5 разів для комплексів із проміжним та повним насиченням міддю відповідно. На основі отриманих результатів запропоновано утворення

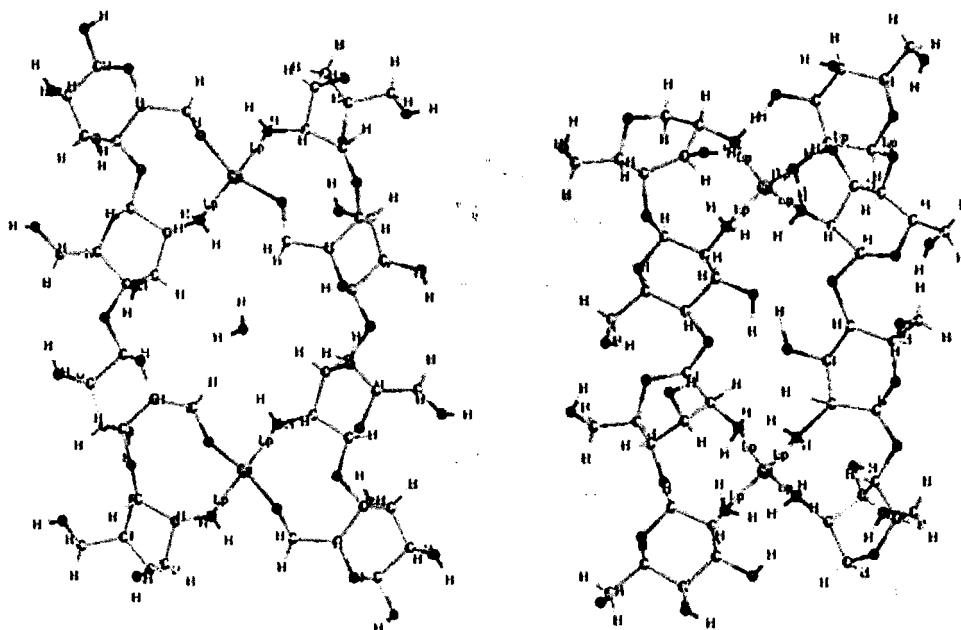


Рис. 7. Утворення різних структур системи хітозан-купрум (II) при різних способах координації: а) утворення пористої структури (в центрі пори розміщено молекулу води); б) утворення пористої структури

пористої структури хітозану при комплексоутворенні. Результати досліджень можуть пояснюва-

тись хелатним характером комплексоутворення купруму (II) з хітозаном.

1. Глюкман Л. И. Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы.-Л: Энергия, 1969.
2. Ершов Б. Г., Селиверстов А. Ф., Сухов П. Л., Быков Г. Л. Сорбция ионов Cu^{2+} ХИТИНОМ и хитозаном из водных растворов. Молекулярная структура образующихся комплексов // Известия Академии наук,- Серия хим.- 1992.-№ 10.-С. 2305-2311.
3. Кобилянський С. М., Рябов С. В., Козак Н. В., Нізельський Ю. М., Керча Ю. Ю. Комплексоутворення та будова комплексів міді на поверхні модифікованого хітозану // Наукові записки НАУКМА.- 2004.- Т. 28: Хім. науки і техн.- С. 27-31.
4. Chlick S. Building sites of Cu^{2+} in chitin and chitosan. An electron spine resonance study // Macromolecules.-1986.- V. 19.-№ 1.-P. 192-195.
5. Вербич С. В., Чорнокур Г. С., Брик М. Т. Видалення міді з водних розчинів методом комплексоутворення-ультрафільтрації// Наукові записки НАУКМА,- 2005.- Т. 28: Хім. науки і техн.- С. 21-25.
6. Valentini A., Laranjeira Mauro C. M., Fiori S. Alternative process for removal of copper and nickel in aqueous solutions, using chitosan // Quim. Nova,- 2000.- Jan./Feb.-Vol. 23.-№ 1.-P. 12-15.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.- М.: Химия.- 1989.-448 с.
8. Kubota N., Kikuchi Y., Mizuhara Y. Permeability properties of chitosan-transition metal complex membranes // J. Appl. Polym. Sci.- 1993.- V. 50.- № 9.- P. 1665-1670.
9. Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung // Ztschr. für Physik.- 1959.- Bd. 155.- S. 206-222.
10. Heising R. A., Quartz Crystal for Electrical Circuits.- New York: Van Nostrand, 1946.
11. Bechmann R. Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz // Phys. Rev.- 1958.- Vol. 110.- P. 1060.
12. Химическая энциклопедия / Под ред. Н. С. Зефирова.- М: Большая советская энциклопедия, 1988.- Т. 5.- С. 663.

V. Nevinsky, V. Grebennikov, L. Pogorila, P. Manorik

SORPTION PROPERTIES EXAMINATION OF COMPLEXES OF COPPER (II) WITH CHITOSAN UNDER THE ATTITUDE TO WATER VAPOR BY PIEZO QUARTZ MICROWEIGHTING

The procedure on formation of thin polymeric films of chitosan on a surface of piezo quartz resonator has been designed. Checked synthesis of a complex of copper (II) with chitosan in an aqueous medium by a piezo quartz microwaighting method have been spent. Sorption properties of received thin films of polymer and his complexes in relation to water vapor have been explored.