

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии  
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

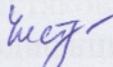
Зав. кафедрой к.х.н., доцент

 С.Г. Кострюков

«19» июня 2019 г.

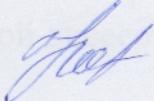
**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

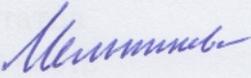
**СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

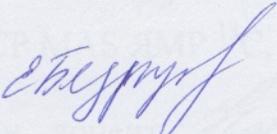
Автор магистерской диссертации  17.06.19 г. М.Н. Чистякова

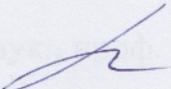
Обозначение дипломной работы МД-02069964-04.04.01-09-19

Направление подготовки 04.04.01 Химия

Руководитель работы:  
канд. хим. наук, доц.  17.06.19 г. С.Г. Кострюков

Консультант:  
д-р. хим. наук., проф.  17.06.19 г. Н.Б. Мельникова

Нормоконтролер:  
преподаватель  18.06.19 г. Е.В. Безрукова

Рецензент:  
канд. хим. наук  19.06.19 г. Л.Г. Гурвич

Саранск  
2019

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

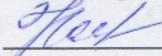
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.П. ОГАРЁВА»**

Институт физики и химии

Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой к.х.н., доцент

 С.Г. Кострюков

«29» октября 2018 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

**(в форме магистерской диссертации)**

Студентка Марина Николаевна Чистякова

1 Тема «Синтез химически модифицированного целлюлозосодержащего сорбента и исследование его сорбционных свойств»

Утверждена приказом № 9104-с от 29.10.2018 г.

2 Срок предоставления работы к защите: 24.06.2019 г.

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных.

4 Содержание магистерской диссертации

4.1 Введение

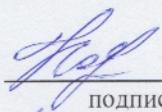
4.2 Обзор литературных данных

4.3 Обсуждение результатов

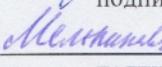
4.4 Экспериментальная часть

4.5 Выводы

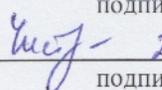
5 Приложения: спектры CP MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ИК спектры.

Руководитель работы к.х.н., доцент  29.10.18 С.Г. Кострюков

подпись, дата

Консультант д-р хим. наук., проф.  29.10.18 Н.Б. Мельникова

подпись, дата

Задание к исполнению принял  29.10.18 М.Н. Чистякова

подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 64 страницы текста, 3 рисунка, 2 таблицы и 35 библиографических источников.

Ключевые слова: СОРБЦИЯ, ЦЕЛЛЮЛОЗА, ТРИМЕР ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА, ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИН, НАДИКОВЫЙ АНГИДРИД, ЯНТАРНЫЙ АНГИДРИД, ОКИСЛЕНИЕ, СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА, ИОНЫ ЦИНКА (II), МЕДИ (II), КАДМИЯ (II), АТОМНО-АДСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ, ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ, КИНЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ СОРБЦИИ, СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ.

Объект исследования: исходные структуры для синтеза сорбентов.

Цель работы: получение высокоэффективных сорбентов на основе целлюлозы путем её химической модификации и исследование сорбционных свойств полученных сорбционных материалов по отношению к катионам меди (II), цинка (II) и кадмия (II).

Методы исследования: ИК спектроскопия, CP MAS ЯМР <sup>13</sup>C спектроскопия, УФ спектрофотометрия.

Полученные результаты: получены катион-активные сорбционные материалы на основе целлюлозы, исследованы их сорбционные свойства по отношению к ионам меди (II), цинка (II) и кадмия (II).

Область применения: органическая химия, химия высокомолекулярных соединений и аналитическая химия.

## СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ .....	6
1 Литературный обзор. ....	8
1.1 Целлюлоза, строение и свойства.....	8
1.2 Получение сорбентов.....	10
2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	33
2.1 Объекты исследования. Модификация целлюлозы .....	32
2.1.1 Исходные вещества и материалы .....	32
2.1.2 Изоцианатная модификация целлюлозы .....	35
2.1.3 Окисление целлюлозы .....	37
2.1.4 Модификация целлюлозы ангидридами .....	36
2.2 Исследование сорбционных свойств .....	40
2.2.1 Построение градуировочного графика для определения $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ .....	47
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	49
3.1 Обработка целлюлозы .....	50
3.2 Модификация целлюлозы .....	50
3.2.1 Изоцианатная модификация целлюлозы.....	50
3.2.2 Изоцианатная модификация целлюлозы с использованием полиэтиленполиамины .....	51
3.2.3 Окисление целлюлозы азотной кислотой .....	52
3.3 Изучение сорбции полученных сорбентов .....	54
3.3.1 Построение градуировочного графика для определения $\text{Cu}^{2+}$ .....	54

3.3.2	Построение градуировочного графика для определения $Zn^{2+}$ .....	54
3.3.3	Построение градуировочного графика для определения $Cd^{2+}$ .....	55
3.3.4	Сорбция $Cu^{2+}$ в растворе соли меди ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ).....	56
3.3.5	Сорбция $Zn^{2+}$ в растворе соли меди ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ).....	57
3.3.6	Сорбция $Cd^{2+}$ в растворе соли меди ( $CdCl_2 \cdot 7H_2O$ ) .....	59
	ВЫВОДЫ .....	60
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	61
	Приложение А .....	65

## ВВЕДЕНИЕ

Индустриализация, урбанизация и различные виды антропогенной деятельности, такие как добыча полезных ископаемых и сельское хозяйство, привели к увеличению выбросов токсичных тяжелых металлов в природную среду, в том числе почву, озера, реки, подземные воды, моря и океаны. Наличие тяжелых металлов в биологически доступных формах изменяет как естественные, так и искусственные экосистемы. Хотя большинство тяжелых металлов являются необходимыми микроэлементами для метаболизма растений и животных, они становятся высокотоксичными, когда их содержание в почвах, грунтовых водах и воздухе превышает предельно допустимые концентрации. Кроме того, тяжелые металлы не разлагаются микроорганизмами и сохраняются в окружающей среде. Наиболее остро стоит проблема очистки водных ресурсов. Обычные методы удаления ионов тяжелых металлов из загрязненных вод включают химическое осаждение, электрофлотацию, ионный обмен, обратный осмос [1]. Наиболее важным способом удаления тяжелых металлов является сорбция, и проблеме поиска и создания селективных адсорбентов на основе природных носителей в последнее время уделяется пристальное внимание [2].

В настоящее время актуальной задачей является исследование сорбционных свойств полимерных целлюлозосодержащих материалов и установление закономерностей протекания сорбционных процессов с их участием.

Применяемые в различных технологиях универсальные сорбенты характеризуются высокой сорбционной ёмкостью, но не обладают селективными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов и теряют свою активность в неводных средах. Для концентрирования и выделения микроэлементов из водной среды и технологических растворов перспективными являются волокнистые сорбенты, полученные на основе

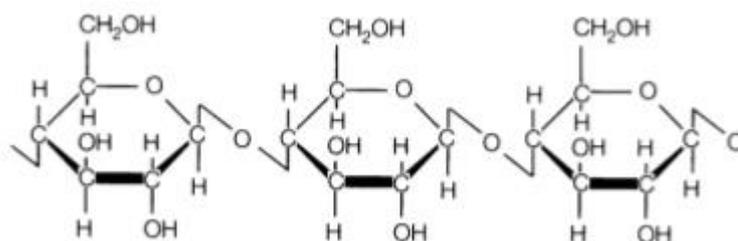
природного полимера – целлюлозы. Кроме того, целлюлозосодержащие материалы проявляют селективность, легко регенерируются и сохраняют работоспособность в водно-органических средах.

В связи с этим, целью нашей работы являлось получение катионоактивного сорбционного материала путем модифицирования целлюлозы и исследование его сорбционных свойств по отношению к катионам меди (II), цинка (II) и кадмия (II).

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Целлюлоза, строение и свойства

Целлюлоза — полисахарид, полимер с формулой состава  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , белое твёрдое вещество, нерастворимое в воде, молекула имеет линейное (полимерное) строение, структурная единица — остаток  $\beta$ -глюкозы.



Строение целлюлозы, морфология и структура её волокон описаны в монографиях [3-4]. В чистом виде целлюлоза находится в твердом состоянии в виде белых гибких волокон длиной от 1-2 до 10-15 мм. На практике имеют дело с большим числом, т. е. ансамблем, таких волокон. Отдельное волокно целлюлозы состоит, в свою очередь, из многих связанных между собой межмолекулярными водородными связями линейных молекул полимера ангидро- $\beta$ -D-глюкозы, имеющих в большую длину (степень полимеризации более 12000). При длине отдельно взятого глюкопиранозного фрагмента около  $5\text{ \AA}$  общая длина таких макромолекул составляет 6 мкм, что достаточно велико, чтобы видеть их в световой микроскоп. Однако они являются невидимыми ввиду своей малой толщины, для которой разрешающая способность микроскопа недостаточна. Если рассматривать волокно с помощью оптического микроскопа, то можно заметить, что стенки волокна не являются однородными, а состоят из слоев нитеобразных элементов (фибрилл). Слоистость и фибриллярное строение волокна целлюлозы лучше всего наблюдаются после «мокрого» размола. Так, если подвергнуть

целлюлозу набуханию в воде, а затем механическому размолу, то наблюдается в основном продольное расщепление волокон на нитевидные пучки, т. е. явно выраженное фибриллирование. Если целлюлоза не набухла, то механический размол (в неводных средах) приводит не к фибриллированию, а только к хрупкому разрушению волокна. То, что набухшая целлюлоза распадается на пучки при размолу, говорит о неравноценности связей внутри волокна, о его макро- и микрогетерогенности. Набухание – процесс, приводящий к разрушению слабых связей, к выявлению скрытой гетерогенности системы. В то же время набухание увеличивает пластичность целлюлозного волокна в целом, так как ослабляет внутри него межмолекулярное взаимодействие.

Целлюлоза и её простые и сложные эфиры широко используются в различных отраслях промышленности. Так из целлюлозы получают искусственные волокна (вискозный, ацетатный, медно-аммиачный шёлк, искусственный мех). Хлопок, состоящий большей частью из целлюлозы (до 99,5 %), идёт на изготовление тканей. Древесная целлюлоза используется для производства бумаги, пластмасс, кино и фотоплёнок, лаков, бездымного пороха и т. д. [3].

Большинство исследователей рассматривают сорбционное взаимодействие на целлюлозных сорбентах с позиций ионного обмена, происходящего на группах  $-\text{COOH}$ ; комплексообразование за счет взаимодействия с группами  $-\text{OH}$ , а также с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы. Исследования сорбционных процессов на целлюлозных материалах подтвердили наличие групп  $-\text{COOH}$  непосредственно в самой целлюлозе и установили, что на каждые 1000 глюкозных остатков цепи макромолекулы целлюлозы приходится 2–3 группы  $-\text{COOH}$  [4].

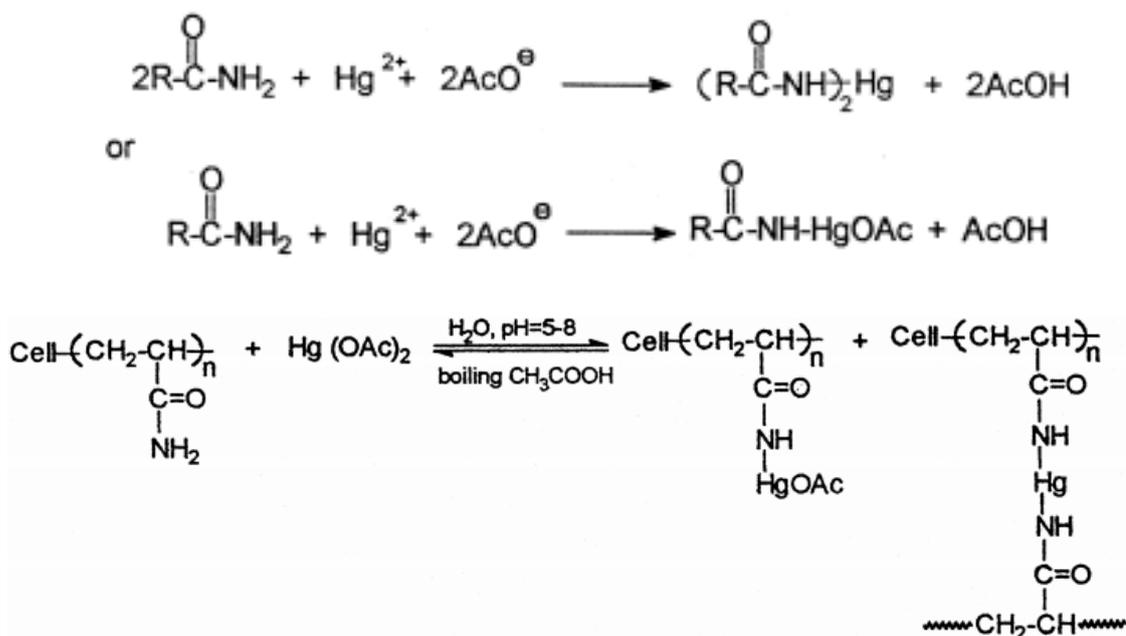
Как и многие другие полимеры целлюлоза состоит из постоянно чередующихся кристаллических и аморфных участков. В зависимости от соотношения этих участков и наличия примесей целлюлоза подразделяется

на тысячи различных видов, основными из которых являются растительная, микрокристаллическая и бактериальная, каждая группа по способу получения и выделения целлюлозы подразделяется на множество подгрупп, различающихся по строению, расположению молекул и наличию связей в молекуле [4].

Целлюлоза является важнейшим природным полимером, имеющим практически неограниченную сырьевую базу. Дополнительные возможности применения целлюлозных материалов возникают благодаря её химической модификации различными реагентами.

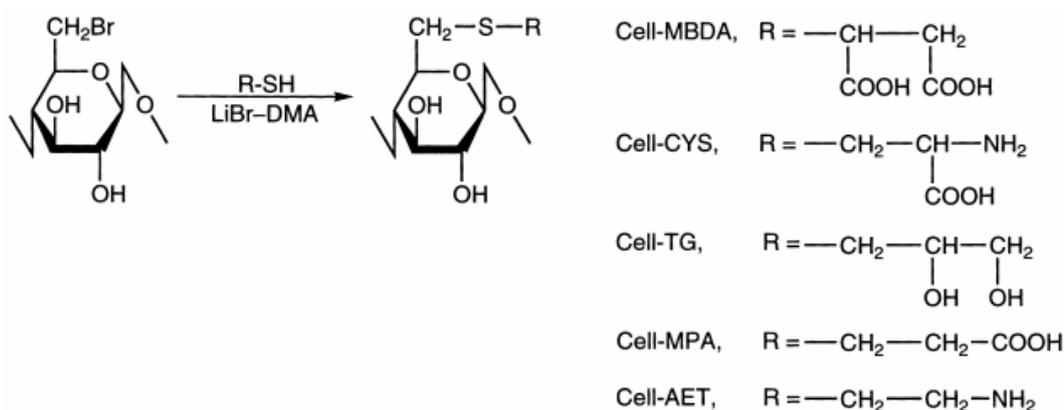
## 1.2 Получение сорбентов

Было показано [5], что полиакриламид, привитый на целлюлозу, является очень эффективным селективным сорбентом для удаления ионов ртути из водных растворов:



Поглощающая способность привитого полимера достигает 3,55 ммоль/г, и сорбция также является достаточно быстрой. Таким образом, 0,2 г привитого сополимера способно полностью извлечь 150 мг иона  $\text{Hg}^{2+}$  из 50 мл воды за 8 мин. Сорбция  $\text{Hg}(\text{II})$  является селективной, и никаких помех не наблюдалось в присутствии ионов  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  в концентрациях 0,1 М при рН 6. Регенерация загруженного полимера без потери его первоначальной активности может быть достигнута с использованием горячей уксусной кислоты. Описанный привитый сополимер подходит для удаления больших количеств ртути в гидрометаллургической промышленности, а также может быть полезен для других видов обработки воды.

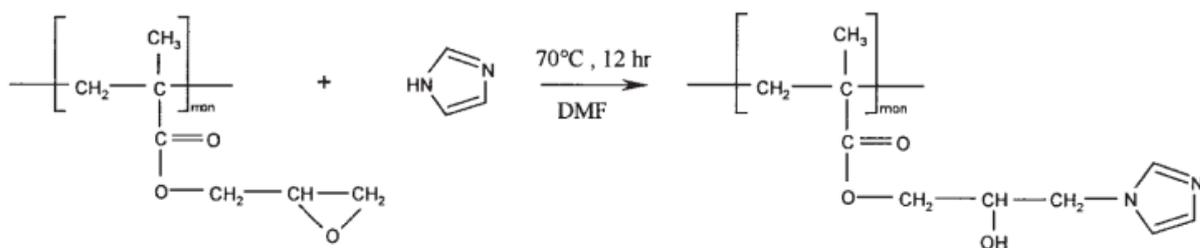
6-Дезокси-6-меркаптоцеллюлозу и ее S-замещенные производные были синтезированы в работе [6] из 6-бром-6-дезоксидеоксицеллюлозы. Авторы данной работы исследовали их сорбционные свойства по отношению к различным ионам металлов. По атому брома в 6 положении были введены карбоксильные, амина-, изотиоурониевые, меркапто- и дополнительные гидроксильные группы:



Карбоксилсодержащие производные целлюлозы были эффективны для сорбции многих видов ионов металлов. Катион  $\text{Ag}(\text{I})$  хорошо сорбируется всеми изученными сорбентами. Хорошую сорбционную активность все

синтезированные производные целлюлозы показали и по отношению к ионам Hg (II). Эксперименты по конкурентной сорбции показали, что Ag (I) преимущественно сорбируется большинством производных целлюлозы, в то же время производное целлюлозы, имеющее изотиурониевый фрагмент, сорбирует Hg (II) в сопоставимом с Ag (I) количестве.

Регенерированную целлюлозную древесную массу авторы [7] прививали с виниловым мономером глицидилметакрилата (GMA) с использованием нитрата церия-аммония в качестве инициатора и дополнительно модифицировали имидазолом для получения нового сорбента – целлюлозы-g-GMA-имидазола.

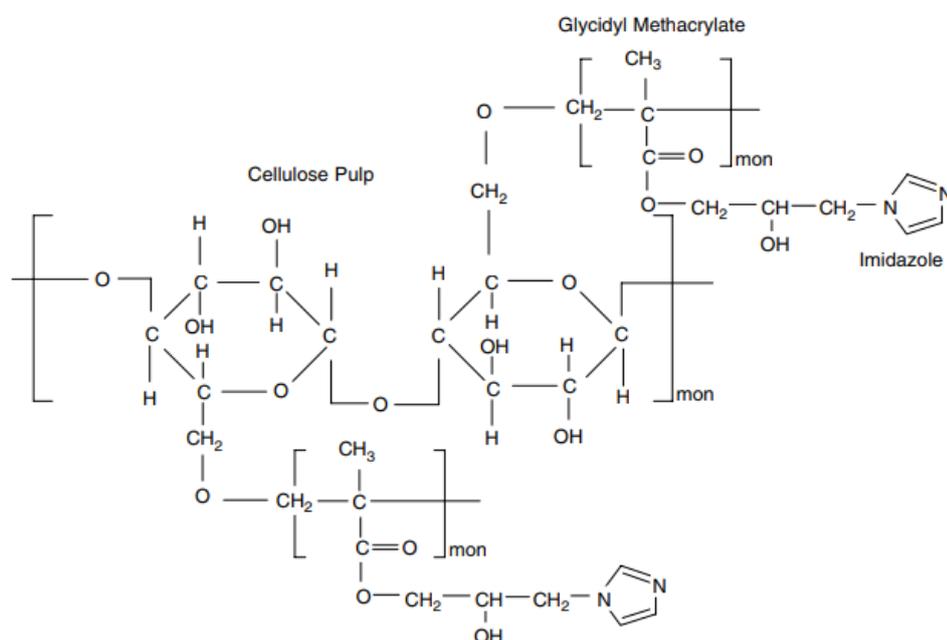


Все полученные образцы целлюлозы были охарактеризованы с использованием ряда аналитических методов, включая элементный анализ, фурье ИК спектроскопию, термогравиметрический анализ, дифференциальный термический анализ и сканирующую электронную микроскопию. Было обнаружено, что материал целлюлоза-g-GMA содержит  $1,75 \text{ ммоль г}^{-1}$  эпоксидных групп. Эти эпоксидные группы позволяли вводить металлсвязывающую функциональную группу для получения конечного продукта целлюлоза-g-GMA-имидазол.

Для полученные производных целлюлозы-g-GMA-имидазола была изучена сорбционная способность в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Сорбент целлюлоза-g-GMA-имидазол показал сорбционную емкость около 70 мг/г меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Процесс сорбции лучше всего описывается моделью Ленгмюра, а термодинамика процесса показывает, что процесс связывания является

экзотермическим. Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 30 минут, и кинетика процесса сорбции лучше всего соответствует реакции псевдо-второго порядка.

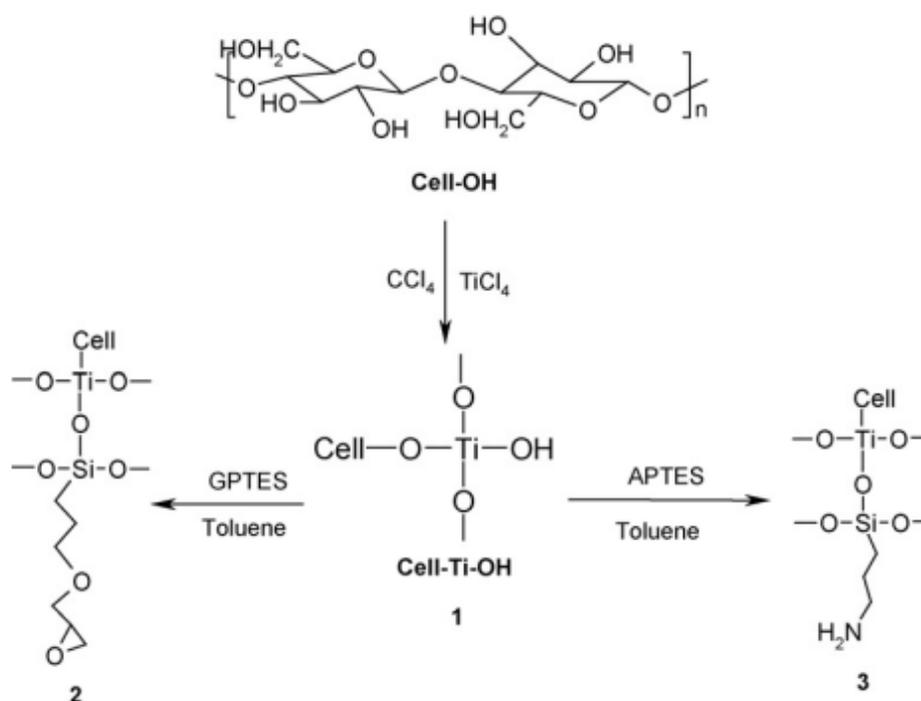
Также была проведена оценка способности полученного сорбента по отношению к ионам Ni (II) [8]. В частности, было оценено влияние начальной концентрации металла, времени контакта, температуры раствора и pH на процесс сорбции. Исследования показали, что сорбционная ёмкость целлюлозы-g-GMA-имидазола равна приблизительно  $48 \text{ мг/г}^{-1}$  никеля.



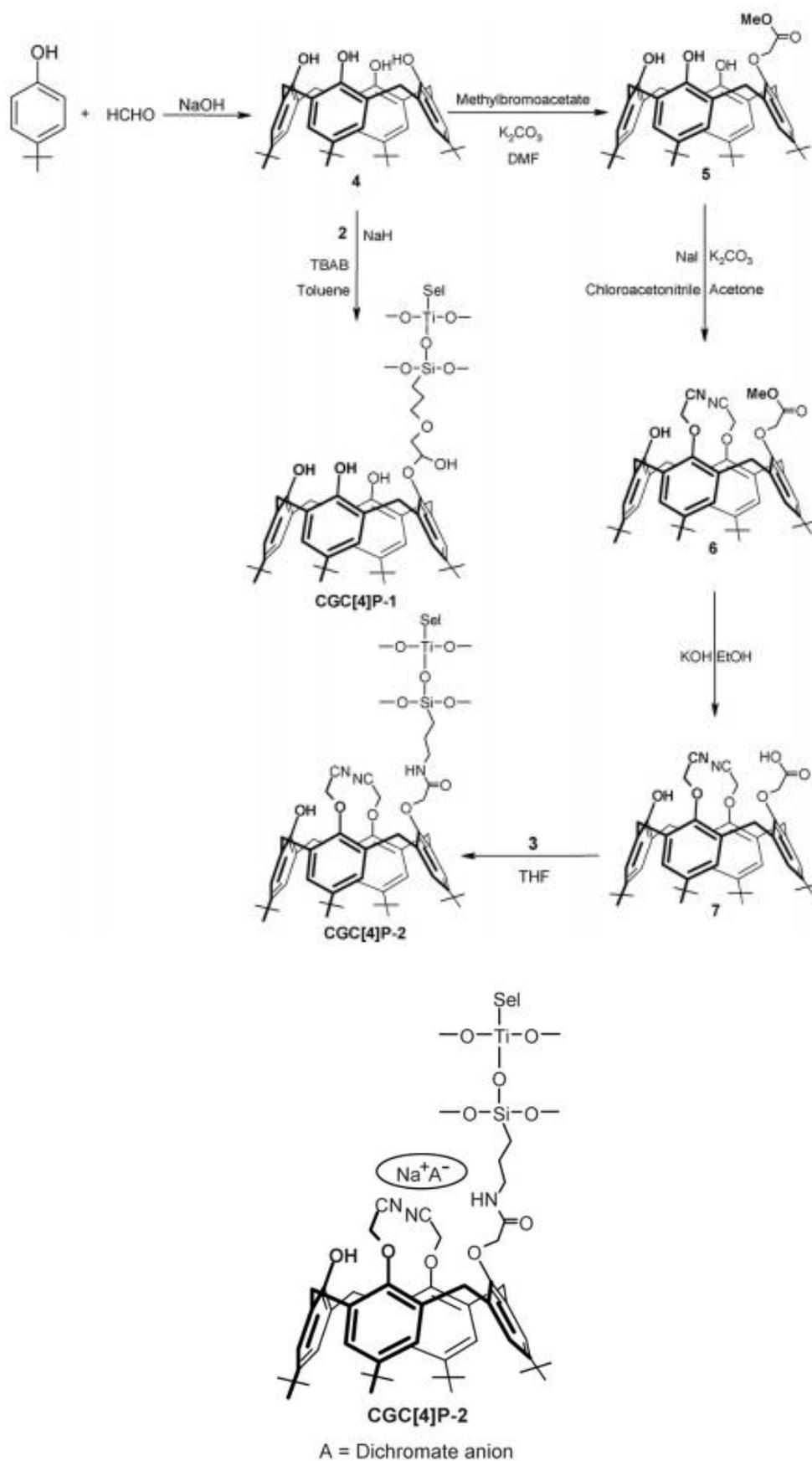
Процесс сорбции соответствовал модели адсорбции Ленгмюра, и процесс связывания был слегка эндотермическим. Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 400 минут, и кинетика процесса сорбции лучше всего соответствует реакции псевдо-первого порядка. Исследования процессов сорбции, десорбции и повторной сорбции никеля (II) показали, что в сильно-кислой среде адсорбент становится нестабильным, но в диапазоне pH 3-6 адсорбент стабилен и демонстрирует частичную десорбцию Ni (II).

В работе [9] сорбенты были приготовлены путем модификации целлюлозы калекс[4]ареновыми полимерами (CGC [4] P-1 и CGC [4] P-2).

Полимеры были охарактеризованы с помощью Фурье ИК-спектроскопии, элементного анализа, термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии.

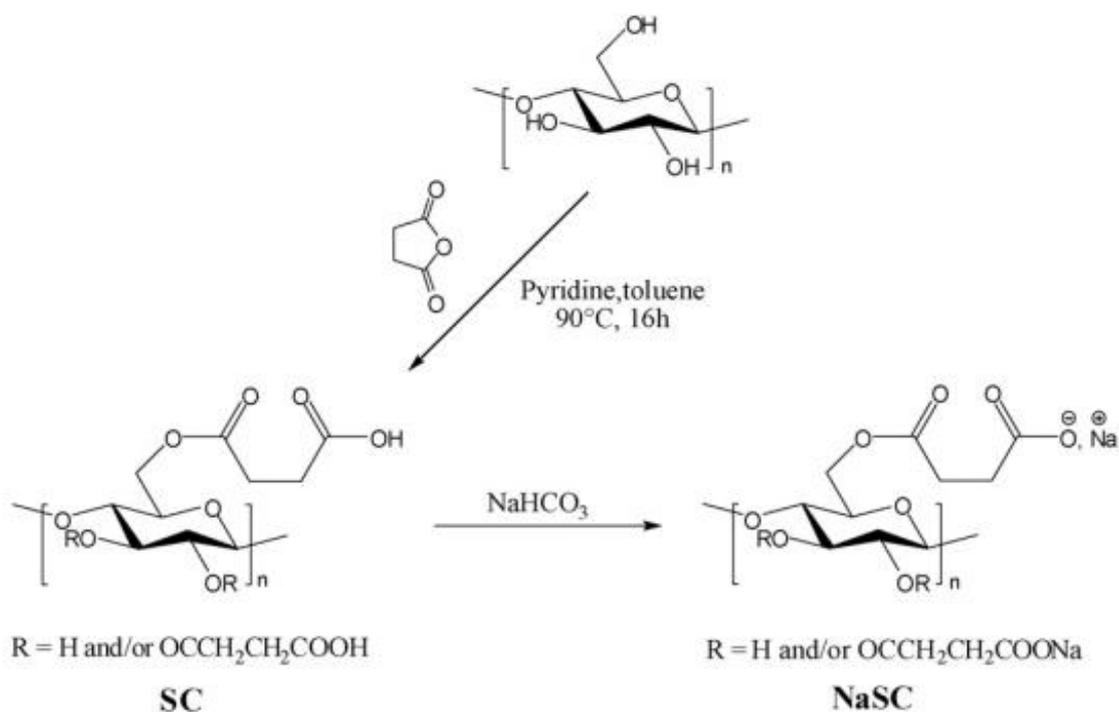


Синтезированные производные целлюлозы были испытаны для оценки их сорбционных свойств по отношению к некоторым катионам тяжелых металлов ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ ) и дихромат-анионов ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  /  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ). Результаты показали, что CGC [4] P-2 является хорошим сорбентом для катионов тяжелых металлов, в то время как CGC [4] P-1 неэффективен. В исследованиях сорбции анионов дихромата было обнаружено, что CGC [4] P-2 является более высокоэффективным сорбентом при pH 1,5, чем CGC [4] P-1. Предполагается, координация дихромат-аниона происходит с участием CN групп.



Основная цель работы [10] состояла в том, чтобы оценить химически модифицированную целлюлозу на предмет эффективности сорбции и

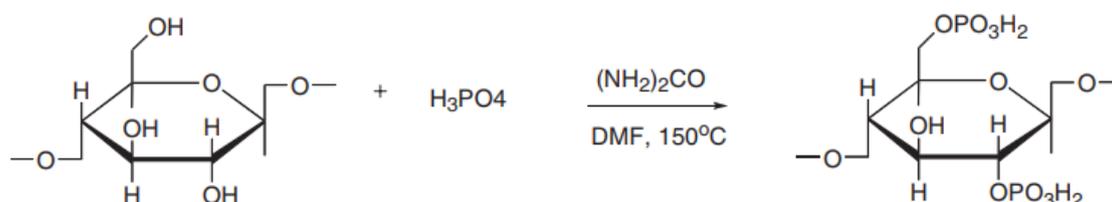
селективности по удалению кадмия из грунтовых вод высокой жесткости. Гетерогенная этерификация целлюлозы с янтарным ангидридом в толуоле в условиях катализа основанием протекала очень эффективно, давая сукцинированную целлюлозу (СК) с довольно высоким значением степени замещения (DS), что было подтверждено с помощью FTIR и твердотельной спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .



Депротонирование группы свободных карбоновых кислот достигается щелочной обработкой СК насыщенным водным раствором NaHCO<sub>3</sub>. Сорбционные свойства натрий сукцинилцеллюлозы (NaSC) были исследованы на предмет способности данного материала к удалению ионов кадмия как в дистиллированной воде (DW), так и в грунтовых водах (GW). Результаты, полученные из сорбционных исследований (кинетика, изотермы и влияние pH), показали, что материал NaSC особенно эффективен для удаления кадмия из растворов DW и GW, с максимальным поглощением 185,2 и 178,6 мг/г<sup>-1</sup> соответственно. Такие значения сорбционной емкости позволяют утверждать, что сорбент NaSC является высокоселективным по

отношению к тяжелым металлам по сравнению с катионами щелочноземельных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и, следовательно, менее чувствителен к помехам от фоновых ионов, естественно присутствующих в подземных водах. С другой стороны, показано, что сорбция кадмия уменьшается с уменьшением pH, что, несомненно, присуще конкурирующему процессу протонирования карбоксилат-иона в процессе ионного обмена. Кроме того, доказано, что материал эффективно регенерируется с использованием солевого раствора NaCl. Таким образом, использование сорбента последовательно до первой регенерации почти не приводило к ослаблению способности материала к удалению кадмия. Наконец, эффективность сорбции NaSC сравнивается с эффективностью других недорогих сорбентов, о которых сообщалось в литературе.

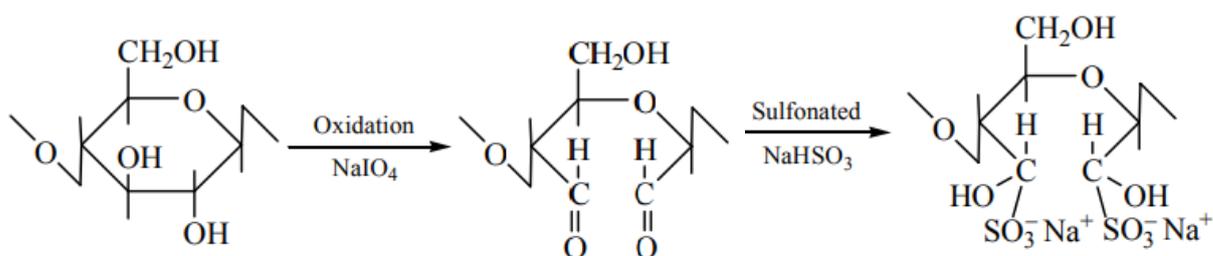
Целлюлоза рисовой соломы была химически модифицирована путем фосфорилирования с использованием обычного нагревания и микроволнового нагревания с фосфорной кислотой [11].



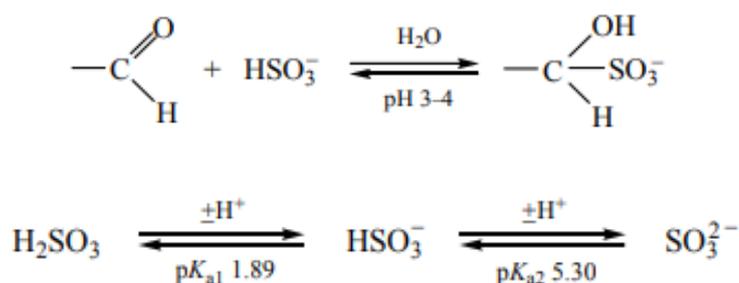
Рисовая солома, предварительно обработанная раствором NaOH, была подвергнута фосфорилированию с использованием микроволнового нагрева при 450 Вт (7,07% P, ионообменная емкость 2,60 мэкв/г). Трехчасовая реакция в масляной бане давала модифицированную рисовую солому с более низким содержанием фосфора (6,32% P) и более высокой ионообменной емкостью (2,99 мэкв/г), чем при микроволновом нагревании. Была исследована возможность использования модифицированной рисовой соломы в качестве катионных сорбентов для удаления тяжелых металлов.  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . При сорбционных исследованиях было обнаружено, оба

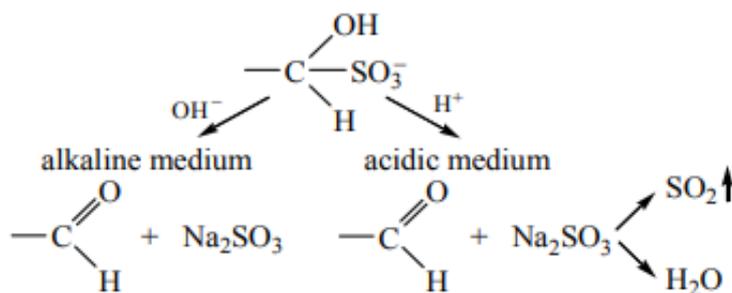
сорбента на основе фосфорилированной рисовой соломы показывают более высокую эффективность, чем коммерческая ионообменная смола (Довакс). Модифицированная рисовая солома, приготовленная микроволновым нагревом (А-МСW2), может удалить до 90%  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  через 60 минут и удалить 99%  $\text{Pb}^{2+}$  через 30 минут.

В работе [12] было изучено влияние химической модификации на сорбционные свойства хлопковой целлюлозы по отношению к ионам  $\text{Cu}$  (II) и  $\text{Ni}$  (II). Модификация проводилась в две стадии: окисление целлюлозы с образованием диальдегидоцеллюлозы и последующая реакция с гидросульфитом натрия.



Определены оптимальные условия модификации целлюлозы для получения сорбента, способного эффективно удалять ионы тяжелых металлов из водных растворов соответствующих солей. Модифицированный сорбент превосходит нативную целлюлозу по сорбционной емкости (в пересчете на максимум сорбции) примерно в 3 раза, при этом время извлечения ионов тяжелых металлов сокращается с 45 до 8 мин.



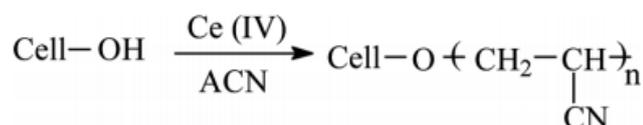


Высокие сорбционные свойства определяются образованием новых участков сорбции  $-\text{SO}_3\text{Na}$  наряду с первоначально сформированными группами  $-\text{COOH}$  на поверхности сорбента.

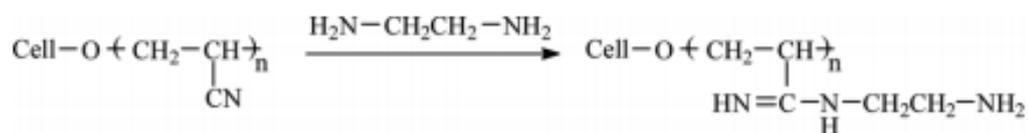
В работе [13] исследован процесс распределения ионов меди в системе «водный раствор  $\text{CuSO}_4$  / целлюлозосодержащий сорбент». Изотермы сорбции для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , полученные в интервале температур 296-363 К, указывают на экзотермическое поведение процесса. Экспериментальные данные по сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  обрабатываются в рамках модели Ленгмюра и теории объемного заполнения микропор. Обе модели позволяют нам хорошо описать процесс сорбции. Величина максимальной сорбции ионов меди, определенная по модели Ленгмюра, лучше согласуется с экспериментальными данными. Было обнаружено, что при сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  целлюлозный сорбент ведет себя как слабокислотный катионит, в котором сайты сорбции представлены группами  $-\text{COOH}$  в  $\text{H}^+$  или солевых формах.

Новый производное целлюлозы, содержащее сульфонамидную группу, описанное в работе [14], было синтезировано в три этапа:

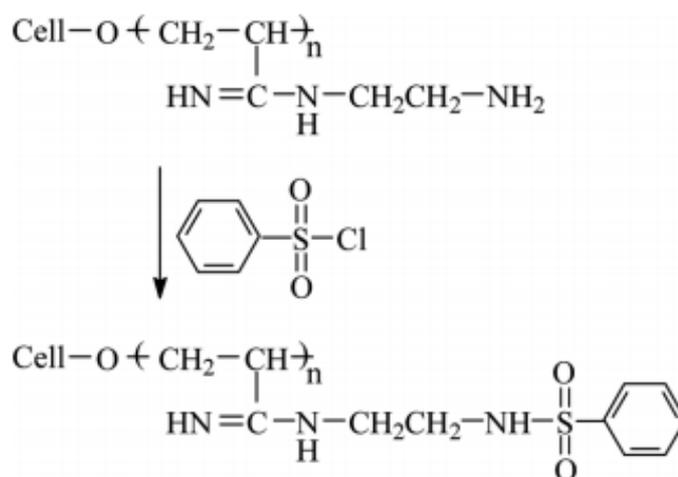
Первый этап – окислительно-восстановительная сополимеризация акрилонитрила с целлюлозой:



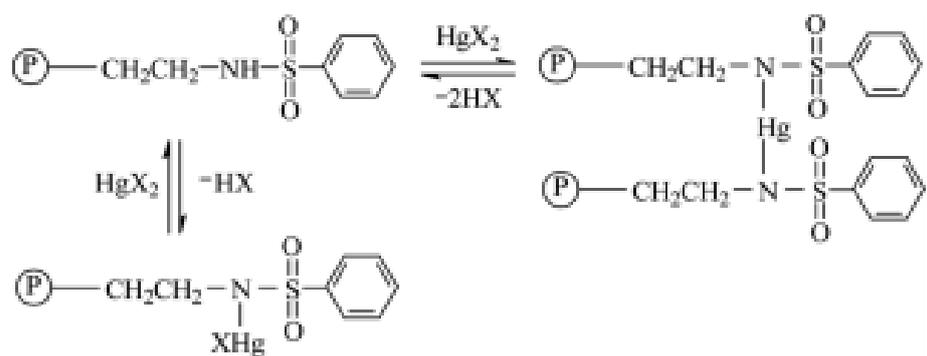
Второй этап – аминирование сополимера привитой целлюлозы этилендиамином:



Третий этап – сульфонирование полученного амина бензолсульфонилхлоридом:

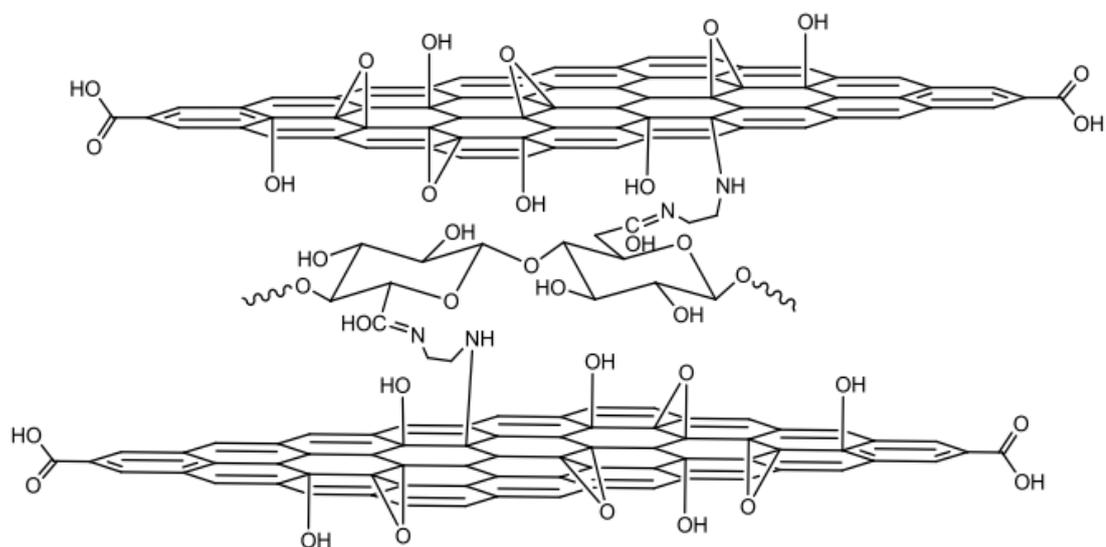


Полученный полимерный сорбент имел содержание сульфонида 3,4 ммоль/г, был эффективен для удаления ионов ртути из водных растворов. Сорбционная емкость по ртути составила около 1,95 ммоль/г в небуферных условиях. Эксперименты, проведенные в идентичных условиях с некоторыми ионами металлов, показывают, что ионы Cd (II), Mg (II), Zn (II) и Fe (III) также могут быть экстрагированы в небольшом количестве (0,02-0,46 ммоль /г). Сорбированная ртуть может быть элюирована обработкой сорбента горячей уксусной кислотой.



Специально разработанный [15] привитой сополимер акриловой кислоты на гибридное производное целлюлозы и фульвата показал высокую способность к поглощению Pb (II) при конкурентном удалении из смеси, содержащей Cd (II) и Ni (II), в течение 5 мин при pH 5. Данный результат объясняется главным образом высоким содержанием координационных центров в привитом сополимера, что определяет его высокую сорбционную способность. Это обеспечивает селективное выделение некоторых ионов металлов из смесей, содержащих несколько ионов. Таким образом, полученный привитой сополимер демонстрировал превосходную эффективность, достигающую ~95% для индивидуального удаления Pb (II). Кинетическое моделирование для удаления Pb (II) показало отличную корреляцию с моделью псевдвторого порядка. С другой стороны, модель диффузии внутри частиц обеспечивала управление эффектом пограничного слоя над диффузией в процессе сорбции из-за сверхпоглощающей особенности привитого сополимера. Экспериментальные результаты были описаны моделями Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина-Радускевича. Модели Ленгмюра и Фрейндлиха показали сходство с изотермой адсорбции Pb (II) на разработанном привитом сополимере.

Исследована [16] экстракция ионов Cu (II) и Pb (II) из разных типов водных растворов новыми сшитыми листами графенового оксида модифицированной экстрагированной целлюлозой. Новый целлюлозосодержащий сорбент был получен из целлюлозы мангровых деревьев путем прививки акриламида и иммобилизации этилендиамином для процесса поперечной сшивки. Полученные материалы были охарактеризованы с помощью FT-IR, SEM и XRD. Найдены оптимальные условия сорбции, для описания сорбции использовались модели Лэнгмюра и Фрейндлиха. Максимальная адсорбционная способность составила 46,39 и 186,48 мг г<sup>-1</sup> для Cu (II) и Pb (II) соответственно. Потенциальное применение этого сорбента для удаления ионов металлов Cu (II) и Pb (II) из образцов жесткой воды проведено с использованием многоступенчатой микроколоночной методики.



Авторами [17] изучена сорбционная способность древесной целлюлозы, модифицированной фуллереном, по отношению к ионам Cu<sup>2+</sup>. Модифицирование целлюлозы проводили методом импрегнирования: навеску полимера 1,23 г заливали 20 мл 0,035 мас. % раствора фуллерена в

о-ксилоле и выдерживали 30 минут. Далее полимер отделяли от раствора и высушивали на воздухе до удаления растворителя. Сорбционные свойства исходного и модифицированного целлюлозосодержащего материала были исследованы в статических условиях при 293 К. Кинетику сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  проводили методом ограниченного объема. В серию пробирок с одинаковыми навесками полимера  $m$  (0,05 г) и одинаковыми объемами  $V$  (0,005 л) водного раствора сульфата металла помещали в термостат и выдерживали от 10 мин до 24 часов при перемешивании. Начальная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе ( $C_0$ ) составляла  $3,43 \cdot 10^{-3}$  мг/л. После определенного времени выдержки ( $t$ ) растворы отфильтровывали и в фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли остаточную концентрацию ионов меди (II) ( $C_t$ ).

Для получения изотерм сорбции ионов меди (II) в серию пробирок с одинаковыми навесками ( $m$ ) по 0,1 г сорбента приливали по 10 мл ( $V$ ) раствора с различными начальными концентрациями ( $C_0$ ) ионов  $\text{Cu}^{2+}$  – от 0,318 до 1,27 мг/л. При достижении сорбционного равновесия, время которого установлено из кинетических опытов, раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нём равновесную концентрацию ( $C_p$ ) ионов металла. ИК-спектры образцов целлюлозы и нанокompозита регистрировали в области  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре.

Установлено, что сорбция  $\text{Cu}^{2+}$  на чистой целлюлозе достигает своего максимума через 60 минут после начала процесса сорбции; модифицированная – через 35 мин. Кинетические кривые сорбции относятся к типу кривых Ленгмюра и характеризуют мономолекулярный тип адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора. Поэтому среди возможных механизмов связывания ионов меди (II) в таких системах возможны как ионный обмен, так и комплексообразование с участием карбоксильных и гидроксильных групп.

Изучена [18] сорбционная способность хлопкового волокна, модифицированного в плазменно-растворной системе, по отношению к ионам меди (II). Кинетику ионов меди (II) из водного раствора  $\text{CuSO}_4$

исходным и модифицированным волокном исследовали в статических условиях при 293 К методом ограниченного объёма раствора. Серию пробирок с одинаковыми навесками сорбента ( $m = 0,05$  г) и одинаковыми объёмами ( $V = 0,005$  л) водного раствора сульфата меди (II) помещали в термостат и выдерживали от 10 минут до 24 часов при перемешивании. Начальная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составляла 9,6 мг/л. После определённого времени выдержки растворы отфильтровывали и в фильтрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли остаточную концентрацию ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Равновесие при распределении ионов меди (II) в системе «исходное хлопковое волокно – раствор  $\text{CuSO}_4$ » устанавливается примерно через 35 минут после начала процесса сорбции. Кинетические характеристики модифицированных волокон улучшаются, о чём свидетельствует сокращение времени сорбции до 20 минут. Количество ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , сорбированных модифицированным хлопковым волокном, увеличивается по сравнению с количеством ионов меди (II), поглощённых исходным волокном, на 50 %. Степень извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  увеличивается с 60 % (при использовании немодифицированного волокна) до 85 % (при использовании волокон, модифицированных в плазменно-растворной системе).

Сорбция ионов  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  в гетерофазной системе «водный раствор сульфата металла – целлюлозосодержащий сорбент» исследована в работе [19].

Сорбент готовили следующим образом: стебли топинамбура предварительно очищали от внешнего слоя, (эпидермиса, пробки, коры, флоэмы), сердцевину высушивали, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 300 мкм. Полученный, таким образом, сорбент представлял собой практически чистый полисахарид с аморфной структурой, хорошо набухающей в воде.

Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объёма раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок

помещали навески сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл водного раствора сульфата металла и выдерживали от 2 мин до 24 ч. Начальная концентрация ионов металлов составляла 9,6 мг/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и устанавливали в нём текущую концентрацию ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

При исследовании влияния pH раствора на процесс сорбции ионов тяжелых металлов брали серию пробирок с навесками сорбента по 0,1 г, заливали 10 мл водного раствора с концентрацией сульфатов металлов 9,6 мг/л (0,024 г  $\text{CuSO}_4$  растворяли в колбе на 1 л), подкисляли серной кислотой для создания pH=1-5, подщелачивали гидроксидом натрия для создания pH=6-7. Необходимую величину pH контролировали по pH-метру.

Кинетические исследования показали, что сорбционное равновесие при извлечении катионов металлов из водных растворов их солей с использованием целлюлозного сорбента устанавливается в течение 15 мин. Величины сорбционной емкости сорбента для ионов различных металлов составляют  $11,3\text{--}14,7 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, что соответствует степени извлечения 77–97 %. По величине сорбционной емкости металлы располагаются в следующий ряд:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . Максимальное извлечение катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  полисахаридным сорбентом наблюдается при pH равновесных растворов, близких к нейтральным (pH = 6).

Авторами [20] изучена сорбция ионов  $\text{Pb}^{2+}$  нанокompозитным сорбентом на основе целлюлозы, модифицированной магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и бетаином (триметилглицином).

Для определения времени сорбции в серию колб объёмом 100 мл, содержащих 30 мл раствора ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (120 мг/л), добавляли 5,0 г сорбента и перемешивали со скоростью 250 оборотов в минуту. Через определённые промежутки времени раствор отфильтровывали и определяли концентрацию ионов свинца (II) атомно-абсорбционным методом.

Для получения изотермы сорбции в серию мерных колб, объёмом 100 мл, добавляли 5 мг сорбента, затем приливали 30 мл водного раствора с концентрацией ионов  $Pb^{2+}$  60 – 160 мг/л. Перемешивание проводили в течение 3 часов со скоростью 250 оборотов в минуту. Затем раствор отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию ионов свинца (II) атомно-абсорбционным методом. Степень извлечения катионов  $Pb^{2+}$  составляет 98%, максимальная адсорбционная способность сорбента составляет 2,86 мг/г сорбента.

Сорбционная способность целлюлозы, полученной из тапиоки (зернистый крахмалистый продукт, получаемый из корней маниок – кустарниковое растение семейства молочайных со съедобными клубневидными корнями), модифицированной метилакрилатом, по отношению к ионам  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  изучена в работе [21].

Для получения кинетических кривых в серию пробирок помещали 150 мг сорбента, к нему приливали 10 мл раствора иона металла (с концентрацией 4,5 мг/л) и 10 мл ацетатного буферного раствора с  $pH = 6$ , перемешивание проводили на шейкере со скоростью 180 оборотов в минуту. Сорбция изучалась при различных интервалах времени: 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120 минут. Остаточную концентрацию ионов металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Для ионов меди (II), железа (III), хрома (III), кобальта (III) и никеля (II) время извлечения составляет 10, 9, 12, 10 и 13 минут соответственно.

Проведена оценка сорбционной ёмкости сорбента к ионам металлов в зависимости от  $pH$  раствора ( $pH$  3 - 6). Было установлено, что сорбционная способность модифицированной целлюлозы по отношению к ионам металлов стабильно возрастает от  $pH$  3 до 6. Максимум сорбционной способности достигается при  $pH = 6$ . Степень извлечения ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  соответственно составляет: 210, 191, 182, 202 и 173 мг/г сорбента. Адсорбционная способность целлюлозы, модифицированной

метилакрилатом, к ионам металлов изменяется в последовательности:  
 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Исследована [22] сорбционная способность целлюлозы по отношению к ионам меди (II) в водных растворах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах и постоянном pH раствора.

Для получения кинетической кривой сорбции в серию колб помещали 0,25 г целлюлозы, приливали 25 мл раствора  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией 0,5 и 1,0 мг/л. Затем pH раствора доводили до 5 подкислением серной кислотой (для избегания процесса гидролиза ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ). Перемешивание велось на шейкере со скоростью 120 оборотов в минуту. После этого растворы фильтровали, фильтраты анализировали спектрофотометрическим методом на содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

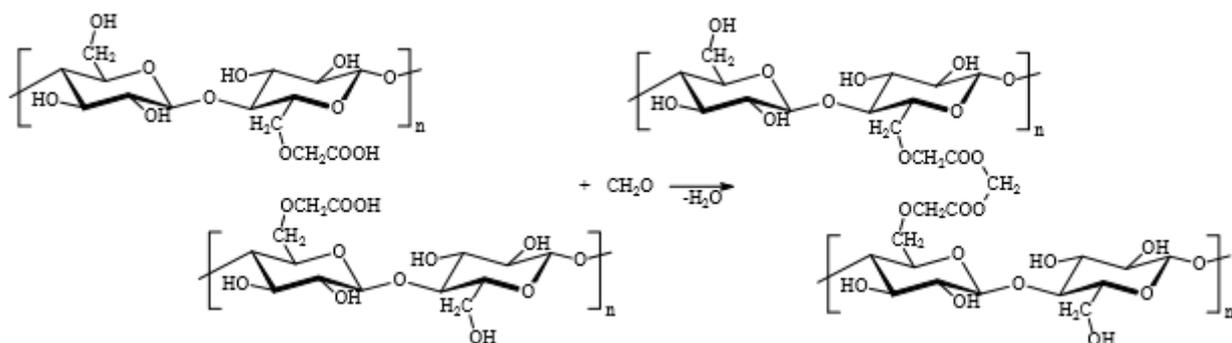
Было установлено, что адсорбция ионов меди (II) на целлюлозе повышается при увеличении времени сорбции от 2 до 10 минут, после чего выравнивается. Максимум адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  наблюдается через 10 минут независимо от концентрации раствора.

При увеличении концентрации ионов меди (II) от 0,5 до 1,0 мг количество ионов меди (II), адсорбированных целлюлозой, увеличивается от 2,44 мг/г (7,68 %) до 3,66 мг/г (5,7 %). Однако степень извлечения уменьшается с увеличением концентрации. Исследования сорбции от различных температур, показало, что максимум адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  достигается при температуре 20 °С.

Для увеличения сорбционных емкостей целлюлозных сорбентов их подвергают модифицированию. Одним из приемов модифицирования является использование сшивающих агентов. Реакциями сшивания (структурирования) называют реакции образования поперечных (мостиковых) химических связей между макромолекулами, приводящие к получению полимеров сетчатого, пространственного строения [4]. При

правильном подборе объекта сшивания, сшивающего реагента и условий реакции сшивания можно получать новые сорбционные селективные материалы на основе целлюлозы и ее производных [23].

Авторами [24] изучено химическое сшивание карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с формальдегидом. КМЦ обрабатывали водой, а затем прибавляли раствор катализатора и сшивающего реагента. Известно, что КМЦ в  $H^+$  - форме не растворяется в воде, но набухает в ней. Реакцию проводили при различных соотношениях КМЦ в  $H^+$  - форме/катализатор, КМЦ в  $H^+$  - форме /сшивающий реагент, при разных температуре и концентрации сшивающего реагента. В присутствии кислых катализаторов протекают две параллельные реакции: монофункциональное присоединение сшивающего реагента к КМЦ и поперечное сшивание КМЦ сшивающим реагентом:



Авторами установлено, что химическое сшивание КМЦ протекает не только по гидроксильным группам, но и по карбоксильным группам. Скорость реакции при продолжительности ее до 3 ч изменяется незначительно, далее она заметно уменьшается. Это обусловлено уменьшением эффективной концентрации сшивающего реагента. С увеличением количества сшивающего агента увеличивается содержание как связанного, так и поперечно-связанного формальдегида. Химическое сшивание КМЦ принципиально меняет картину взаимодействия ее с водой.

При взаимодействии с водой сшитой КМЦ стремление макромолекул расположиться на максимальном расстоянии друг от друга ограничено поперечными связями, поэтому КМЦ представляет собой набухшую частицу.

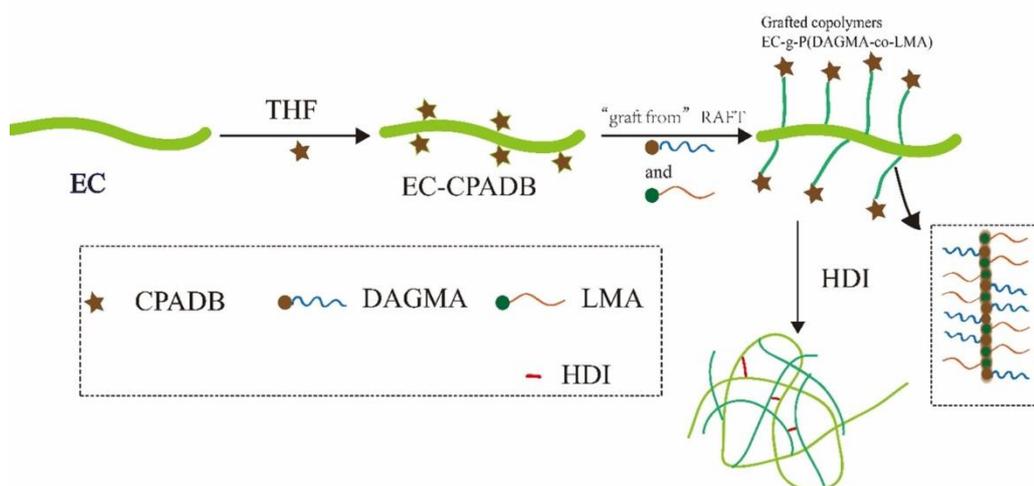
В работе [25] изучена сравнительная сорбционная способность целлюлозы, выделенной из хвойных пород деревьев, и этой же целлюлозы, сшитой формальдегидом и диметилолмочевиной по отношению к ионам железа (III). Начальная концентрация водного раствора иона  $Fe^{3+}$  составляла 6 мг/мл. Эта концентрация имитировала содержание железа (III) в сточных водах предприятий. Исследование проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, при постоянном перемешивании. Остаточную концентрацию ионов  $Fe^{3+}$  определяли спектрофотометрическим методом.

Адсорбционное равновесие устанавливалось в течение 2 часов у обычной целлюлозы, в течение 30 минут у целлюлозы, сшитой диметилолмочевиной, и в течение 15 минут у целлюлозы, сшитой формальдегидом. Максимальное значение сорбционной емкости было получено для всех трех образцов сорбентов в нейтральной среде при  $pH = 6$ , и составляло 7,5 мг/г сорбента для обычной целлюлозы; 12,3 мг/г сорбента для целлюлозы, сшитой диметилолмочевиной; 18 мг/г сорбента для целлюлозы, сшитой формальдегидом, что соответствовало 34% степени извлечения для обычной целлюлозы, 62% для целлюлозы, сшитой диметилолмочевиной и 81% для целлюлозы, сшитой формальдегидом степени извлечения ионов железа (III) из раствора. Полученные кривые Ленгмюра имели выпуклую форму, характеризующую мономолекулярную адсорбцию, то есть покрытие сорбента мономолекулярным слоем сорбируемых ионов из раствора.

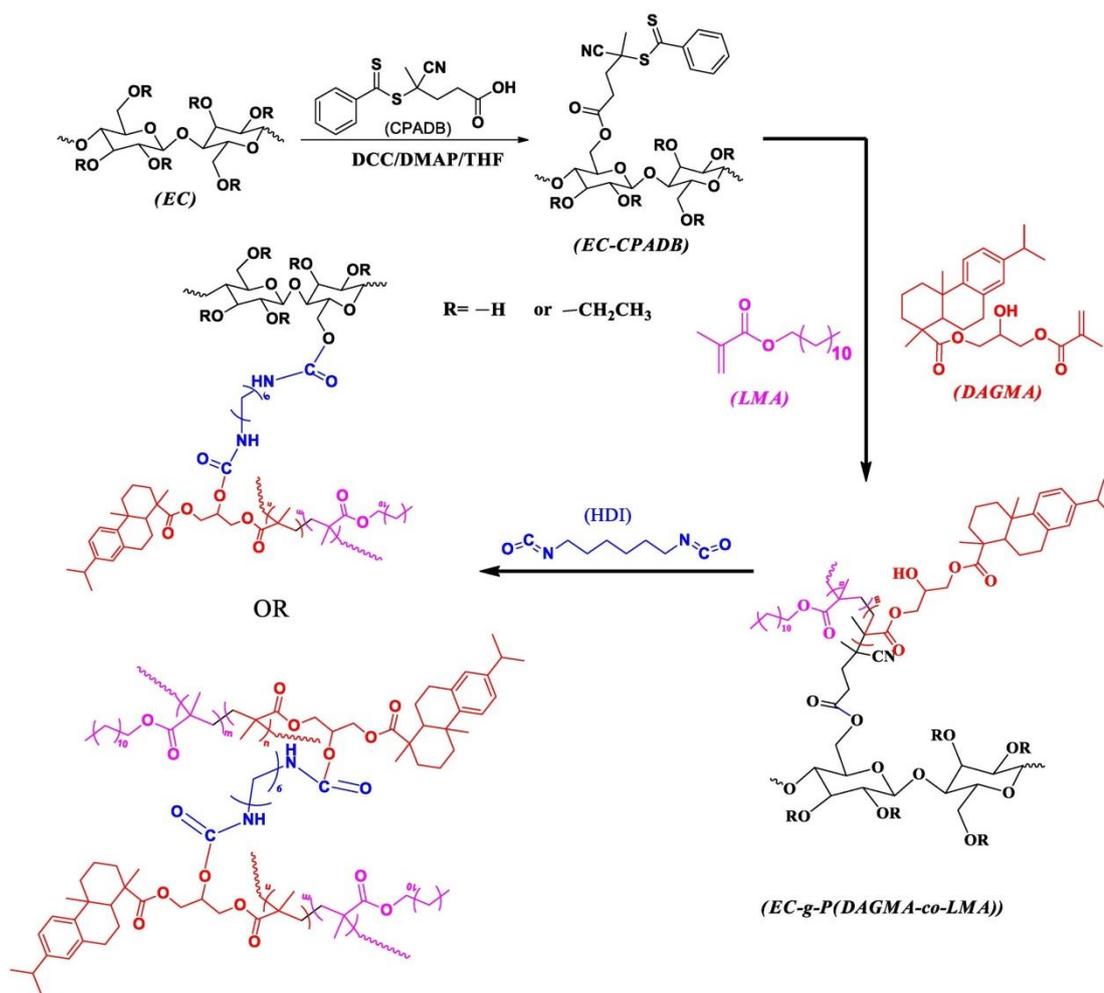
Проведенные исследования показали, что при обработке целлюлозных сорбентов продуктами сшивания сорбционная способность увеличивается на 28% в случае сшивания диметилолмочевиной, на 47% в случае сшивания формальдегидом. Поэтому по сравнению с диметилолмочевиной

формальдегид является лучшим сшивающим агентом, увеличивающим сорбционную способность целлюлозы.

В работе [26] сообщается о получении привитых сополимеров из канифоли, жирных кислот и этилцеллюлозы (ЕС), которые затем были «сшиты» гексаметилендиизоцианатом (HDI).



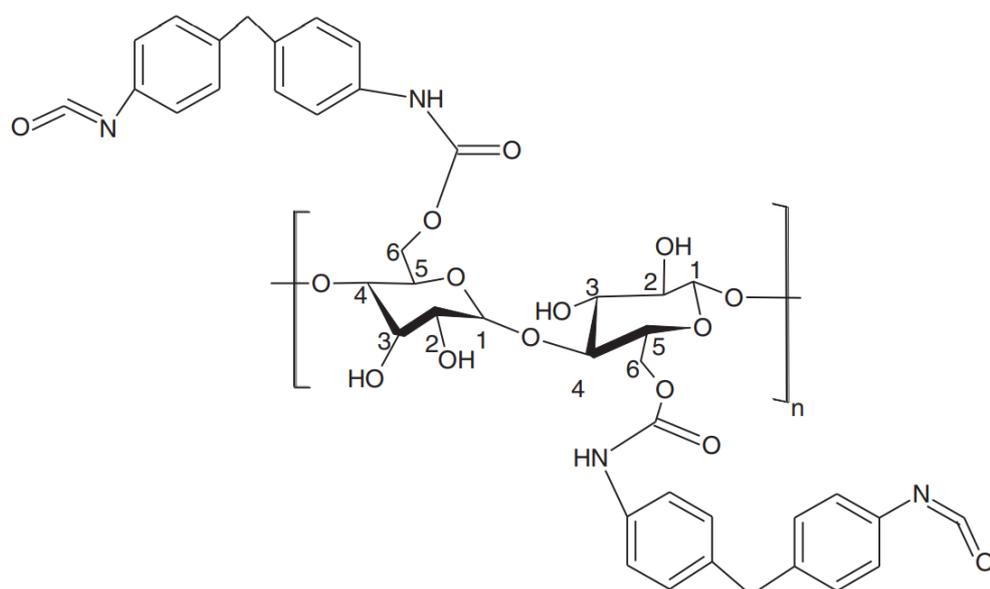
Реакционноспособное промежуточное соединение целлюлозы, имеющее свободные изоцианатные группы (изоцианатцеллюлоза), получали обработкой целлюлозы 2,4-толилендиизоцианатом (2,4-TDI) [27]. Реакция изоцианатной целлюлозы с аминокислотами в органических растворителях приводит к производным целлюлозы, содержащим аминокислотные остатки. Количество аминокислот, связанных с изоцианатной целлюлозой через мочевиновую связь, составляло 0,360 ~ 0,747 ммоль/г. Исследована сорбция и десорбция ионов металлов системами на основе полученных производных целлюлозы. Производные целлюлозы могут адсорбировать различные ионы металлов из водного раствора. Исследовалась сорбция меди (II), железа (III), цинка (II), кадмия (II), хрома (III) и ртути (II). Показано, что производное целлюлозы, содержащее цистеин, было особенно эффективно для сорбции иона ртути (II) с коэффициентом распределения,  $[K_d] = 1,63 \times 10^3$ . Для десорбции ионов меди (II), цинка (II) и кадмия (II) использовали обработку сорбента 2н HCl, а для железа (III) – 4н HCl.



В работе [28] для адсорбции органических красителей были использованы синтетические пенополиуретаны, полученные из целлюлозосодержащих отходов деревообрабатывающей промышленности.

Были исследованы различные по составу сорбенты: полиуретановая пена без целлюлозы, с немодифицированной целлюлозой, с химически модифицированной целлюлозой с помощью 4,4'-дифенилметандиизоцианата (MDI) при мольных соотношениях 1 OH : 1 NCO (целлюлоза 1 : 1) и 3 OH : 1 NCO (целлюлоза 3 : 1). Эффективность сорбционных свойств проверялась на примере следующих красителей: метиленовый синий, Procion Yellow HE-4R и Procion Red HE-7B. Сорбенты были охарактеризованы с помощью ИК-фурье спектроскопии (FTIR) и ядерного магнитного резонанса <sup>13</sup>C (ЯМР <sup>13</sup>C). Термические, морфологические и химические свойства пенополиуретанов и

химически модифицированной целлюлозы были выполнены с помощью термогравиметрического анализа (TGA) и сканирующей электронной микроскопией (SEM). Кинетические исследования адсорбции показали, что удаление красителей достигает своей наивысшей эффективности примерно через 420 мин для метиленового синего при pH 7 и 240 мин для Procion Yellow HE-4R и Procion Red HE-7B при pH 5. В соответствии с полученными результатами удалось достичь эффективного удаления красителя примерно на 70%.

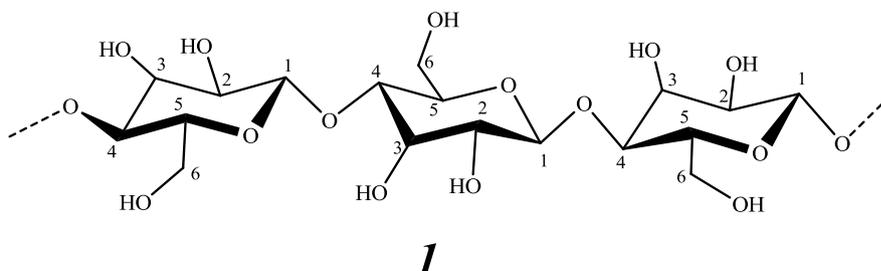


## 2 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Объекты исследования. Модификация целлюлозы

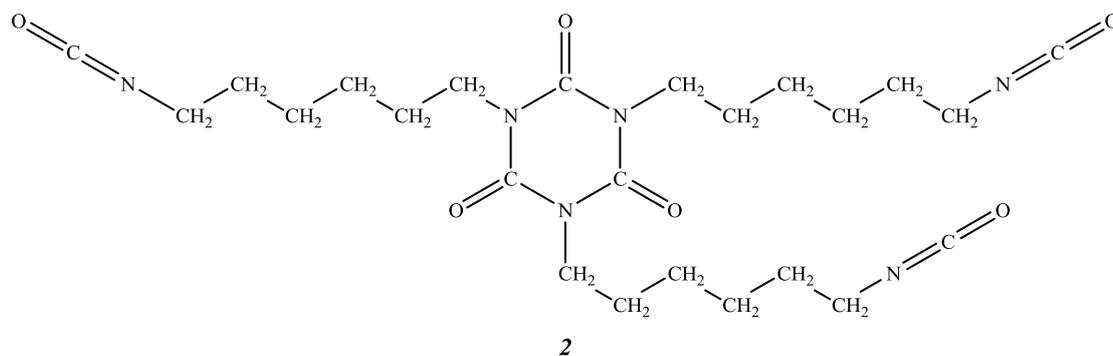
#### 2.1.1 Исходные вещества и материалы

В качестве исходных веществ были использованы: специальным образом обработанная бумажная целлюлоза (1). Выбор бумажной целлюлозы обусловлен её доступностью и развитой волокнистой структурой.

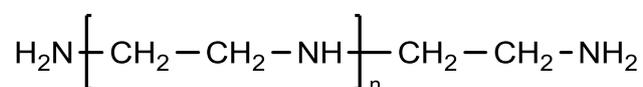


Также в качестве сырья использовали макулатуру двух марок: МС-8В/2 и МС-13В по классификации ГОСТ 10700-97, которые представляли собой отходы газетной бумаги с преимущественно черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона.

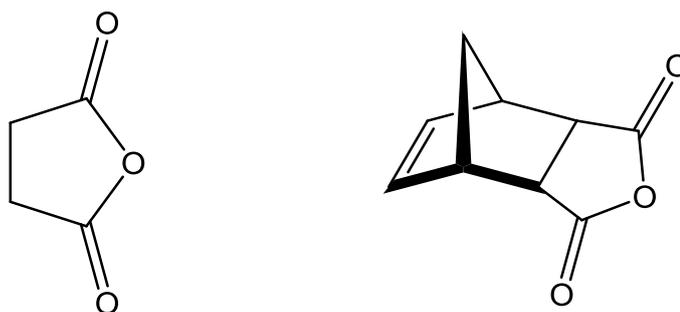
В качестве сшивающего реагента был использован тример гексаметилендиизоциана (2). Данный реагент интересен тем, что является блочным изоцианатом и содержит три изоцианатные группы. Соединение (2) является коммерчески доступным продуктом (Desmodur N 3390) и представляет собой маловязкую бесцветную жидкость плотностью 0,9-1,1 г/мл с массовым содержанием изоцианатных групп 21,6 %.



Для введения дополнительных функциональных групп, а именно амино- групп, нами был использован полиэтиленполиамин.



Кроме того, мы изучили модификацию целлюлозы с помощью некоторых ангидридов. В качестве ангидридов были взяты янтарный (2,5-диоксотетрагидрофуран) и надиковый (ангидрид 5-норборнен-эндо-2,3-дикарбоновой кислоты) ангидриды.

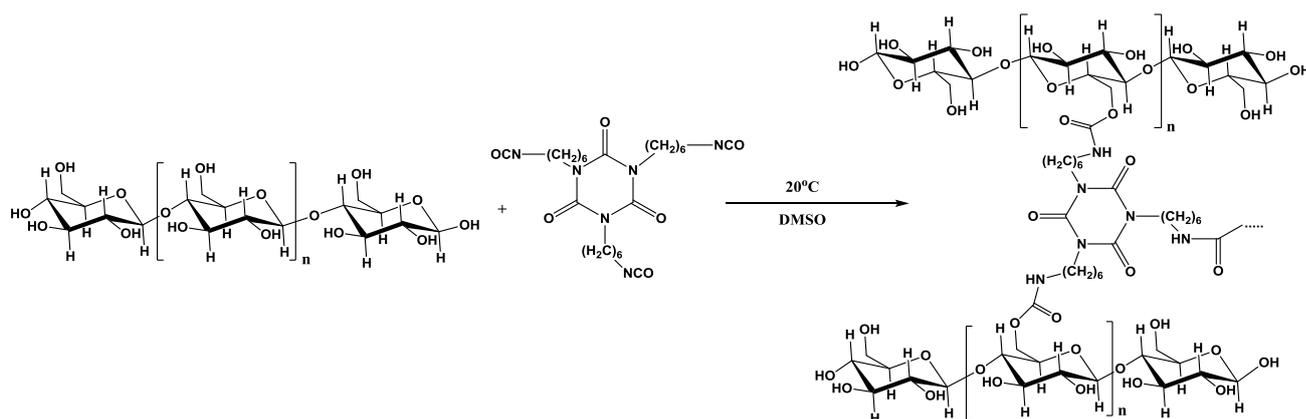


Данные ангидриды интересны тем, что при их взаимодействии с гидроксилами ангидроглюкозного звена могут быть получены производные целлюлозы, содержащие карбоксильные группы.

## 2.1.2 Изоцианатная модификация целлюлозы

В своей работе мы обратились к исследованию возможности получения на основе целлюлозы сорбционного материала, содержащего уретановые связи. Для этих целей целлюлозу обрабатывали изоцианатом (2). Благодаря высокой реакционной способности NCO-групп изоцианаты уже при комнатной температуре вступают во взаимодействие со спиртовыми гидроксильными группами целлюлозы.

На приведенной ниже схеме представлен процесс модификации целлюлозы:



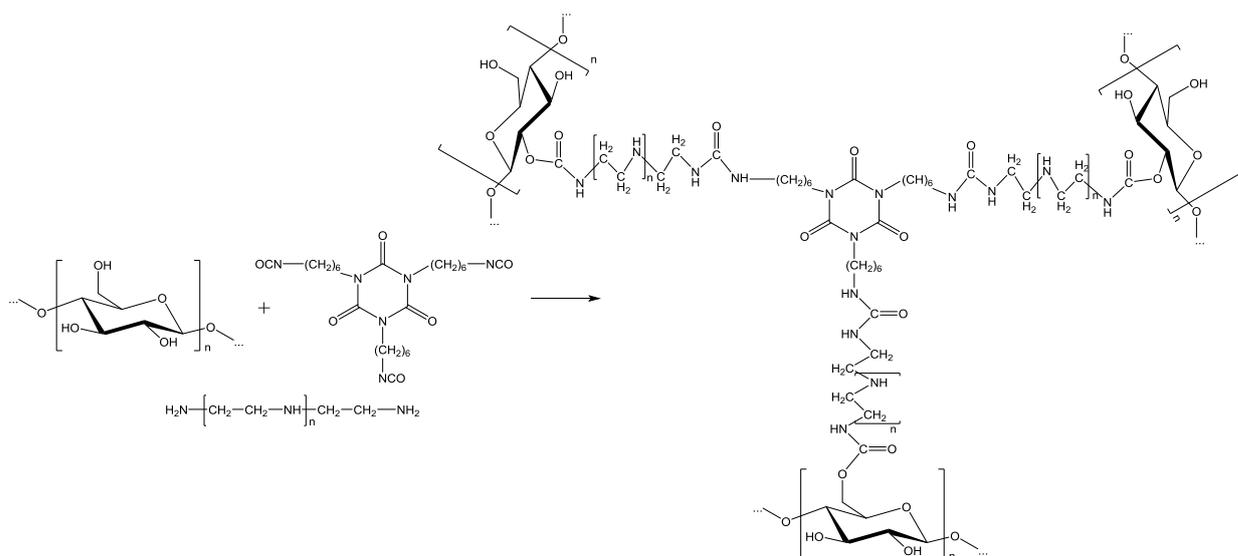
Процедура модификации целлюлозы достаточно проста: реакция протекает при комнатной температуре в среде ДМСО или ДМФА. Массовые соотношения целлюлозы и изоцианата варьировали. Были получены три образца сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : изоцианат – 5 : 1; 3 : 1; 2 : 1.

Строение продуктов реакции, а именно образование сшивающих уретановых звеньев между целлюлозными цепочками, однозначно подтверждается спектральными методами. Так в ИК спектрах, в отличие от спектра исходной целлюлозы, присутствуют полосы поглощения:  $1690\text{ см}^{-1}$  и

1555  $\text{cm}^{-1}$  (C=O амида), 1460  $\text{cm}^{-1}$  (C–N амида), 765  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), также меняется вид полосы валентных колебаний C–H связей.

В твердотельных спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  модифицированных образцов целлюлозы можно выделить следующие спектральные области: 158-165 м.д. – углеродные атомы группы C=O уретановой группы, 147-152 м.д. – углеродные атомы группы C=O изоциануратного фрагмента, 60-108 м.д. – атомы углерода глюкопиранозного кольца и гидроксиметиленовой группы, 40-47 м.д. – атомы углерода метиленовых группы изоциануратного кольца и 24-32 м.д. – атомы углерода гексаметиленового фрагмента.

Кроме того, для химической модификации использовали комбинацию изоцианата с полиэтиленполиамином:



Все реакции по модификации целлюлозы проводили при комнатной температуре в предварительно осушенном N,N-диметилформамиде в течение 3 суток. Продукты реакций выделяли разбавлением реакционной смеси дистиллированной водой и последующем фильтрованием. Массовые соотношения целлюлозы, изоцианата и полиамина варьировали. Были получены три образца сорбционного материала с использованием следующих массовых соотношений целлюлоза : изоцианат : полиамин – 5 : 1 : 0,1; 3 : 1 : 0,2; 2 : 1 : 0,5.

Строение продуктов реакции, а именно образование сшивающих уретановых звеньев между целлюлозными цепочками и мочевиных звеньев между полиамином и изоцианатом, однозначно подтверждается спектральными методами. Так в ИК спектрах, в отличие от спектра исходной целлюлозы, присутствуют полосы поглощения:  $1690-1695\text{ см}^{-1}$  и  $1555\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  амида),  $1460\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{N}$  амида),  $765\text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), также меняется вид полосы валентных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  связей. В твердотельных спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  модифицированных образцов целлюлозы можно выделить следующие спектральные области: 158-165 м.д. – углеродные атомы группы  $\text{C}=\text{O}$  уретановой и мочевиной групп, 147-152 м.д. – углеродные атомы группы  $\text{C}=\text{O}$  изоциануратного фрагмента, 60-108 м.д. – атомы углерода глюкопиранозного кольца и гидроксиметиленовой группы, 40-47 м.д. – атомы углерода метиленовых группы изоциануратного кольца и 24-32 м.д. – атомы углерода гексаметиленового и этиленового фрагментов.

### 2.1.3 Окисление целлюлозы

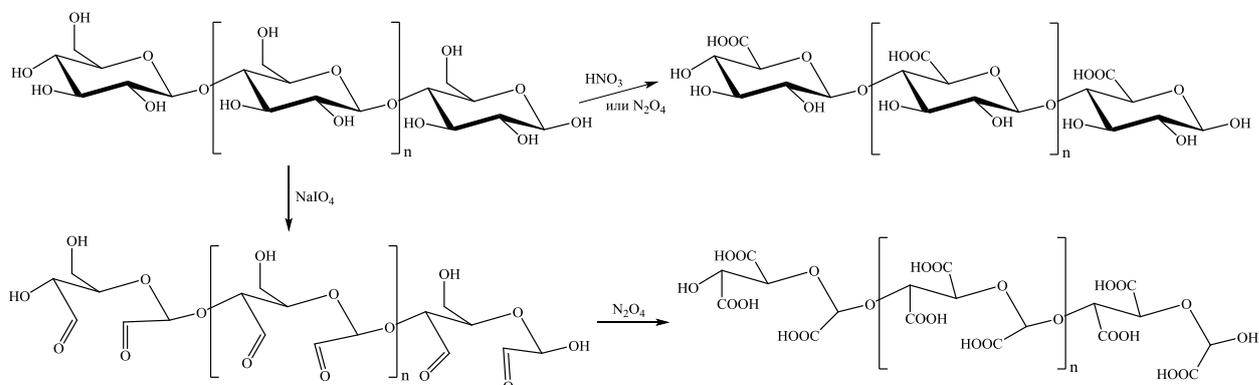
Окисление целлюлозы является эффективным способом введения карбоксильных групп в её состав. Например, возможно окисление фрагмента  $\text{CH}_2\text{OH}$  до  $\text{COOH}$ -группы, при этом образуется гиалуроновая кислота, однако гиалуроновую кислоту нельзя использовать в качестве сорбента в виду её хорошей растворимости в воде. Цель нашего исследования заключалась в частичном окислении целлюлозы.

Химическое модифицирование осуществляли окислением целлюлозы в различных условиях. Первый способ заключался в окислении целлюлозы с помощью разбавленного раствора азотной кислоты, второй способ – окисление целлюлозы в растворе  $\text{N}_2\text{O}_4$  в сухом хлористом метиле, третий

способ – окисление 3% раствором периодата натрия (1 стадия), затем окисление по второму способу (2 стадия).

Строение продуктов реакции, а именно образование карбоксильных групп однозначно подтверждается спектральными методами. Так в ИК спектрах, в отличие от спектра исходной целлюлозы, присутствуют полосы поглощения:  $1690-1700\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $3550-3500\text{ см}^{-1}$  ( $\text{O}-\text{H}$ ),  $765\text{ см}^{-1}$ .

Высокая сорбционная емкость образцов целлюлозы, подвергнутых окислению, объясняется образованием значительного числа карбоксильных групп. Процесс окисления целлюлозы в упрощенном виде:

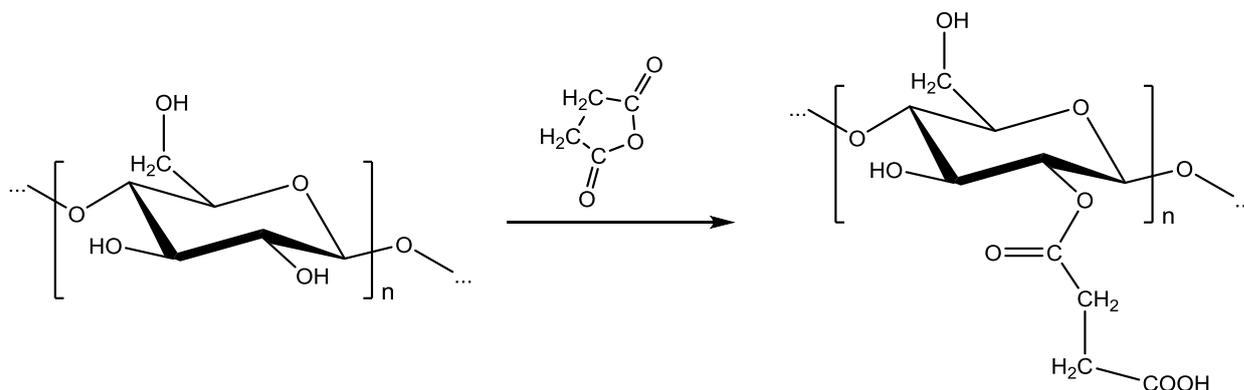


Мы предполагаем, что в условиях эксперимента окисляются не все группы  $\text{CH}_2\text{OH}$  и не каждый глюкопиранозный цикл подвергается периодатному расщеплению, но даже частичное окисление приводит к значительному эффекту.

#### 2.1.4 Модификация целлюлозы ангидридами

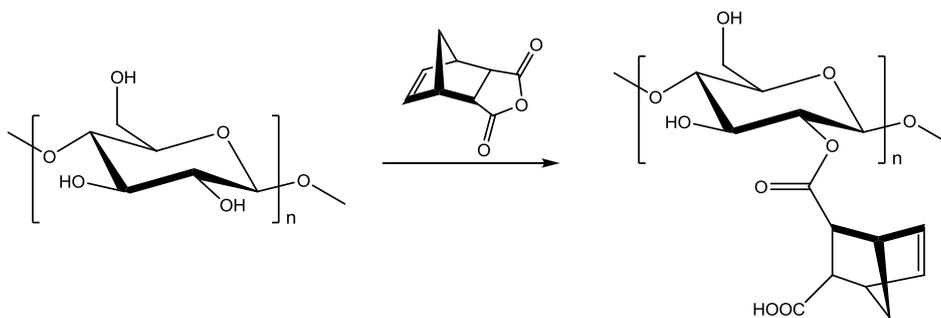
В дальнейшем мы обратились к получению сорбента путём модификации целлюлозы ангидридами двухосновных карбоновых кислот. Как было уже отмечено ранее, в качестве ангидридов нами были выбраны янтарный ангидрид и надиковый ангидрид.

Реакция целлюлозы с янтарным ангидридом представлена ниже:



Модификацию целлюлозы проводили янтарным ангидридом в среде диметилформаида в присутствии триэтилбензиламмоний хлорида при перемешивании и нагревании до 100°C в течение 3 суток. Продукт реакции выделяли фильтрованием после разбавления реакционной смеси дистиллированной водой. Строение полученного производного целлюлозы было охарактеризовано ИК- и CP-MAS  $^{13}\text{C}$  спектрами.

Модификацию целлюлозы надиковым ангидридом проводили следующим образом: в среде диметилформаида с добавлением 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида в соотношении 2 : 1 при 70-80 °C, используя по отношению к OH-группам целлюлозы 3-кратное количество надикового ангидрида. Этерификация OH-групп в ангидроглюкозном звене может проходить по положениям 2, 3 и 6, на приведённой ниже схеме представлено замещение гидроксила у атома C-2. Полученное производное целлюлозы было охарактеризовано ИК- и CP-MAS  $^{13}\text{C}$  спектрами. Так в ИК-спектре имеются полосы поглощения 1785  $\text{cm}^{-1}$ .



Спектры ИК- и CP-MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР приведены в приложении.

## 2.2 Исследование сорбционных свойств

Изучение кинетики процесса сорбции дает возможность определить такие параметры сорбционного материала, как скорость достижения сорбционного равновесия, сорбционная емкость и механизм взаимодействия ионов с сорбентом.

Изучение процесса сорбции ионов меди (II), цинка (II) и кадмия (II) осуществляли в статических условиях из водных растворов сульфата меди (II), сульфата цинка (II) и хлорида кадмия (II) соответственно при перемешивании при комнатной температуре. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в колбу помещали навеску ( $m$ ) сорбента, заливали их водным раствором соответствующей соли с начальной концентрацией ( $C_0$ ) в диапазоне от  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л до  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Данные концентрации как правило характерны для сточных вод предприятий. Через определенные промежутки времени производили отбор пробы и определяли в нем текущую концентрацию ионов металла ( $C_t$ ) фотоэлектроколориметрическим методом на спектрофотометрах SHIMADZU UV-1800 и КФК-3КМ. Концентрацию  $\text{Cu}^{2+}$  – по окраске аммиачного комплекса;  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  определяли по окраске их комплексов с дитизоном в  $\text{CCl}_4$ . Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Предварительно были построены градуировочные графики зависимости концентрации ионов изучаемых металлов от оптической плотности растворов. Для построения градуировочных графиков брали по шесть стандартных растворов различной концентрации катиона металла в диапазоне от 10,0 до 35,0 мг на 100 мл воды.

Сорбционную емкость ( $A_{\tau}$ ) сорбентов в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле 1:

$$A_{\tau} = \frac{(C_0 - C_{\tau})}{m} \cdot V \text{ (формула 1),}$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ионов,  $C_{\tau}$  – концентрация ионов в определённый момент времени,  $m$  – масса навески сорбента.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе ( $C_p$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбентов ( $A_p$ ) по формуле 2:

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V \text{ (формула 2),}$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ионов,  $C_p$  – равновесная концентрация в определённый момент времени,  $m$  – масса навески сорбента.

Степень извлечения ( $\alpha$ ) определяли по формуле 3:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\% \text{ (формула 3),}$$

где  $C_0$  – начальная концентрация ионов,  $C_p$  – равновесная концентрация в определённый момент времени,  $m$  – масса навески сорбента.

Все измерения проводили по 3 раза, затем определяли остаточную концентрацию ионов металлов 3 раза и находили среднее арифметическое значение по формуле 4:

$$C_{cp} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3} \text{ (формула 4),}$$

где  $C_{1-3}$  измеренные значения концентрации соответствующего ионов металла, мг/л.

Перечень образцов сорбентов, испытанных на эффективность сорбции ионов меди (II), цинка (II) и кадмия (II), представлен в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1 – Перечень образцов сорбентов

<b>№ образца</b>	<b>Состав сорбента</b>	<b>Соотношение целлюлоза : реагент</b>
1	Бумажная целлюлоза (БЦ)	Немодифицированная
2	БЦ + изоцианат	5 : 1
3	БЦ + изоцианат	3 : 1
4	БЦ + изоцианат	2 : 1
5	БЦ + изоцианат + ПЭПА	5 : 1 : 0,1
6	БЦ + изоцианат + ПЭПА	3 : 1 : 0,2
7	БЦ + изоцианат + ПЭПА	2 : 1 : 0,5
8	БЦ + HNO <sub>3</sub>	
9	БЦ + N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
10	БЦ + NaIO <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
11	БЦ + ЯА	1 : 3
12	БЦ + НА	1 : 3

На рисунках 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 представлены кинетические кривые сорбции ионов меди (II), цинка (II) и кадмия (II) соответственно, для немодифицированной целлюлозы и модифицированных образцов.

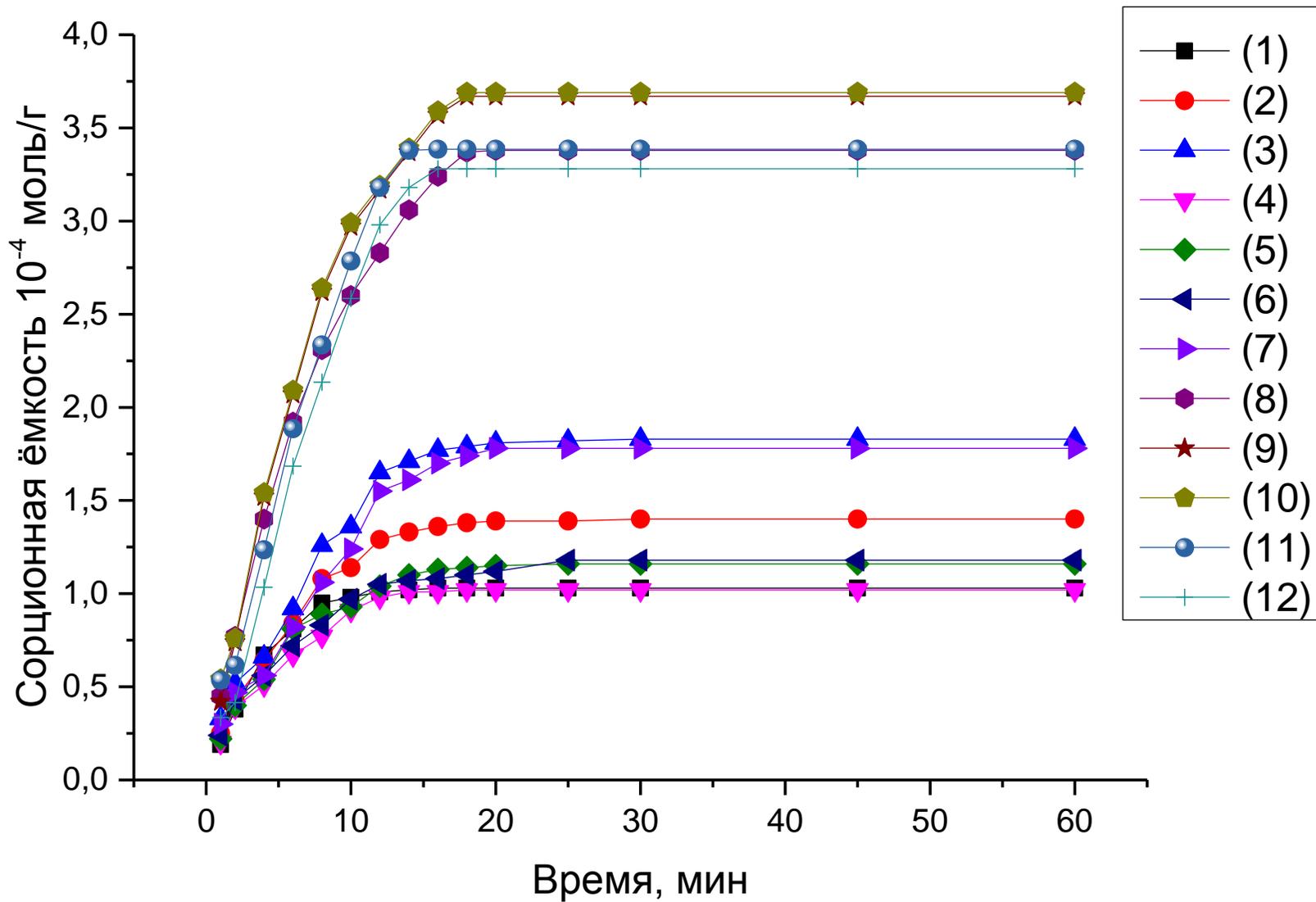


Рисунок 2.2.1 Кинетика сорбции ионов меди (II) сорбентами (1-12).

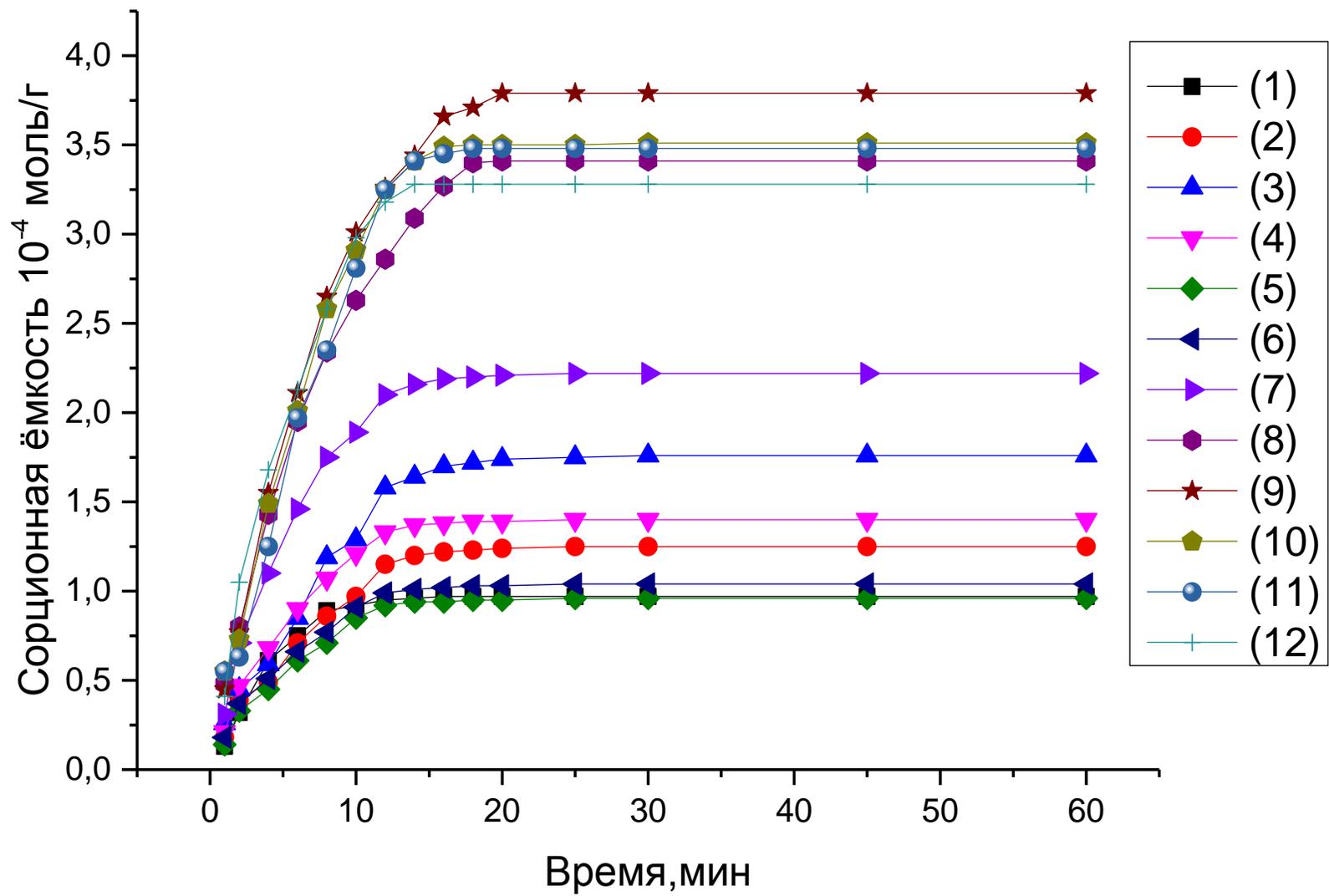


Рисунок 2.2.2 Кинетика сорбции ионов цинка (II) сорбентами (1-12).

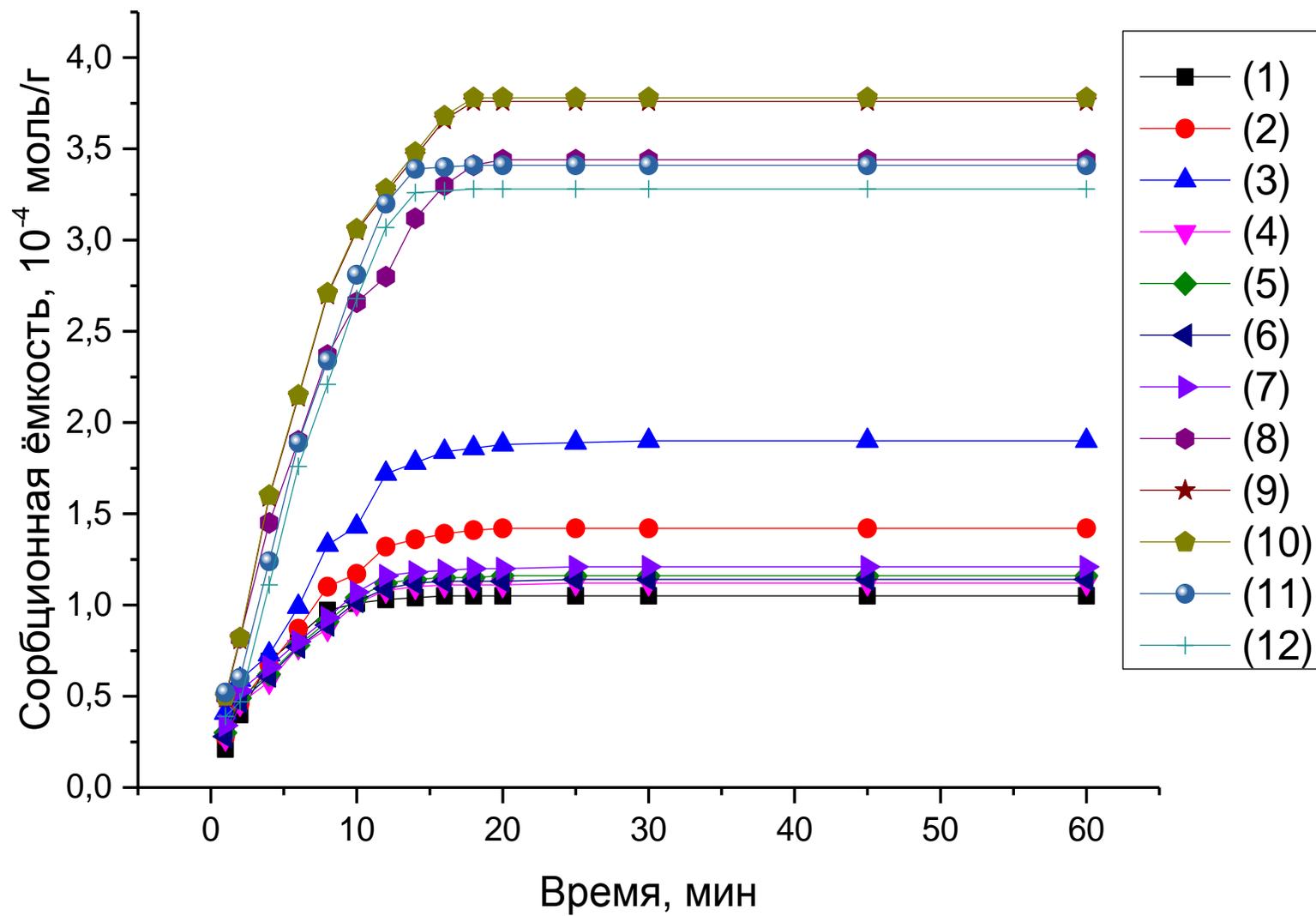


Рисунок 2.2.3 Кинетика сорбции ионов кадмия (II) сорбентами (1-12).

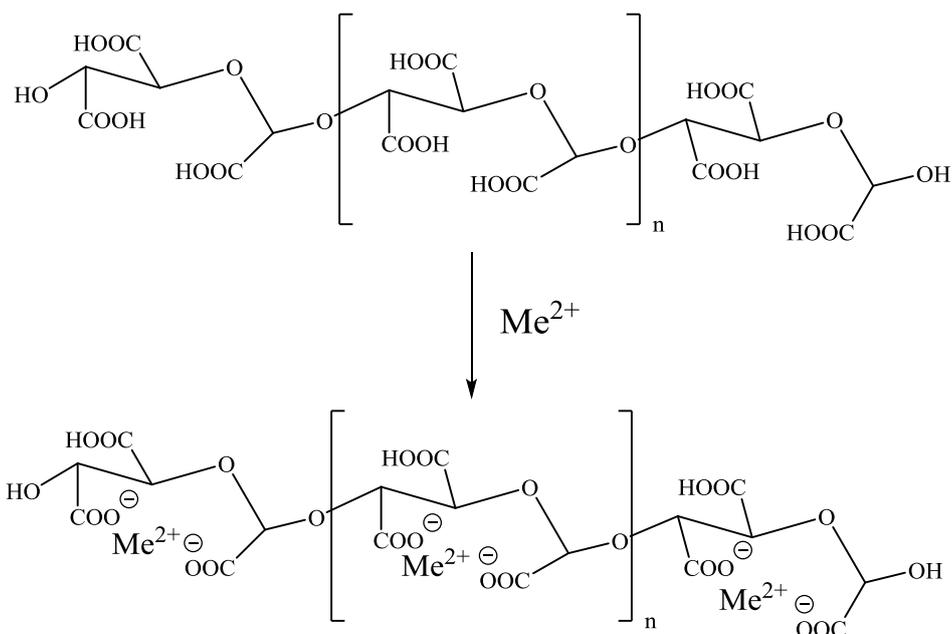
Анализ экспериментальных данных показывает, что наилучшей сорбционной способностью обладает образцы № 8-12, имеющие в своем составе карбоксильные группы. Следует сказать, что сорбция на данных сорбентах по-видимому протекает как хемосорбция, обусловленная взаимодействием ионов металлов с карбоксильными группами. Как видно из рисунка, равновесие в распределении ионов металлов между раствором и сорбентом устанавливается очень быстро, примерно через 20 мин после начала сорбции.

В таблице 2.2.2 представлены сорбционные характеристики исследованных сорбентов.

Таблица 2.2.2 – Сорбционные характеристики сорбентов

Сорбент №	Время достижения сорбционного равновесия, мин	Cu <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>	
		$\alpha$ , %	A <sub>p</sub> , 10 <sup>-4</sup> моль/г	$\alpha$ , %	A <sub>p</sub> , 10 <sup>-4</sup> моль/г	$\alpha$ , %	A <sub>p</sub> , 10 <sup>-4</sup> моль/г
1	16	25	0,97	26	1,02	26	1,05
2	18	31	1,25	34	1,40	35	1,42
3	16	44	1,76	45	1,83	47	1,9
4	17	24	0,96	25	1,03	28	1,12
5	18	55	2,22	54	2,16	57	2,26
6	18	26	1,05	27	1,1	30	1,21
7	16	95	2,05	47	2,1	60	2,21
8	18	85	3,4	84	3,36	86	3,44
9	18	92	3,7	91	3,66	94	3,76
10	16	87	3,76	94	3,77	96	3,86
11	16	85	3,4	84	3,35	85	3,42
12	16	91	2,25	90	2,23	92	2,38

Увеличение сорбционной способности модифицированных сорбентов (№ 8-11) по сравнению с образцами (№ 1-7) можно объяснить тем, что присутствующие в них карбоксильные группы участвуют во взаимодействии с ионами металлов.



Таким образом, наиболее эффективным сорбентом оказался образец № 10, имеющий по-видимому максимальное количество карбоксильных групп.

### 2.2.1 Построение градуировочного графика для определения $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cd^{2+}$

Для построения градуировочного графика для определения меди (II) были приготовлены шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мг меди в 100,0 мл, с использованием стандартного образца раствора иона меди (II) ГСО 7255-96. Для построения градуировочного графика была определена оптической плотности данных стандартных растворов. Измерение оптической плотности проводили при длине волны максимума поглощения тетрааммиаката меди  $\lambda=610,0$  нм относительно холостого раствора. Каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [29].

Для построения градуировочного графика для определения цинка (II) были приготовлены шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 15,0;

20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мг цинка в 100,0 мл, с использованием стандартного образца раствора иона цинка (II) ГСО ГСО 7256-96. Для построения градуировочного графика была определена оптической плотности данных стандартных растворов. Измерение оптической плотности проводили при длине волны максимума поглощения комплекса цинка с дитизоном в  $\text{CCl}_4$   $\lambda=535,0$  нм относительно холостого раствора. Каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [30].

Для построения градуировочного графика для определения кадмия (II) были приготовлены шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мг кадмия в 100,0 мл, с использованием стандартного образца раствора иона кадмия (II) ГСО 6690-93. Для построения градуировочного графика была определена оптической плотности данных стандартных растворов. Измерение оптической плотности проводили при длине волны максимума поглощения комплекса кадмия с дитизоном в  $\text{CCl}_4$   $\lambda=515,0$  нм относительно холостого раствора. Каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [31].

### 3 Экспериментальная часть

Твердотельные спектры ЯМР записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TPPM). При регистрации спектров  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла  $90^\circ$  составила 6 мс, а для  $180^\circ$  – 12 мс, общее количество сканов 256. Спектры ЯМР обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01 [32].

Спектры ИК записаны ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-02 в таблетках KBr. Обработка ИК спектров осуществлялась с помощью программного комплекса Спектралюм [33] и SpectraGryphv. 1.1.1 [34].

Спектрофотометрические измерения были выполнены на УФ спектрофотометре Shimadzu UV-1800.

Растворители, используемые в реакциях, очищали по описаниям, представленным в руководстве [35].

### **3.1 Обработка целлюлозы**

Измельченные образцы макулатуры (~5×5 мм) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 30 мин проводили разволокнение массы при комнатной температуре с помощью гидроразбивателя турбулентного типа. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке 5% водным раствором NaOH при постоянном перемешивании при 80-90 °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили 3% раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при интенсивном перемешивании в течение 20 мин при 25 °С. После окончания отбеливания образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления перекиси водорода и сушили на воздухе.

### **3.2 Модификация целлюлозы**

#### **3.2.1 Изоцианатная модификация целлюлозы**

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали целлюлозу, тримера гексаметилендиизоцианата и 50 мл диметилсульфоксида. Использовали различные соотношения реагентов: вариант 1 – 2 г целлюлозы и 0,5 г изоцианата; вариант 2 - 2 г целлюлозы и 0,7 г изоцианата; вариант 3 - 2 г целлюлозы и 1 г изоцианата.

Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 суток. Затем добавляли 200 мл дистиллированной воды и отфильтровывали твердый продукт, который многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

### **3.2.2 Изоцианатная модификация целлюлозы с использованием полиэтиленполиамиона**

Для химической модификации использовали тример гексаметилендиизоцианата (Desmodur N 3390) и полиэтиленполиамин технический (ПЭПА).

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали целлюлозу, тримера гексаметилендиизоцианата, полиэтиленполиамин и 50 мл предварительно осушенном N,N-диметилфоамиде. Использовали различные соотношения реагентов: вариант 1 – 2 г целлюлозы, 0,5 г изоцианата и 0,08 г ПЭПА; вариант 2 – 2 г целлюлозы, 0,7 г изоцианата и 0,15 г ПЭПА; вариант 3 – 2 г целлюлозы, 1 г изоцианата и 0,5 г ПЭПА.

Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 суток. Затем добавляли 200 мл дистиллированной воды и отфильтровывали твердый продукт, который многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

### **3.2.3 Окисление целлюлозы азотной кислотой**

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 3 г целлюлозы и 200 мл 20 % раствора азотной кислоты, реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 2 суток, затем продукт отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции.

### **3.2.4 Окисление целлюлозы тетраоксидом азота**

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и подводной газотводной трубкой, помещали 3 г целлюлозы и 100 мл сухого хлористого метилена. Тетраоксид азота получали в результате термического разложения 20 г нитрата свинца. Тетраоксид азота пропускали в реакционную колбу при охлаждении до  $-15-5$  °С. Затем колбу герметично закрывали пробкой и перемешивали при комнатной температуре 3 суток. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

### **3.2.5 Окисление целлюлозы периодатом натрия**

В склянку из темного стекла вместимостью 0,5 л с притертой пробкой помещали 2,5 г обработанной бумажной целлюлозы и заливали ее 250 мл водного 0,1 н раствора  $\text{NaIO}_4$  ( $\text{pH} \approx 4$ ). Навеску целлюлозы в растворе окислителя тщательно взбалтывали и помещали в темное место, 1-2 раза в сутки взбалтывали ее содержимое. По окончании реакции периодатного окисления, нерастворимую фракцию диальдегидцеллюлозы отфильтровывали от раствора продуктов реакции и последовательно промывали 1–1,2 л воды.

### **3.2.6 Окисление диальдегидцеллюлозы тетраоксидом азота**

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и подводной газотводной трубкой, помещали 1 г диальдегидцеллюлозы и

50 мл сухого хлористого метилена. Тетраоксид диазота получали в результате термического разложения 10 г нитрата свинца. Тетраоксид диазота пропускали в реакционную колбу при охлаждении до  $-15-5^{\circ}\text{C}$ . Затем колбу герметично закрывали пробкой и перемешивали при комнатной температуре 3 суток. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

### **3.2.7 Модификация целлюлозы янтарным ангидридом**

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 3 г целлюлозы, 5,7 г янтарного ангидрида, 1 г ТЭБАХ и 50 мл предварительно осушенного диметилформамида.

Реакционную смесь перемешивали при нагревании в диапазоне  $80-90^{\circ}\text{C}$  в течение 3 суток. Затем добавляли 200 мл дистиллированной воды и отфильтровывали твердый продукт, который многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

### **3.2.8 Модификация целлюлозы надиковым ангидридом**

В плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, помещали 3 г целлюлозы, 5,7 г надикового ангидрида, 2,3 г 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и 50 мл предварительно осушенного диметилформамида.

Реакционную смесь перемешивали при нагревании в диапазоне  $70-80^{\circ}\text{C}$  в течение 3 суток. Затем добавляли 200 мл дистиллированной воды и отфильтровывали твердый продукт, который многократно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

### **3.3 Изучение сорбции полученных сорбентов**

#### **3.3.1 Построение градуировочного графика для определения $\text{Cu}^{2+}$**

Готовили шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мг меди в 100,0 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл переносили рабочий раствор ГСО меди, добавляя в каждую колбу 20,0 мл 10%-ного раствора аммиака и доводили объем каждого раствора до 100,0 мл дистиллированной водой.

Давали раствору отстояться 10 минут для образования устойчивого комплекса и приступали к измерению оптической плотности. Для построения градуировочного графика поочередно фотометрировали стандартные растворы при длине волны максимума поглощения тетрааммиаката меди  $\lambda=610,0$  нм относительно холостого раствора, каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов [29].

#### **3.3.2 Построение градуировочного графика для определения $\text{Zn}^{2+}$**

Готовили шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мг цинка в 100,0 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл переносили рабочий раствор ГСО цинка.

Построение градуировочного графика проводили согласно стандартной методике [30] при длине волны максимума поглощения  $\lambda=535,0$  нм относительно холостого раствора, каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов.

### 3.3.3 Построение градуировочного графика для определения $\text{Cd}^+$

Готовили шесть стандартных растворов, содержащих 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 мг кадмия в 100,0 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 100,0 мл переносили рабочий раствор ГСО кадмия.

Построение градуировочного графика проводили согласно стандартной методике [31] при длине волны максимума поглощения  $\lambda=515,0$  нм относительно холостого раствора, каждый образец фотометрируется 3 раза для исключения погрешности и усреднения результатов.

### 3.3.4 Сорбция $\text{Cu}^{2+}$ в растворе соли меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Перед началом измерения остаточной концентрации ионов меди (II) готовили растворы необходимой концентрации: раствор меди с концентрацией 0,2 мг/мл, для этого взвешивали на аналитических весах 253 мг  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , переносили в колбу на 500 мл и растворяли в 500 мл дистиллированной воды, а также раствор 10 % раствора аммиака, разбавляя 100 мл 25 % раствора аммиака, 150 мл дистиллированной воды в мерной колбе объемом 250 мл. После чего в хорошо размешанный раствор соли меди переносили 2,5 г сорбента, отбирали аликвоту 10 мл, перенося в мерную колбу объемом 100 мл, и добавляя 20 мл 10 % раствора аммиака, затем мерили концентрацию и оптическую плотность. Измерения проводили через 1 мин после добавления сорбента, через каждые 2 минуты после первого измерения и до 20 мин включительно, после 20 мин через каждые 5 мин до 30 мин и через 45 и 60 мин после добавления сорбента, перед каждым измерением раствор состоящий из соли меди (II) и аммиака оставляли на

10 мин до стабильной синей окраски, что обозначало устойчивость образующегося комплекса. Каждую подобную серию измерений проводили для каждого сорбента и каждый раствор был проанализирован 3 раза для исключения погрешностей и усреднения результатов.

### 3.3.5 Сорбция $Zn^{2+}$ в растворе соли меди ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ )

Перед началом измерения остаточной концентрации ионов цинка (II) готовили растворы необходимой концентрации: раствор цинка с концентрацией 0,2 мг/мл, для этого взвешивали на аналитических весах 482 мг  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , переносили в колбу на 500 мл и растворяли в 500 мл дистиллированной воды; ацетатный буферный раствор – раствор 68 г ацетата натрия в 250 мл дистиллированной воды смешивали в равных объемах с раствором уксусной кислоты ( $\rho=1,06$  г/мл) в дистиллированной воде (1:7), затем проводили экстракцию для избавления от следов цинка раствором дитизона порциями по 10 мл до тех пор, пока не получится экстракт зеленого цвета, затем извлекали избыток дитизона, экстрагируя его четыреххлористым углеродом порциями по 5 мл; раствор тиосульфата натрия – 25 г тиосульфата натрия растворяли в 100 мл бидистиллированной воды и очищали от следов цинка, как описано выше; раствор дитизона – растворяли 0,1 г дитизона в 1000 мл дистиллированной воды, затем смешивали полученный раствор с четыреххлористым углеродом (1:9).

В полученный раствор соли цинка (II) переносили 2,5 г сорбента и отбирали аликвоту 10 мл, после чего добавляли соляную кислоту до pH 2-3. Затем переносили пробу в делительную воронку, вместимостью 125 мл, приливали 5 мл ацетатного буферного раствора, 1 мл тиосульфата натрия и перемешивали. На этой ступени анализа pH раствора должен быть 4-5,5. Затем приливали 10 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и

сильно взбалтывали в течение 4 минут. Давали слоям разделиться, высушивали трубку воронки изнутри полосками фильтровальной бумаги, сливали нижний слой четыреххлористого углерода в кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и измеряли оптическую плотность при  $\lambda = 535$  нм (против холостого раствора). Измерения проводили через 1 мин после добавления сорбента, через каждые 2 минуты после первого измерения и до 20 мин включительно, после 20 мин через каждые 5 мин до 30 мин и через 45 и 60 мин после добавления сорбента. Каждую подобную серию измерений проводили для каждого сорбента и каждый раствор был проанализирован 3 раза для исключения погрешностей и усреднения результатов.

### **3.3.6 Сорбция $\text{Cd}^{2+}$ в растворе соли меди ( $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )**

Перед началом измерения остаточной концентрации ионов кадмия (II) готовили растворы необходимой концентрации: раствор меди с концентрацией 0,2 мг/мл, для этого взвешивали на аналитических весах 490 мг  $\text{CdCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , переносили в колбу на 1000 мл и растворяли в 1000 мл дистиллированной воды; раствор сегнетовой соли - навеску 50 г сегнетовой соли помещали в коническую колбу и растворяли в небольшом количестве бидистиллированной воды, далее переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили до метки бидистиллированной водой, затем переносили в делительную воронку на 500 мл и экстрагировали порциями по 10 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде до тех пор, пока зеленая окраска раствора дитизона не перестал изменяться, оставшийся в водном растворе дитизон и желтый продукт его окисления удаляли экстрагированием четыреххлористым углеродом до тех пор, пока экстракт не получился бесцветным. Для приготовления раствора дитизона навеску 0,1 г дитизона помещали в мерную колбу вместимостью 500 мл, растворяли в

четыреххлористом углероде и доводили до метки четыреххлористым углеродом. Затем в делительной воронке вместимостью 250 мл экстрагировали 75 мл основного раствора дитизона равным объемом 1%-го раствора аммиака в бидистиллированной воде. В водный слой переходит аммонийная соль дитизона, а в слое органического растворителя остаются продукты его окисления, окрашенные в желтый цвет. После разделения слоев аммиачный раствор дважды промывали четыреххлористым углеродом, затем прибавляли к нему 75 мл четыреххлористого углерода, смесь подкисляли разбавленной соляной кислотой (1:1) и встряхивали. Выделенный дитизон переходит в органический слой четыреххлористого углерода. Водный слой отбрасывали, а раствор дитизона в  $CCl_4$  промывали тщательным встряхиванием со 100 мл бидистиллированной воды. Водный слой отбрасывали, а раствор дитизона разбавляли четыреххлористым углеродом до 150 мл.

После чего в хорошо размешанный раствор соли кадмия (II) переносили 5 г сорбента. В делительную воронку вместимостью 250 мл вносили 50 мл пробы, прибавляли 10 мл сегнетовой соли.

К пробе добавляли 10 мл 10 %-ного раствора гидроокиси натрия и хорошо перемешивали. Экстрагировали с 5 мл рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде. После разделения слою органического растворителя сливали в другую делительную воронку. Экстракцию повторяли с 5 мл раствора дитизона, а затем с порциями по 3 мл этого раствора до тех пор, пока экстракт не станет бесцветным. Объединенные экстракты дважды промывали встряхиванием с 20 мл 2 %-ного раствора гидроксида натрия, а затем бидистиллированной водой. После этого экстракт фильтровали через фильтр в мерную колбу емкостью 25 мл. Фильтр промывали малым количеством четыреххлористого углерода и доводили до метки четыреххлористым углеродом. Измеряли оптическую плотность экстракта по отношению к четыреххлористому углероду при  $\lambda = 515$  нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм. Одновременно проводили

холостое определение с 50 мл бидистиллированной воды, проводя её через все стадии анализа. Значение оптической плотности холостой пробы вычитали из значения оптической плотности пробы.

Измерения проводили через 1 мин после добавления сорбента, через каждые 2 минуты после первого измерения и до 20 мин включительно, после 20 мин через каждые 5 мин до 30 мин и через 45 и 60 мин после добавления сорбента. Каждую подобную серию измерений проводили для каждого сорбента и каждый раствор был проанализирован 3 раза для исключения погрешностей и усреднения результатов.

## ВЫВОДЫ

1 Получены новые сорбционные материалы на основе модифицированной целлюлозы. Их строение подтверждено с помощью ИК- и ЯМР спектроскопии.

2 Исследована сорбция ионов меди (II), цинка (II) и кадмия (II) на полученных сорбентах.

3 Проведенные исследования показали, что наиболее эффективными сорбционными материалами по отношению к ионам меди (II), цинка (II) и кадмия (II) являются сорбенты, содержащие в своем составе карбоксильные группы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Mudhoo A. Heavy metals: Toxicity and removal by biosorption / A. Mudhoo, V.K. Garg, S. Wang // *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. – 2012. – Vol. 2. – P. 379–442.

2 O'Connell D.W. Design of a novel cellulose-based adsorbent for use in heavy metal recovery from aqueous waste streams / D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. – 2006. – Vol. 95. – P. 489–498.

3 Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. Том 1. – М.: Мир, 1974. – 500 с.

4 Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. Пер. с англ. под ред. З. А. Роговина. Том 2. – М.: Мир, 1974. – 512 с.

5 Biçak N. Graft copolymer of acrylamide onto cellulose as mercury selective sorbent / N. Biçak, D.C. Sherrington, B.F. Senkal // *Reactive and Functional Polymers*. – 1999. – Vol. 41, № 1. – P. 69–76.

6 Aoki N. 6-Deoxy-6-mercaptocellulose and its S-substituted derivatives as sorbents for metal ions / N. Aoki, K. Fukushima, H. Kurakata et al // *Reactive and Functional Polymers*. – 1999. – Vol. 42, № 3. – P. 223–233.

7 O'Connell D.W. A chelating cellulose adsorbent for the removal of Cu(II) from aqueous solutions / D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 99, № 6. – P. 2888–2897.

8 O'Connell D.W. A modified cellulose adsorbent for the removal of nickel(II) from aqueous solutions / D.W. O'Connell, C. Birkinshaw, T.F. O'Dwyer // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2006. – Vol. 81, № 11. – P. 1820–1828.

9 Tabakci M. Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions /

M. Tabakci, S. Erdemir, M. Yilmaz // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 148, № 1-2. – P. 428–435.

10 Belhalfaoui B. Succinate-bonded cellulose: A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater / B. Belhalfaoui, A. Aziz, E.H. Elandaloussi et al // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 169, №1-3. – P. 831–837.

11 Rungrodnimitchai S. Modification of rice straw for heavy metal ion adsorbents by microwave heating / S. Rungrodnimitchai // *Macromolecular Symposia*. – 2010. – Vol. 295, № 1. – P. 100–106.

12 Nikiforova T.E. Study of the effect of oxidative-bisulfite modification of the cotton cellulose on its ion exchange properties / T. E. Nikiforova, V.A. Kozlov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2011. – Vol. 81, № 10. – P. 2136–2141.

13 Nikiforova T.E. Sorption of copper (II) cations from aqueous media by a cellulose-containing sorbent / T. E. Nikiforova, V.A. Kozlov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – Vol. 48, №3. – P. 310–314.

14 Cekli S. Preparation of Sulfonamide Containing Cellulose Based Sorbent for Removal of Mercury Ions / S. Cekli, E. Yavuz, B.F. Senkal // *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. – 2012. – Vol. 47, № 9. – P. 1350–1355.

15 Essawy H.A. The promise of a specially-designed graft copolymer of acrylic acid onto cellulose as selective sorbent for heavy metal ions / H.A. Essawy, M.F. Mohamed, N.S. Ammar et al // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – Vol. 103. – P. 261–267.

16 Yakout A.A. Cross-linked graphene oxide sheets via modified extracted cellulose with high metal adsorption / A.A. Yakout, R.H. El-Sokkary, M.A. Shreadah et al // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 172. – P. 20–27.

17 Алексеева О. В. Сорбция ионов тяжелых металлов целлюлозы, модифицированной фуллереном / О. В. Алексеева, Н. А. Багровская, А.В. Носков // *Журн. Прикл. хим.* – 2015. – №3. – С. 431–436.

18 Багровская Н.А. Сорбционные свойства хлопкового волокна, модифицированного в плазменно-растворной системе / Н.А. Багровская,

С.М. Кузьмин, О.В. Алексеева // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С. 17–22.

19 Никифорова Т.Е. Сольватационно – координационный механизм сорбции ионов тяжёлых металлов целлюлозосодержащим сорбентом из водных сред / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Е.А. Модина // Химия растительного сырья. – 2010. – №4. – С. 23–30.

20 Luo Xiaogang. Adsorptive removal of Lead from water by the effective and reusable magnetic cellulose nanocomposite beads entrapping activated bentonite / Xiaogang Luo, Xiaojuan Lei, Xiuping Xie et al // *Jorn. Carbohydrate Polymers.* – 2016. – Vol. 2. – P. 32.

21 Rahman Md. Lutfor. Synthesis of tapioca cellulose - based poly (hydroxamic acid) ligand for heavy metals removal from water / Md. Lutfor Rahman, Hira Bablu Mandal, Shaheen M. Sarkar et al // *Journal of Macromolecular science.* – 2016. – Vol. 53, № 8. – P. 515–522.

22 Acemioglu Bilal. Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose / Bilal Acemioglu, Mehmet Hakki Alma // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2001. – Vol. 243. – P. 81–84.

23 Wach R. A. Radiation crosslinking of methylcellulose and hydroxyethylcellulose in concentrated aqueous solutions / R. A Wach, H. Mitomo, N. Nagasawa // *Nucl. Instrum. and Meth. Phis. Res. B.* – 2003. – № 4. – P. 533–544.

24 Charles Y. In – situ polymerization of maleic acid and itaconic acid and crosslinking of cotoon fabric / Y. Charles, L. Yun // *Text. Res. J.* – 1999. – № 10. – P. 782–789.

25 Колосов П.В. Высокомолекулярные продукты карбоксиметилирования растительного сырья с сорбционными свойствами / П.В. Колосов, Н.Г. Базарнова, В.И. Маркин // Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. – 2013. – С. 157.

26 Cheng Zenghui. Sustainable elastomers derived from cellulose, rosin and fatty acid by a combination of “graft from” RAFT and isocyanate chemistry / Zenghui Cheng, Yupeng Liu, Daihui Zhang, Chuanwei Lu, Chunpeng Wang, Feng

Xu, Jifu Wang, Fuxiang Chu. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol. 131. – P. 387-395.

27 S. Toshihiko. Adsorption and desorption of metal ions by systems based on cellulose derivatives that contain amino acid residues / Toshihiko Sato, Shigenori Motomura, Yasuo Ohno // Sen'i Gakkaishi. – 1985 – Vol. 41. – № 6. – P. 41 – 46.

28 Moraes Góes Mariana. Polyurethane foams synthesized from cellulose-based wastes: Kinetics studies of dye adsorption / Mariana Moraes Góes, Milena Keller, Vinicius Masiero Oliveira, Lucas Dolis Guerra Villalobos, Juliana Carla Garcia Moraes, Gizilene Maria Carvalho. // Industrial Crops and Products – 2016 – Vol. 85. – P. 149–158.

29 Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / М.И. Лебедева // Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2005. – 216 с.

30 Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном. ПНД Ф 14.1:2:4.60-96. М.: – 1996.

31 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кадмия в природных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном. ПНД Ф 14.1:2.45-96. М.: – 1996.

32 ACD/NMR Processor Academic Edition [Электронный ресурс]: – Режим доступа: [http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr\\_proc/](http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr_proc/).

33 Спектралюм. Программа управления ИК спектрометром ИнфраЛЮМ ФТ [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.lumex.ru>.

34 Spectragryph – optical spectroscopy software. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/about.html>.

35 Титце Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер. – М.: Мир, 1999. – С. 704 – 709.

**Приложение А**  
**(обязательное)**

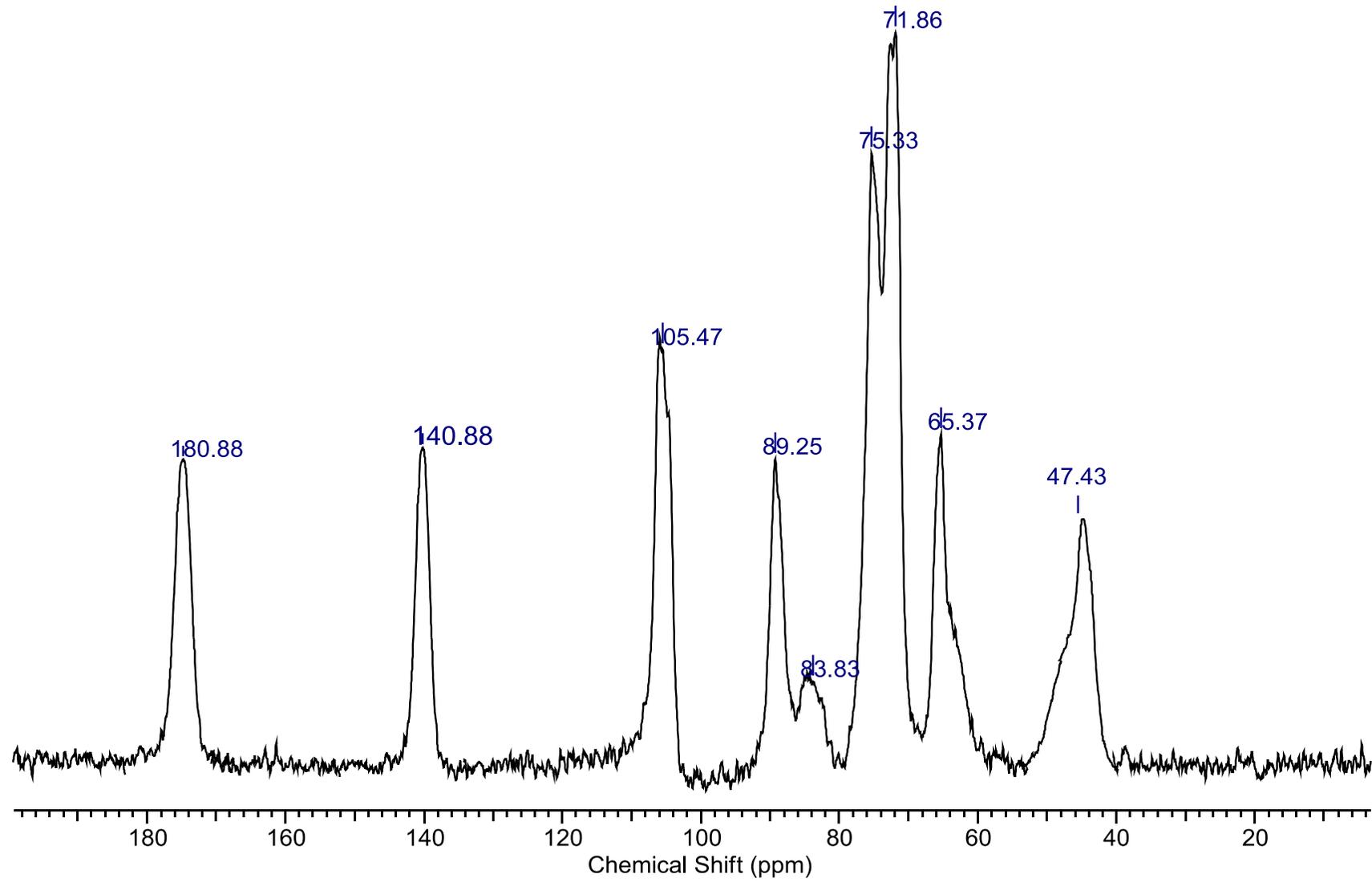


Рисунок А.1 –CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр целлюлозы, модифицированной надиковым ангидридом

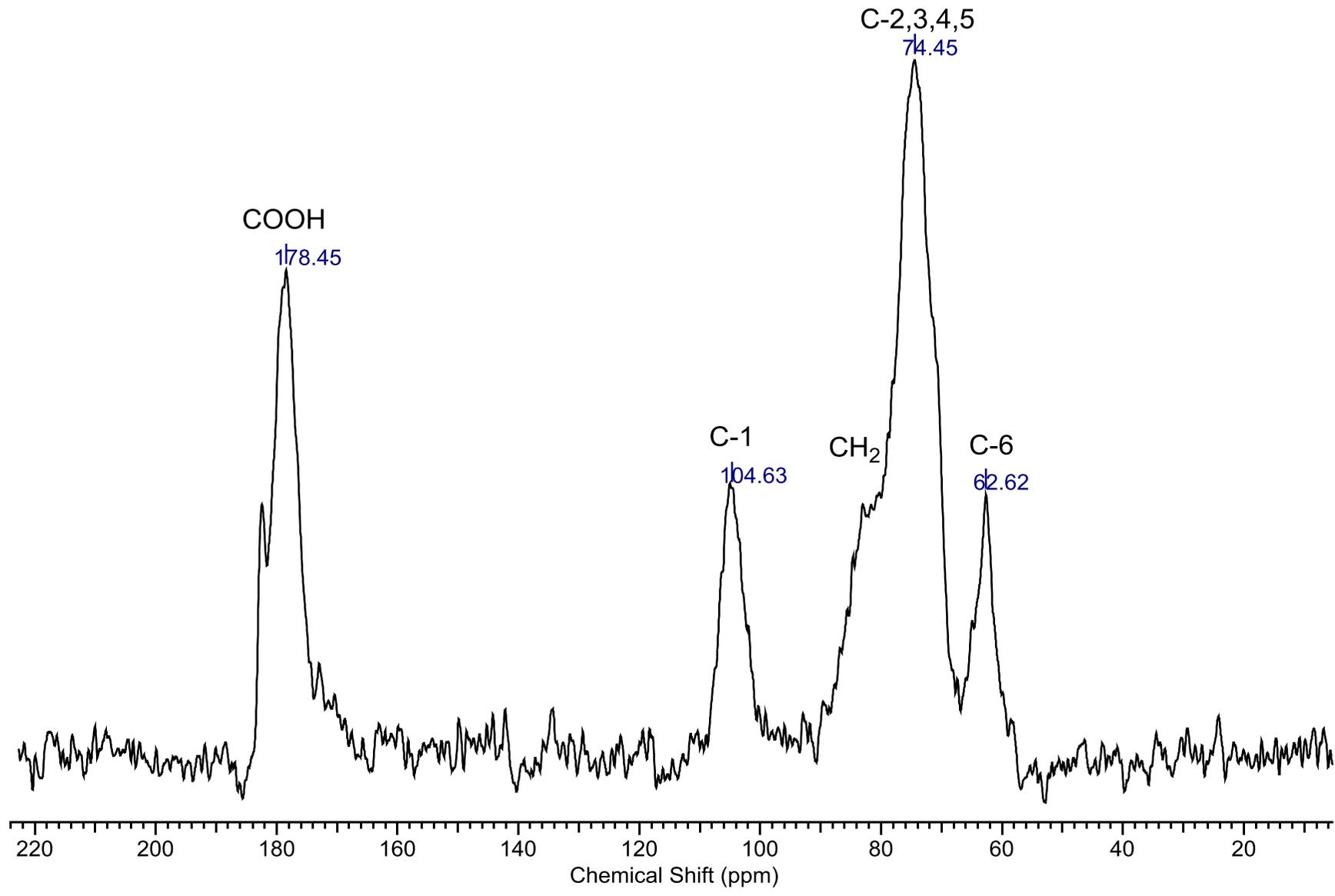


Рисунок А.2 – CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр карбоксиметилцеллюлозы.

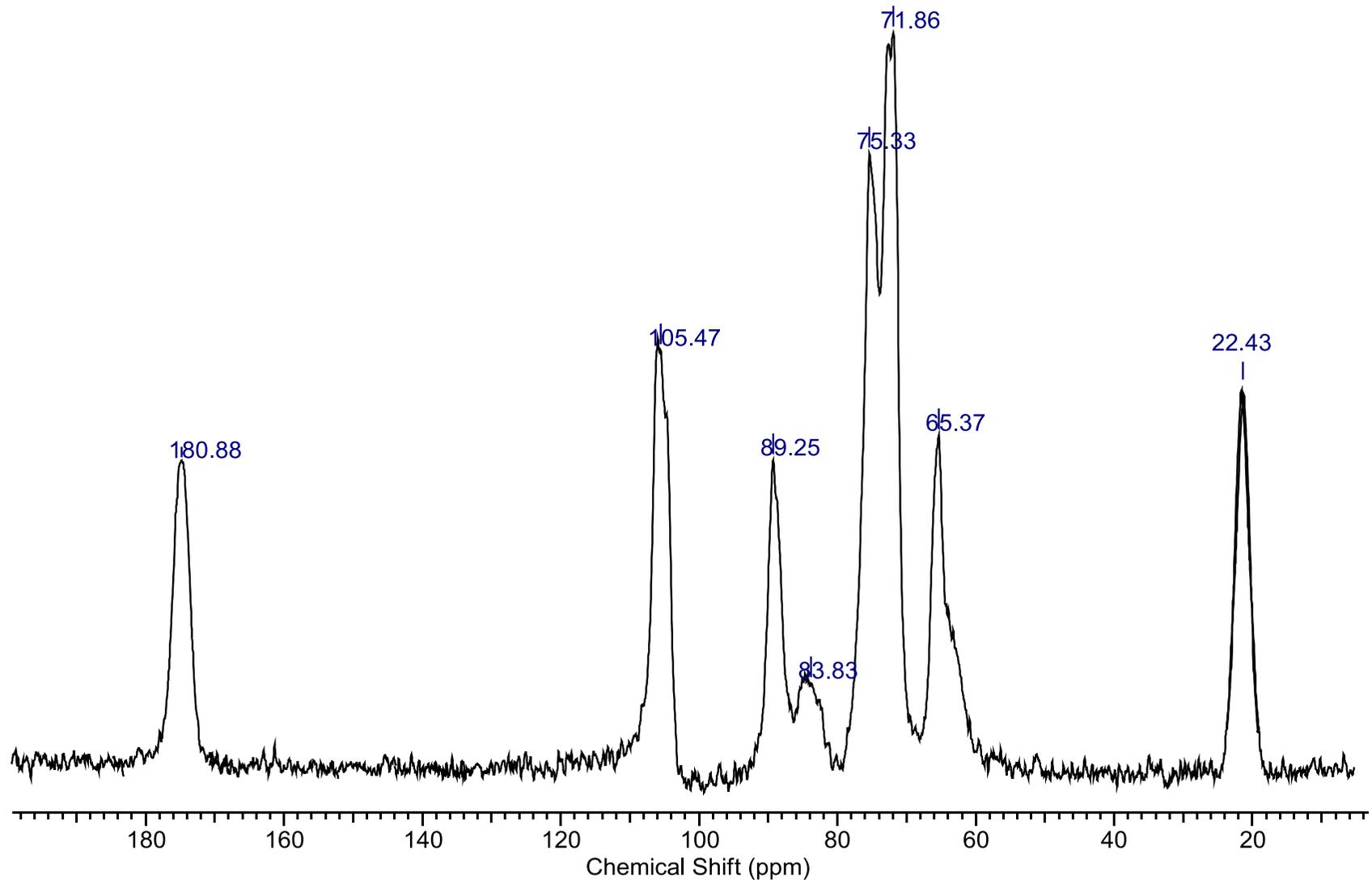


Рисунок А.3 –CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр целлюлозы, модифицированной янтарным ангидридом

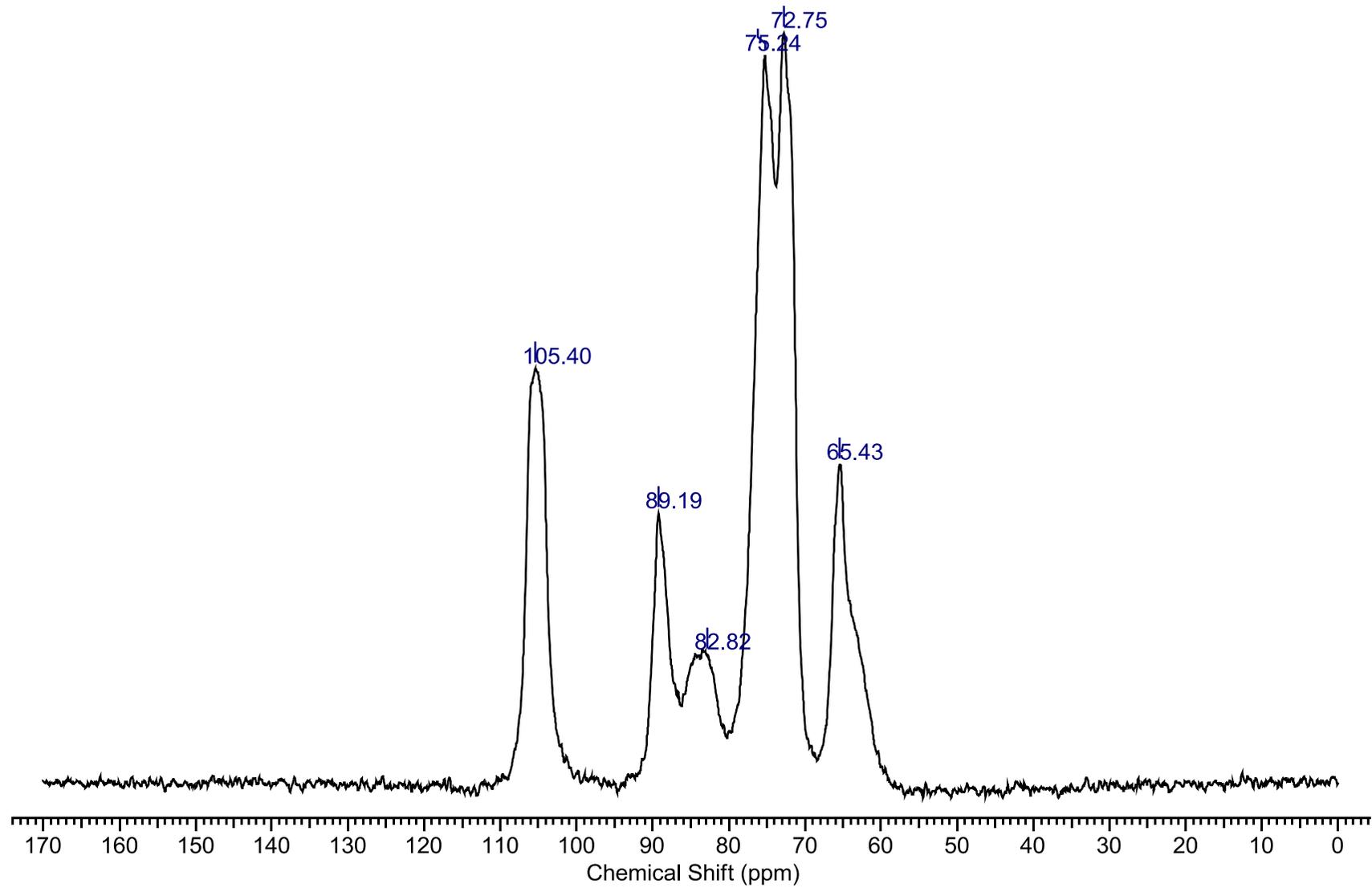


Рисунок А.4 – CP MAS <sup>13</sup>C ЯМР спектр микрокристаллической целлюлозы

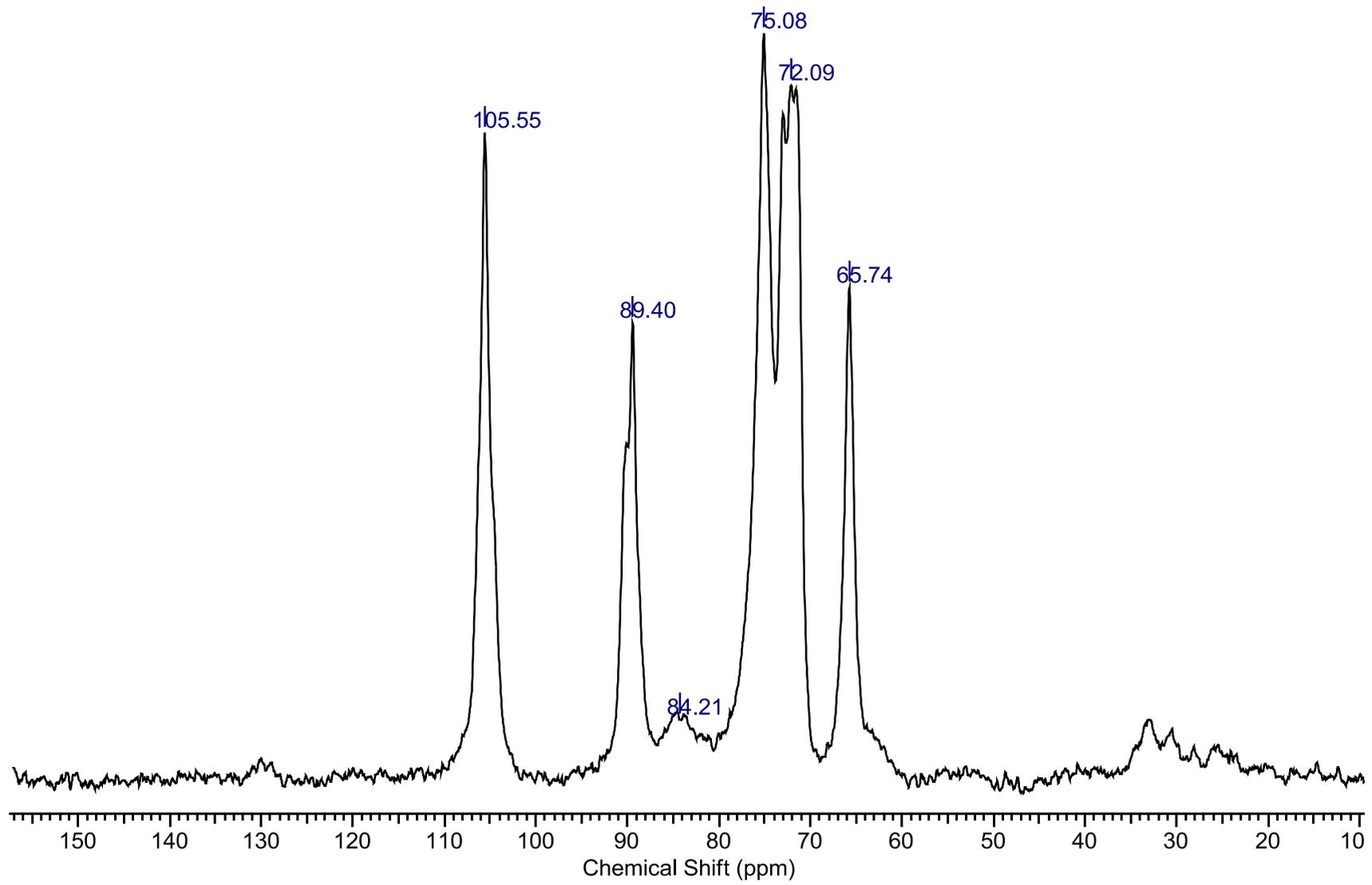


Рисунок А.5 –CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр бактериальной целлюлозы

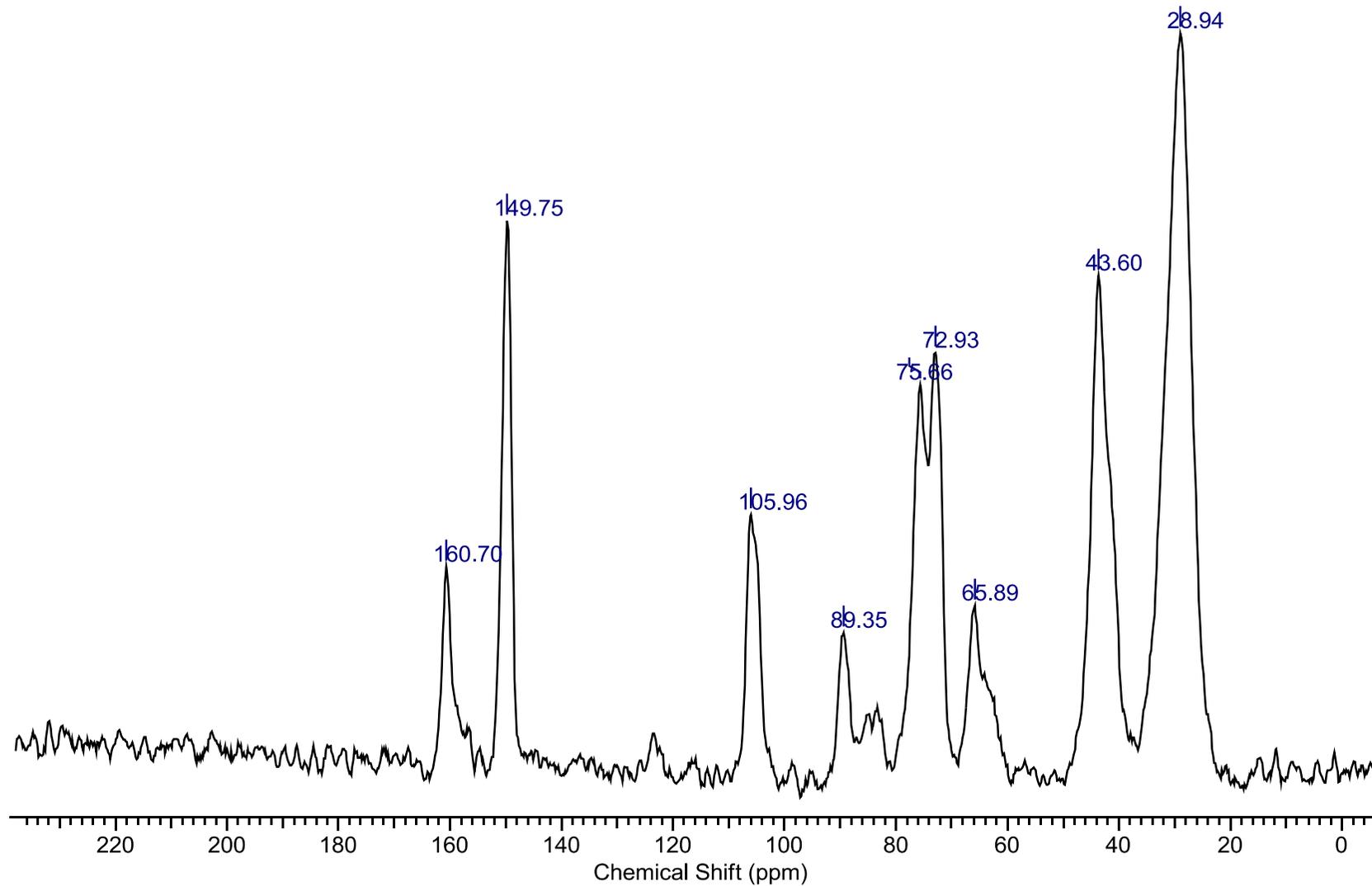


Рисунок А.6 –CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр целлюлозы, модифицированной изоцианатом I.

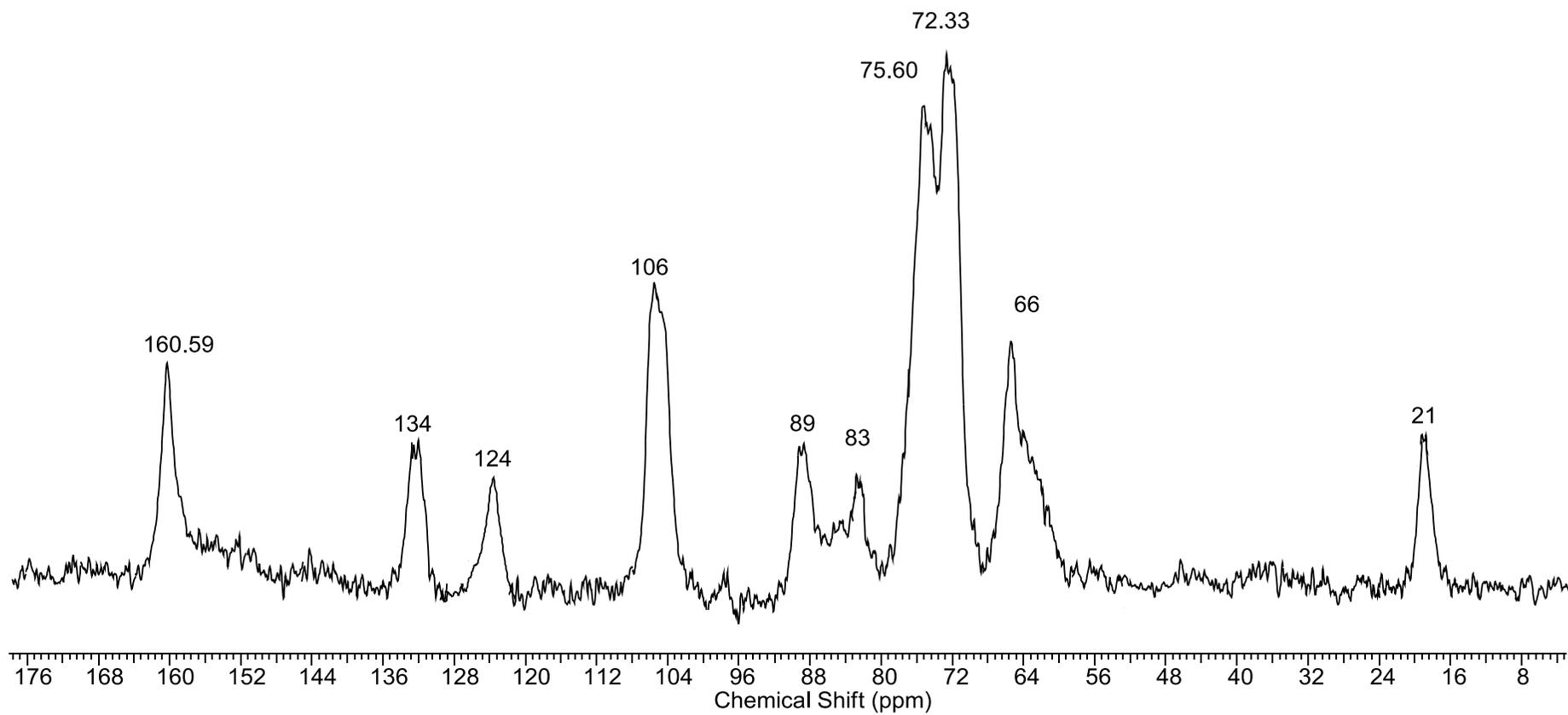


Рисунок А.7 –CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр целлюлозы, модифицированной изоцианатом II.

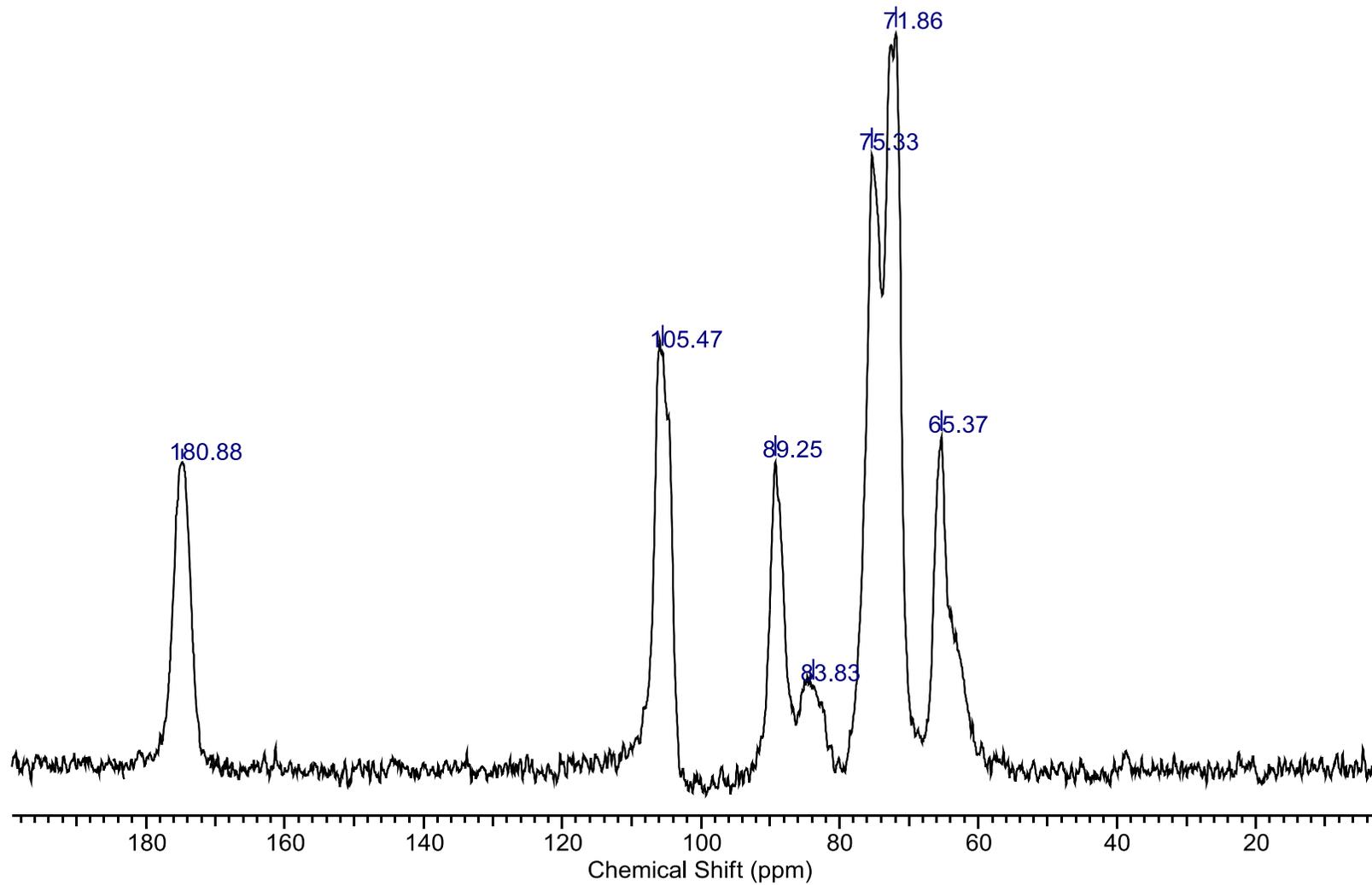


Рисунок А.8 –CP MAS  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр целлюлозы окисленной  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

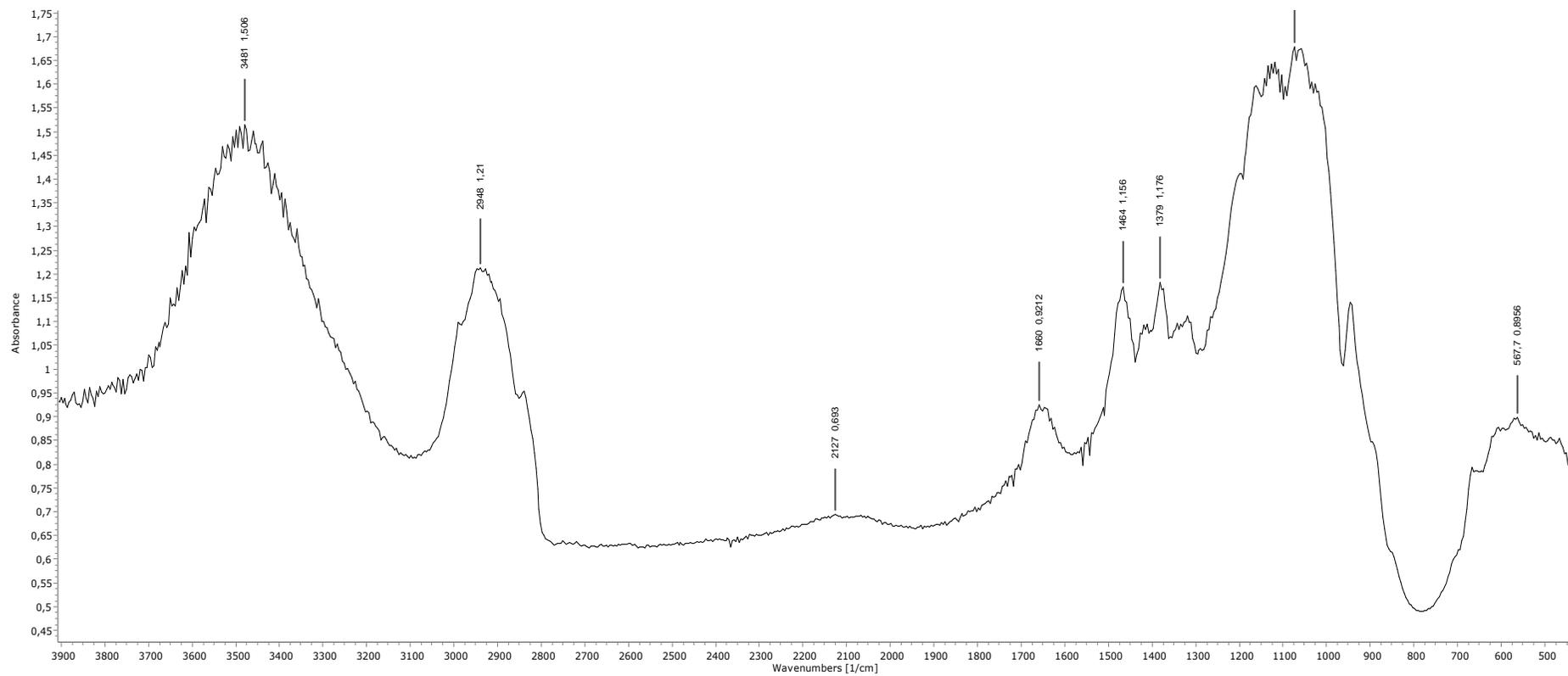


Рисунок А.9 – ИК спектр целлюлозы, модифицированной надиковым ангидридом

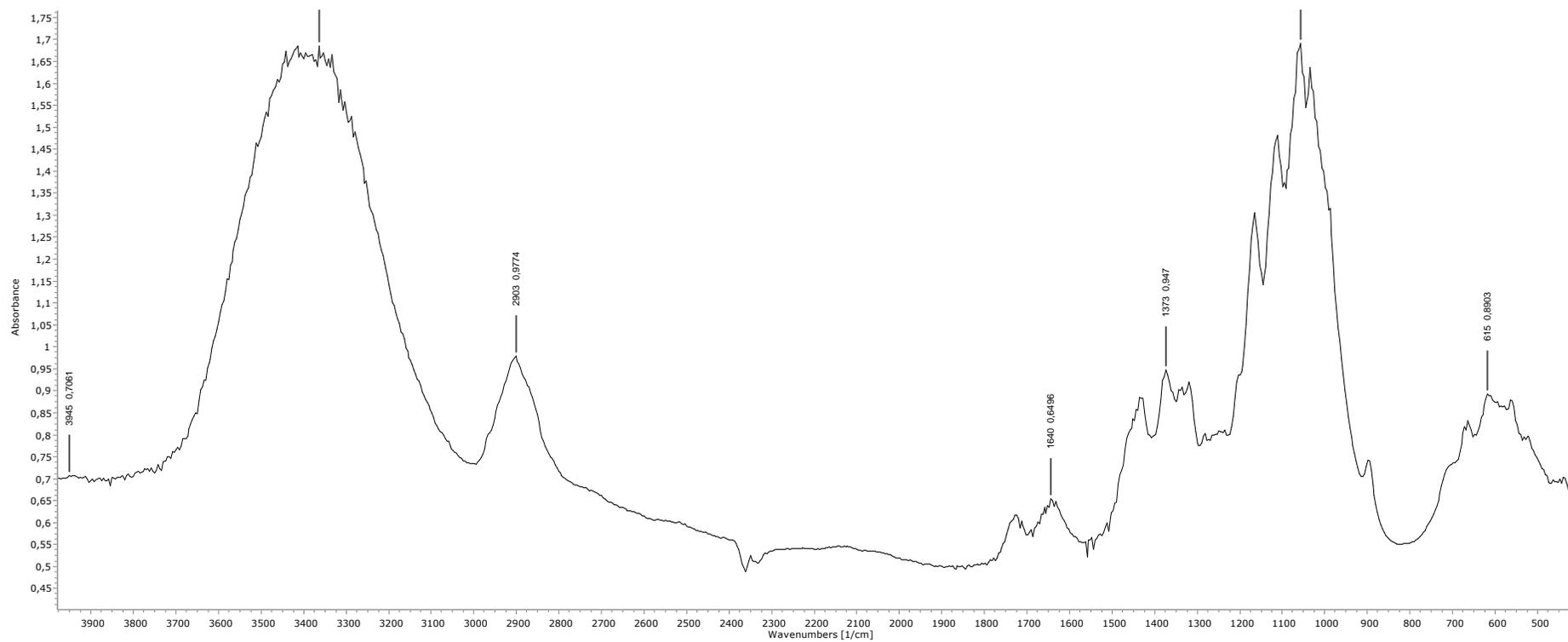


Рисунок А.10 – ИК спектр целлюлозы, модифицированной янтарным ангидридом

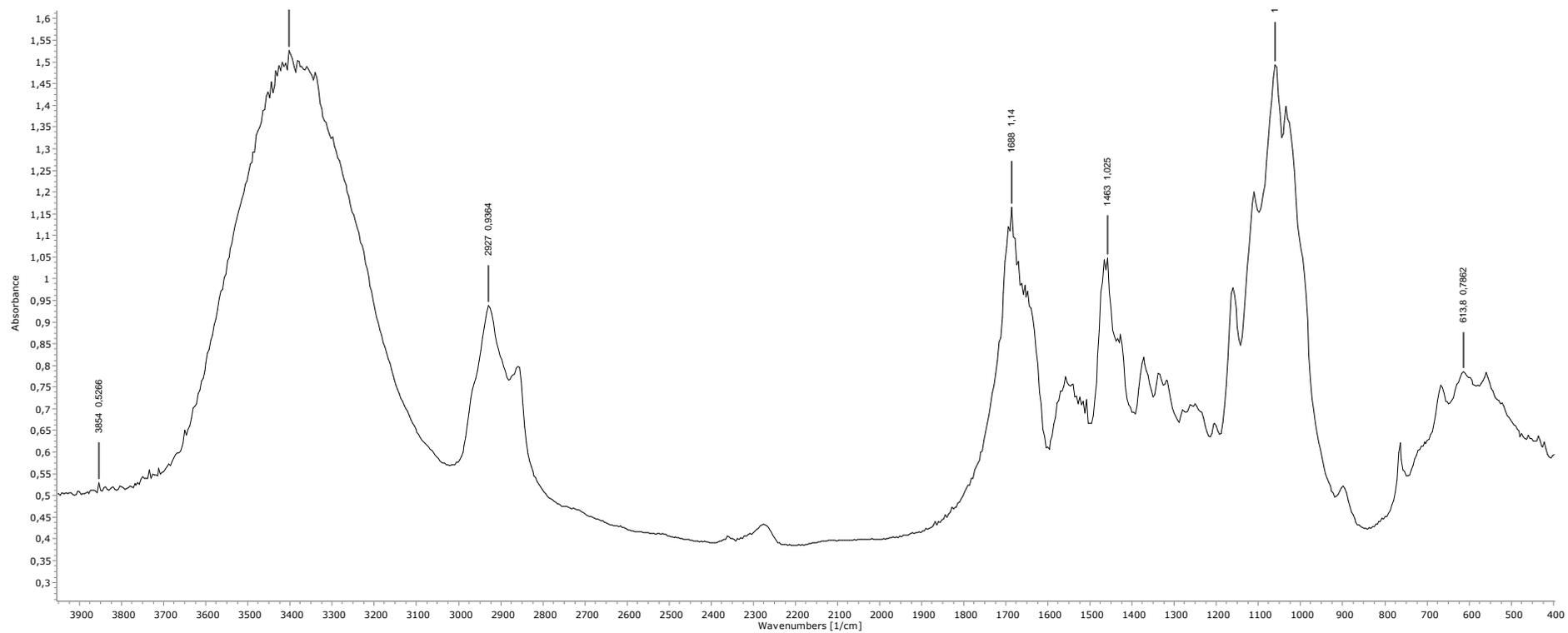


Рисунок А.11 – ИК спектр целлюлозы, модифицированной тримером гексаметилендиизоцианата.

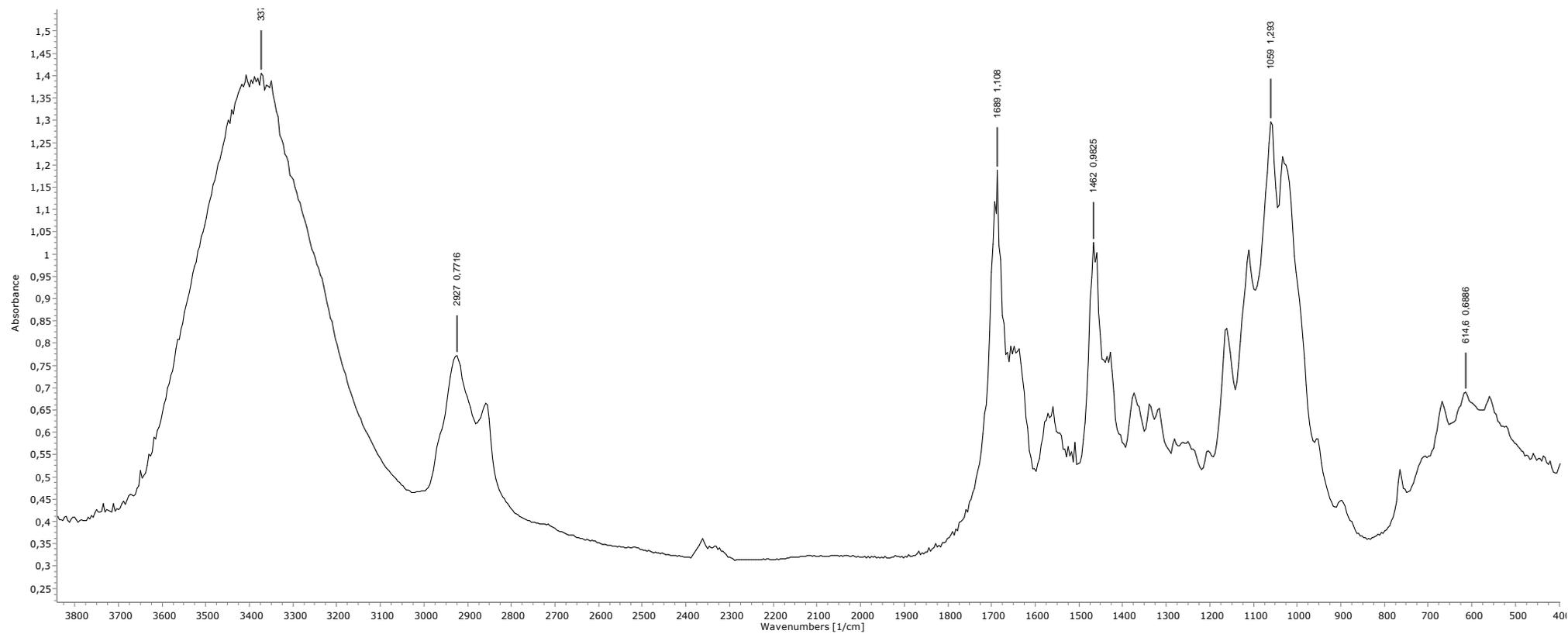


Рисунок А.12 – ИК спектр целлюлозы, модифицированной тримером гексаметилендиизоцианата.

Таблица А.1 – Изменение концентрации ( $C_0$ - $C_T$ ) ионов  $Cu^{2+}$  в процессе сорбции различными образцами сорбента (№ 1 – № 12) в зависимости от времени 1 мин – 60 мин.

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12
1 мин	0,19	0,25	0,33	0,20	0,22	0,24	0,30	0,45	0,42	0,54	0,535	0,335
2 мин	0,38	0,43	0,52	0,39	0,40	0,43	0,47	0,77	0,74	0,76	0,615	0,415
4 мин	0,67	0,64	0,66	0,51	0,54	0,56	0,56	1,40	1,52	1,54	1,235	1,035
6 мин	0,81	0,84	0,92	0,67	0,81	0,72	0,82	1,92	2,07	2,09	1,885	1,685
8 мин	0,95	1,08	1,26	0,77	0,89	0,83	1,06	2,31	2,62	2,64	2,335	2,135
10 мин	0,98	1,14	1,36	0,91	0,93	0,97	1,24	2,60	2,97	2,99	2,785	2,585
12 мин	1,01	1,29	1,65	0,98	1,04	1,05	1,55	2,83	3,17	3,19	3,18	2,98
14 мин	1,02	1,33	1,71	1,01	1,10	1,07	1,61	3,06	3,37	3,39	3,38	3,18
16 мин	1,03	1,36	1,77	1,01	1,13	1,08	1,70	3,24	3,57	3,59	3,385	3,28
18 мин	1,03	1,38	1,79	1,02	1,14	1,10	1,74	3,37	3,67	3,69	3,385	3,28
20 мин	1,03	1,39	1,81	1,02	1,15	1,12	1,78	3,38	3,67	3,69	3,385	3,28
25 мин	1,03	1,39	1,82	1,02	1,16	1,18	1,78	3,38	3,67	3,69	3,385	3,28
30 мин	1,03	1,40	1,83	1,02	1,16	1,18	1,78	3,38	3,67	3,69	3,385	3,28
45 мин	1,03	1,40	1,83	1,02	1,16	1,18	1,78	3,38	3,67	3,69	3,385	3,28
60 мин	1,03	1,40	1,83	1,02	1,16	1,18	1,78	3,38	3,67	3,69	3,385	3,28

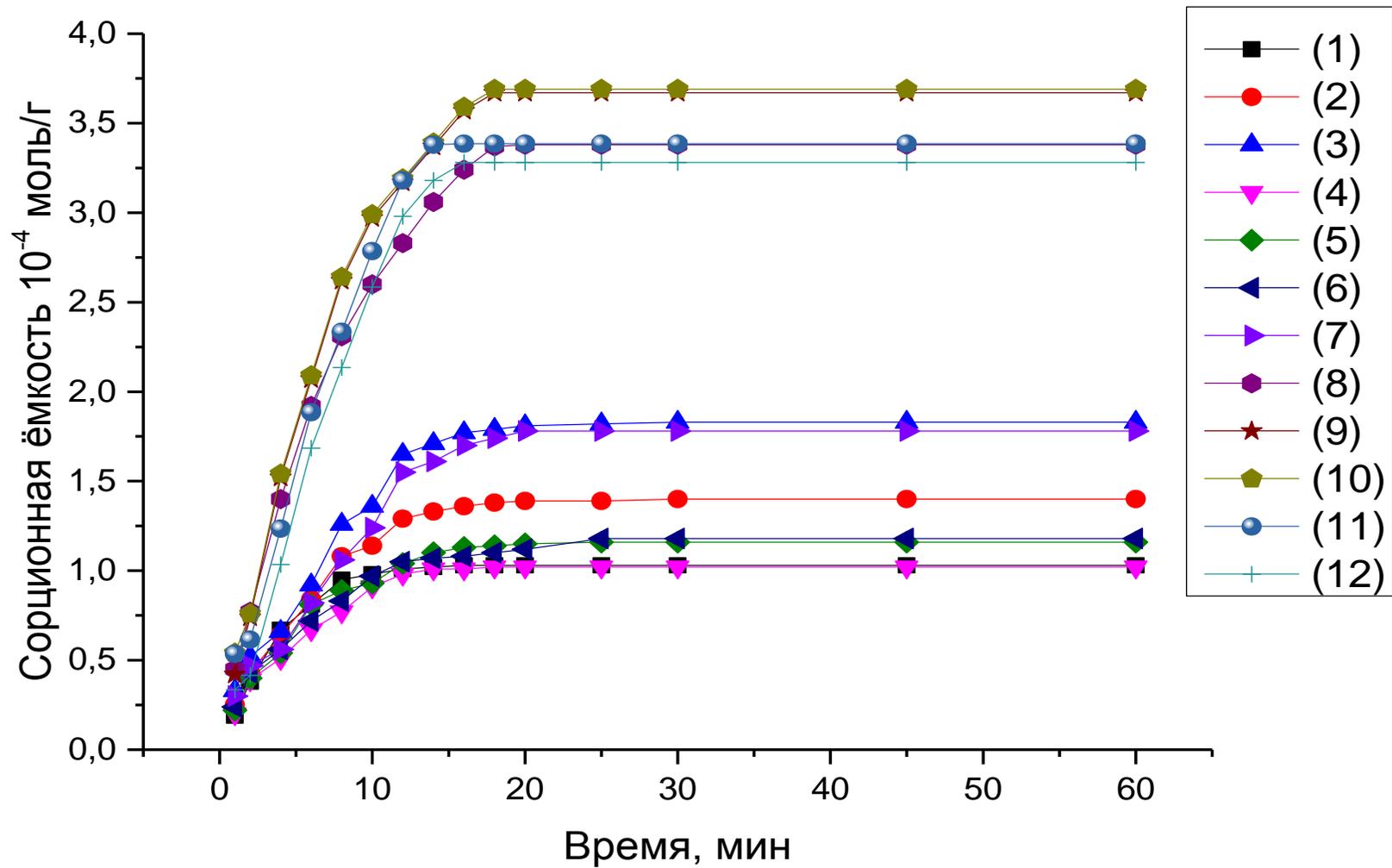


Рисунок А.13 – Кинетические кривы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  различными образцами сорбента (№ 1 – № 12).

Таблица А.2 – Изменение концентрации ( $C_0$ - $C_T$ ) ионов  $Zn^{2+}$  в процессе сорбции различными образцами сорбента (№ 1 – № 11) в зависимости от времени 1 мин – 60 мин

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12
1 мин	0,13	0,18	0,26	0,21	0,14	0,18	0,31	0,48	0,45	0,55	0,55	0,41
2 мин	0,32	0,39	0,45	0,47	0,33	0,37	0,71	0,80	0,77	0,73	0,63	1,05
4 мин	0,61	0,49	0,59	0,68	0,45	0,51	1,1	1,43	1,55	1,49	1,25	1,68
6 мин	0,75	0,71	0,85	0,90	0,61	0,66	1,46	1,95	2,11	2,01	1,97	2,13
8 мин	0,89	0,86	1,19	1,07	0,71	0,77	1,75	2,34	2,65	2,58	2,35	2,58
10 мин	0,92	0,97	1,29	1,21	0,85	0,91	1,89	2,63	3,01	2,91	2,81	2,98
12 мин	0,95	1,15	1,58	1,33	0,92	0,99	2,1	2,86	3,26	3,25	3,25	3,18
14 мин	0,96	1,2	1,64	1,37	0,94	1,01	2,16	3,09	3,44	3,41	3,41	3,28
16 мин	0,97	1,22	1,7	1,38	0,94	1,02	2,19	3,27	3,66	3,49	3,45	3,28
18 мин	0,97	1,23	1,72	1,39	0,95	1,03	2,2	3,40	3,71	3,50	3,48	3,28
20 мин	0,97	1,24	1,74	1,39	0,95	1,03	2,21	3,41	3,79	3,50	3,48	3,28
25 мин	0,97	1,25	1,75	1,40	0,96	1,04	2,22	3,41	3,79	3,50	3,48	3,28
30 мин	0,97	1,25	1,76	1,40	0,96	1,04	2,22	3,41	3,79	3,51	3,48	3,28
45 мин	0,97	1,25	1,76	1,40	0,96	1,04	2,22	3,41	3,79	3,51	3,48	3,28
60 мин	0,97	1,25	1,76	1,40	0,96	1,04	2,22	3,41	3,79	3,51	3,48	3,28

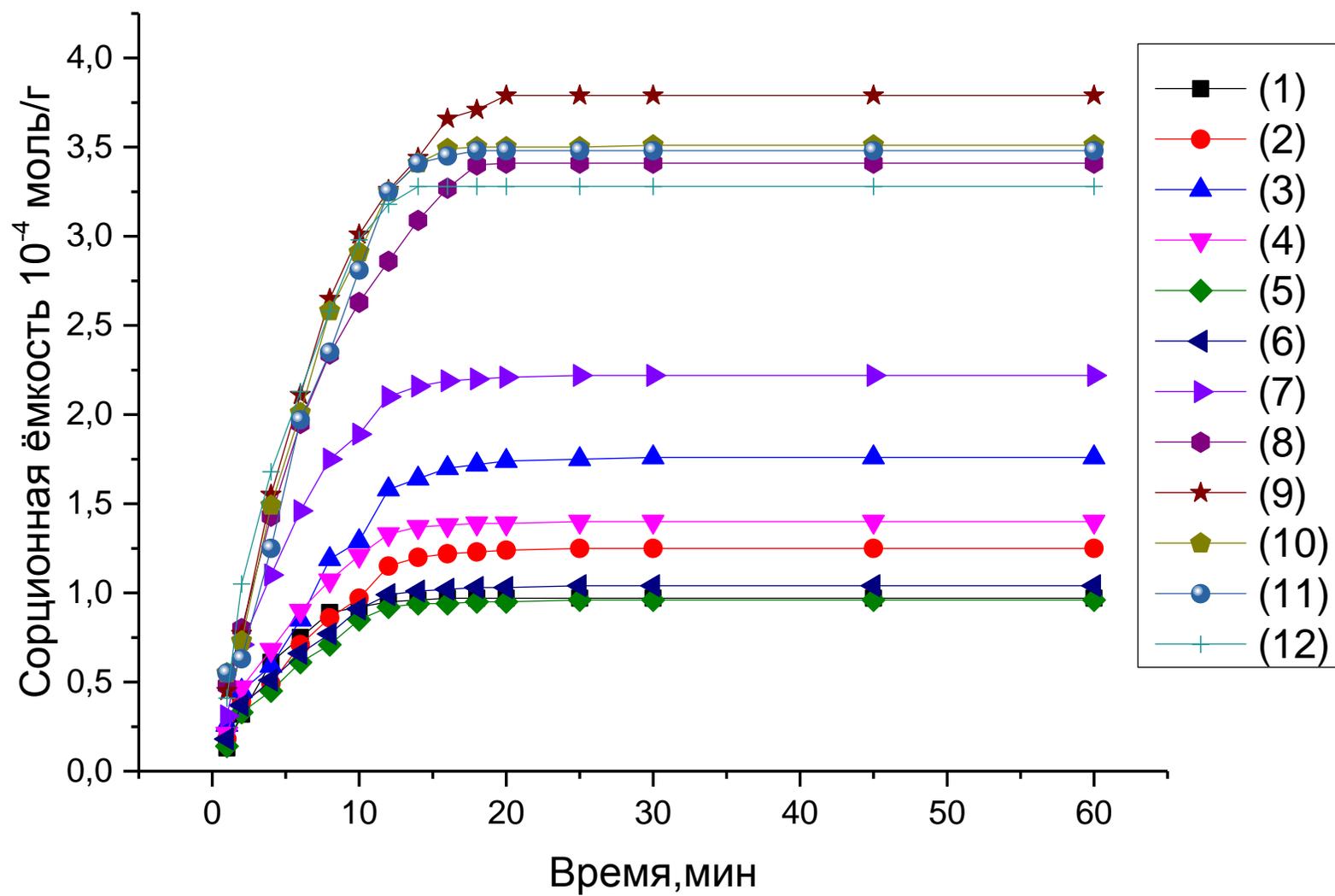


Рисунок А.14 – Кинетические кривы сорбции ионов  $Zn^{2+}$  различными образцами сорбента (№ 1 – № 12).

Таблица А.3 – Изменение концентрации ( $C_0$ - $C_T$ ) ионов  $Cd^{2+}$  в процессе сорбции различными образцами сорбента (№ 1 – № 11) в зависимости от времени 1 мин – 60 мин.

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	№12
1 мин	0,21	0,28	0,41	0,27	0,30	0,28	0,34	0,50	0,49	0,50	0,52	0,39
2 мин	0,4	0,46	0,59	0,46	0,49	0,47	0,53	0,82	0,81	0,82	0,60	0,47
4 мин	0,69	0,67	0,73	0,58	0,62	0,61	0,66	1,45	1,59	1,60	1,24	1,11
6 мин	0,83	0,87	0,99	0,77	0,78	0,77	0,8	1,9	2,14	2,15	1,89	1,76
8 мин	0,97	1,10	1,33	0,87	0,91	0,89	0,93	2,37	2,70	2,71	2,34	2,21
10 мин	1,01	1,17	1,43	1,01	1,04	1,02	1,07	2,66	3,05	3,06	2,81	2,68
12 мин	1,03	1,32	1,72	1,08	1,12	1,09	1,16	2,8	3,26	3,28	3,20	3,07
14 мин	1,04	1,36	1,78	1,10	1,14	1,12	1,18	3,12	3,46	3,48	3,39	3,26
16 мин	1,05	1,39	1,84	1,11	1,15	1,13	1,19	3,30	3,66	3,68	3,40	3,27
18 мин	1,05	1,41	1,86	1,11	1,15	1,13	1,20	3,41	3,76	3,78	3,41	3,28
20 мин	1,05	1,42	1,88	1,11	1,16	1,13	1,20	3,44	3,76	3,78	3,41	3,28
25 мин	1,05	1,42	1,89	1,12	1,16	1,14	1,21	3,44	3,76	3,78	3,41	3,28
30 мин	1,05	1,42	1,9	1,12	1,16	1,14	1,21	3,44	3,76	3,78	3,41	3,28
45 мин	1,05	1,42	1,9	1,12	1,16	1,14	1,21	3,44	3,76	3,78	3,41	3,28
60 мин	1,05	1,42	1,9	1,12	1,16	1,14	1,21	3,44	3,76	3,78	3,41	3,28

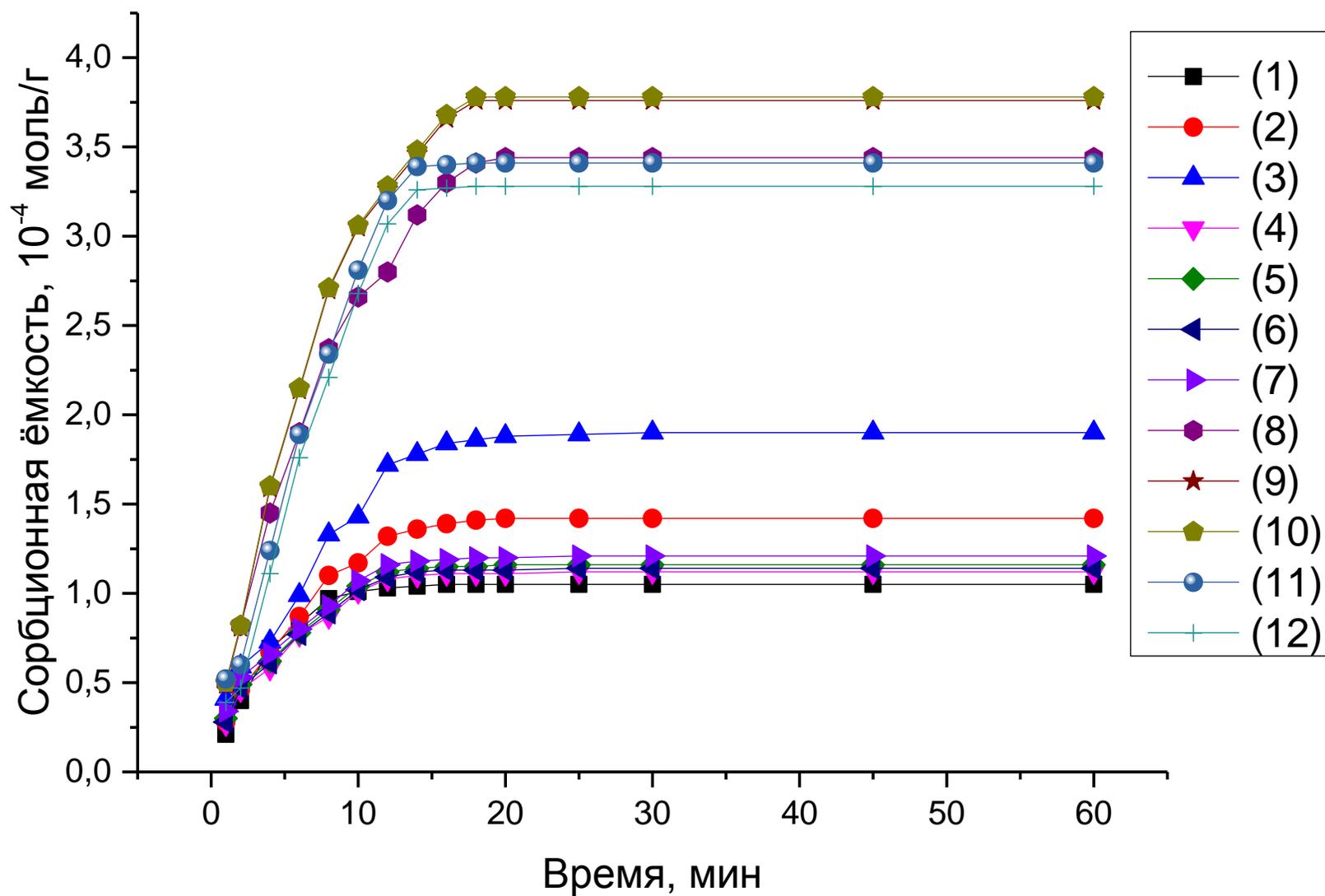


Рисунок А.14 – Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  различными образцами сорбента (№ 1 – № 12).