

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт инженерной физики и радиоэлектроники  
Базовая кафедра фотоники и лазерных технологий

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий баз.каф. ФилЛТ  
\_\_\_\_\_ А.Н. Втюрин  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

## МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**Адсорбция красителя эозина Y на поверхности комплексов  
из разнозаряженных природных полисахаридов**

16.04.01 Техническая физика

16.04.01.02 Оптическая физика и квантовая электроника

Научный руководитель	_____	профессор, д-р физ.-мат. наук	Е.А. Слюсарева
Выпускник	_____		М.В. Атаманова
Рецензент	_____	ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук	А.С. Александровский

Красноярск 2020

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Адсорбция красителя эозина Y на поверхности комплексов из разнозаряженных природных полисахаридов» содержит 39 страниц текстового документа, 34 использованных источника, 6 уравнений, 3 таблицы, 11 рисунков.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС, ХИТОЗАН, СУЛЬФАТ АРАБИНОГАЛАКТАНА, АДСОРБЦИЯ, ЭОЗИН Y, МОДЕЛЬ АДСОРБЦИИ ЛЕНГМЮРА-ФРЕЙНДЛИХА.

Объект исследования – новый полиэлектролитный комплекс, как адсорбент.

Цель исследования: качественная и количественная оценка адсорбционных свойств ПЭК по отношению к анионному красителю эозину Y при помощи спектральных методов.

В результате работы были определены свойства синтезированного материала, зафиксирована адсорбция красителя эозина Y спектральными методами, определено время установления адсорбционного равновесия, получены изотермы адсорбции и выполнен подбор модели. Определены константы адсорбции при вариации pH растворов и ионной силы, произведено сравнение с аналогами.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Общие подходы к описанию процесса адсорбции .....	6
1.2 Механизмы адсорбции и основные типы адсорбентов.....	8
1.3 Изотермы адсорбции и модели их описания .....	11
1.3.1 Уравнение Генри.....	12
1.3.2 Уравнение Фрейндлиха.....	12
1.3.3 Уравнение Ленгмюра .....	13
1.3.4 Уравнение Дубинина – Астахова.....	14
1.3.5 Уравнение Ленгмюра – Фрейндлиха .....	14
1.4 Преимущества адсорбентов на основе природных полимеров.....	15
1.5 Свойства хитозана, арабиногалактана и эозина Y .....	16
1.5.1 Хитозан .....	16
1.5.2 Сульфатированный арабиногалактан .....	17
1.5.3 Эозин Y .....	18
1.6 Роль спектральных методов в изучении адсорбции.....	18
2 Экспериментальная часть.....	20
2.1 Материалы и методы .....	20
2.1.1 Материалы .....	20
2.1.2 Оборудование.....	20
2.1.3 Синтез ПЭК .....	21
2.1.4 Проведение адсорбционных исследований .....	22
2.2 Результаты и их обсуждение .....	23
2.2.1 Свойства ПЭК .....	23
2.2.2 Спектральные свойства красителя при связывании.....	23
2.2.3 Адсорбция эозина Y при вариации рН.....	26
2.2.4 Адсорбция эозина Y при вариации ионной силы раствора.....	29
2.2.5 Сравнение адсорбционных свойств материала с аналогами.....	31
Заключение .....	34
Список использованных источников .....	36

## ВВЕДЕНИЕ

Спектральные исследования являются универсальным источником информации об окружающей среде. Они позволяют определить состав и свойства материалов по отклику среды на воздействие электромагнитного излучения. Сейчас в мире активно ведется поиск и разработка новых соединений, которые будут отвечать различным требованиям и позволят решить многие задачи, поэтому важно уметь эффективно определять свойства этих веществ на начальных этапах и давать характеристику происходящим с ними процессам.

Одним из обширных направлений в области создания новых материалов является изучение адсорбирующих способностей синтезированных веществ. Эта задача решается, в частности, методами спектроскопии, которые позволяют однозначно определить важные адсорбционные характеристики материала-адсорбента по отношению к различным классам веществ. Сложно преувеличить роль адсорбентов (которыми в широком смысле является любое твердое тело) в жизни человека, но что содержит в себе понятие адсорбции и какие материалы можно называть адсорбентами? Строго говоря, адсорбция – это обогащение или обеднение одного или более компонентов в межфазном слое (например, твердое тело – жидкость). Отсюда, адсорбент – твердое тело, на котором происходит адсорбция. Адсорбатом называют вещество, адсорбированное твердым телом, а адсорбтивом – вещество способное адсорбироваться, но ещё находящееся в объеме фазы [1]. В средах, где возможно протекание адсорбции, может установиться адсорбционное равновесие – это тот случай, когда скорости адсорбции и десорбции становятся равными.

Несмотря на то, что в мире насчитывается огромное количество адсорбирующих материалов, универсального адсорбента не существует. Все они отличаются друг от друга физико-химическими свойствами, способами получения, механизмами взаимодействия с окружающими их веществами. Для каждого конкретного случая необходим определенный адсорбент, который

будет обладать максимальной эффективностью по отношению к имеющемуся типу соединения в условиях свойств окружающей среды. Таким образом, разработка и поиск новых адсорбирующих материалов является актуальной задачей разных областей современной науки, а спектральные исследования – незаменимым и одним из самых удобных и действенных способов, позволяющих охарактеризовать процесс адсорбции.

Область наших исследований заключена в рамках молекулярной спектроскопии, которая инструментальными методами позволяет получить описание взаимодействий оптического излучения с молекулами исследуемого вещества. В роли адсорбента выступает впервые синтезированный полиэлектролитный комплекс (ПЭК) на основе хитозана; прототипом загрязнителя - краситель эозин Y. Предметом исследования является изучение протекания процесса адсорбции на новом адсорбенте. Таким образом, цель данной работы – качественная и количественная оценка адсорбционных свойств ПЭК по отношению к анионному красителю эозину Y при помощи спектральных методов. Для этого необходимо решить следующие задачи: установить факт адсорбции красителя, определить время установления адсорбционного равновесия, рассмотреть влияние внешних условий на протекание процесса адсорбции, таких как pH и ионная сила раствора.

В ходе работы описаны свойства полученного адсорбента, зафиксированы спектральные изменения красителя при связывании с ПЭК, осуществлена вариация условий протекания адсорбции и выполнен подбор моделей, описывающих процесс адсорбции для каждого случая.

# 1 Теоретическая часть

## 1.1 Общие подходы к описанию процесса адсорбции

Теория адсорбции базируется на знании математики, физики, химии, супрамолекулярной химии, биологии, химической технологии и является составной частью физической и коллоидной химии, называемой в современной литературе, физической химией дисперсных систем и поверхностных явлений [2].

Из общей термодинамики известно, что любой параметр системы однозначно может быть определен как минимум через два других. Относительно адсорбции этими параметрами могут быть давление  $p$  (концентрация  $c$ ) адсорбата и температура  $T$ . Тогда в общем виде записывают уравнение состояния адсорбционной системы:  $a = f(p, T)$ , или  $a = f(c, T)$  [3].

Обычно один из параметров поддерживают постоянным и адсорбцию графически изображают в виде следующих кривых:

- изотерма – это зависимость адсорбции от давления газа или от концентрации раствора при постоянной температуре;
- изобара – это зависимость адсорбции от температуры при постоянном давлении газа (изопикна - при постоянной концентрации);
- изостера – зависимость давления (или концентрации) от температуры при постоянной адсорбции [2].

Также термодинамические исследования позволяют дать описание поверхностному слою двумя методами: методом избыточных величин Гиббса и методом слоя конечной толщины. Первый является наглядным и позволяет проводить описание неоднородной фазы  $\alpha\beta$  (гетерогенный слой с реальной толщиной  $\delta$ , между гомогенными контактирующими фазами  $\alpha$  и  $\beta$ ) и получать термодинамические уравнения, в которых будут содержаться полные термодинамические характеристики. Также можно определить толщины поверхностных слоев, измерить поверхностную плотность вещества,

охарактеризовать состав межфазного слоя. Метод слоя конечной толщины и его различные модельные приближения, например, модель монослоя, широко применяются при адсорбции из растворов на поверхности твердых тел для определения полного содержания вещества в слое конечной толщины. В методе поверхностных избытков Гиббса рассматриваются поверхностные избытки термодинамических функций: внутренняя энергия –  $U_s$ , энтропия –  $S_s$ , свободная энергия Гиббса –  $G_s$  и Гельмгольца –  $F_s$ , химический потенциал –  $\mu$  и др. [3] Изменение этих величин может дать характеристику механизмам, по которым протекает адсорбция.

Кроме термодинамических исследований, для характеристики процесса адсорбции проводятся кинетические эксперименты. Они позволяют получить временные характеристики установления равновесного состояния, а также дают возможность зафиксировать этапы протекания адсорбции. Такие данные могут давать дополнительную информацию о предполагаемых механизмах взаимодействия в системе адсорбат-адсорбент.

Величины адсорбции газов и паров на твердых телах и соответствующие изотермы определяются статическими или динамическими методами. Статические методы состоят в том, что адсорбент помещается в среду (газ или жидкость), и, по установлении равновесия, измеряется равновесная концентрация (или давление) и количество поглощенного адсорбата. Динамический метод заключается в пропускании через слой адсорбента потока жидкости (газа) и в фиксировании появления «проскока» адсорбтива за слоем адсорбента. А в более точных работах – в измерении нарастания концентрации адсорбтива за слоем адсорбента после проскока [4].

Отделение адсорбата с адсорбентом от общего объема жидкости, может происходить путём седиментации, центрифугирования, диализа, высаливания, фильтрации и т.д. Такое разделение фаз позволяет определить значения равновесной концентрации вещества, находящегося в свободном состоянии (например, методами абсорбционной спектроскопии, высушиванием и др.).

Зависимость равновесной концентрации  $C_e$  от количества адсорбированного вещества  $q_e$ , представленная в уравнении (1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация адсорбата в моль/л;

$V$  – объем раствора в мл;

$m$  – масса адсорбента в мг/мл.

Открывает возможность применения различных моделей адсорбции (например, в виде построения изотерм адсорбции) для нахождения констант, характеризующих данный адсорбционный процесс.

## 1.2 Механизмы адсорбции и основные типы адсорбентов

В зависимости от характера сил, действующих между частицами (молекулами, атомами, ионами) адсорбата и адсорбента, различают физическую или ван-дер-ваальсову адсорбцию и химическую или хемосорбцию. Разграничение этих двух видов адсорбции часто связано с большими трудностями. Природу адсорбции можно установить, исследовав её кинетику и энергетику.

Физическая адсорбция на непористых адсорбентах протекает практически мгновенно, и скорость её слабо зависит от температуры. Хемосорбция, как и любая химическая реакция, протекает через образование активированного комплекса с преодолением энергии активации, т.е. является активированной адсорбцией. Скорость такой адсорбции сильно зависит от температуры. Однако бывают случаи, например, при хемосорбции кислорода и водорода на чистой поверхности металлов, когда адсорбция протекает очень быстро и практически без зависимости скорости её от температуры.



По характеру молекулярной адсорбции, определяемому химией поверхности, адсорбенты подразделяют на три типа. Первый тип – это «неспецифические» адсорбенты. Их поверхность не несет ни ионов, ни активных функциональных групп, ни связей или каких-либо центров с электронодонорными или электронакцепторными свойствами. Сюда относятся, например, графитированные сажи, нитрид бора, поверхности плотных монослоев насыщенных углеводородов и полимерных насыщенных углеводородов, а также окислы, модифицированные прививкой к их поверхности плотного слоя алифатических групп и т.п.

Второй тип – это «специфические» адсорбенты с поверхностью, несущей выдвинутые наружу и сосредоточенные в частицах малых размеров положительные заряды, например гидроксильные или карбоксильные группы с частично протонизированным водородом (протонные кислотные центры) или обменные катионы малого радиуса, расположенные около больших комплексных анионов, как в цеолитах,  $\text{BaSO}_4$  и других подобных солях, а также различные апротонные кислотные центры.

Третий тип адсорбентов – это также «специфические» адсорбенты, но в отличие от адсорбентов второго типа их поверхность несет сосредоточенные в звеньях малого радиуса отрицательные заряды, например группы CN, CO и т.п. на поверхности плотных монослоев или полимеров или выдвинутые наружу анионы малого радиуса и различные другие электронодонорные центры [5].

Связывание молекул загрязнителя с адсорбентом может осуществляться по нескольким механизмам:

- электростатическое взаимодействие;
- гидрофобное взаимодействие;
- Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие;
- образование водородных связей.

Электростатическое взаимодействие предполагает адсорбцию полярных молекул на адсорбенте, имеющем на поверхности ионы или диполи. В таком случае возникает взаимодействие ионов или диполей адсорбтива с

электростатическим полем адсорбента. При этом молекулы адсорбтива могут ориентироваться в электростатическом поле адсорбента, т.е. происходит ориентационное кулоновское взаимодействие.

Водородная связь возникает при адсорбции на адсорбентах, содержащих на поверхности гидроксильные группы таких молекул, как молекулы воды, спиртов, аммиака и аминов [6].

Силы Ван-дер-Ваальса зависят от расстояния между молекулами, их взаимной ориентации, строения и физических характеристик, прежде всего, от собственного дипольного момента и поляризуемости молекул. Их подразделяют на следующие категории:

- ориентационные – между полярными молекулами (диполь-диполь). Энергия взаимодействия пропорциональна кубу обратного расстояния между молекулами;

- индукционные (поляризационные) – между полярной и неполярной молекулами (постоянный диполь – наведённый диполь). Энергия взаимодействия пропорциональна обратному расстоянию в шестой степени;

- дисперсионные – между неполярными молекулами (наведенный диполь – наведённый диполь). Энергия взаимодействия пропорциональна обратному расстоянию в шестой степени [7].

Гидрофобное взаимодействие – сильное притяжение в воде между неполярными частицами. Причина гидрофобного взаимодействия – большая энергия водородной связи между молекулами воды, превосходящая энергию их взаимодействия с неполярными частицами. Термодинамическая невыгодность контакта воды с неполярными веществами и предопределяет сильное притяжение их молекул друг к другу [8].

Как правило в изучаемой системе одновременно разворачивается сразу несколько типов взаимодействий, разграничение которых является весьма непростой задачей. Для этого систему целенаправленно возмущают путем изменения полярности растворителя (так называемый метод спектральных сдвигов [9]), концентрации ионов в растворе, экранирующих заряд. Важная

информация для определения механизма межмолекулярного взаимодействия может быть получена с помощью квантово-химических расчетов и методов молекулярной динамики, в рамках термодинамического подхода, с помощью методов ИК-спектроскопии и т.д. [10].

### 1.3 Изотермы адсорбции и модели их описания

Сложность изучения адсорбции из растворов обусловлена возможностью адсорбции всех компонентов, что влияет на характер изотермы адсорбции и приводит к их разнообразию.

Чарльз Гильс (С.Н. Giles) предложил разделить изотермы адсорбции на 4 класса (S, L, H, C) по форме начального участка изотермы и на 5 типов по изменению формы кривой при более высоких концентрациях. Схема представлена на рисунке 1

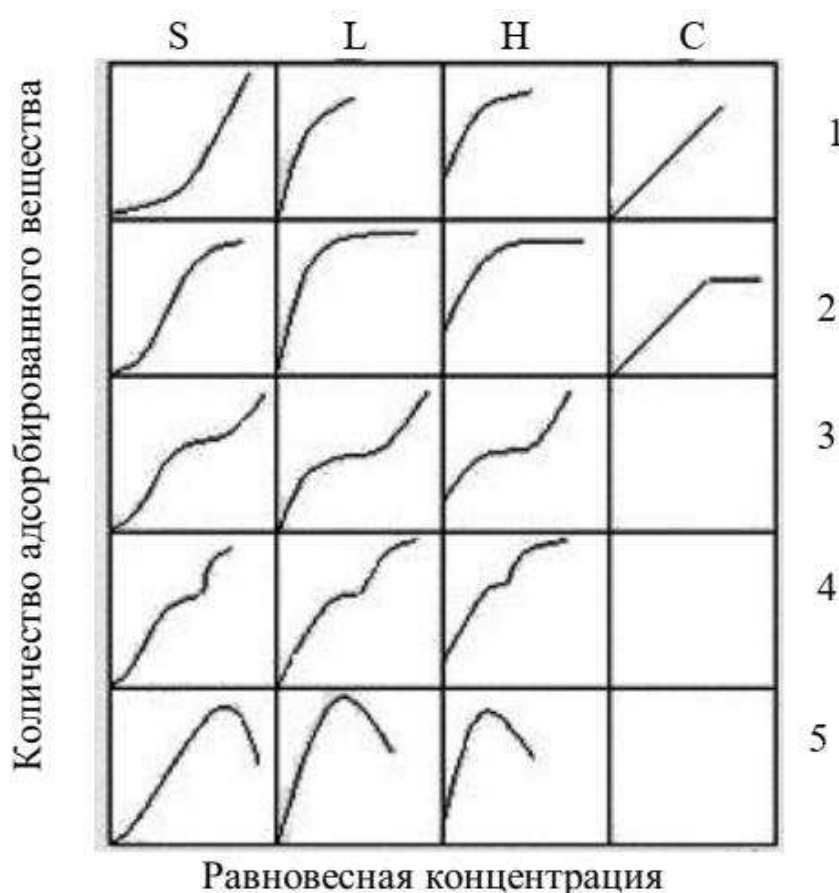


Рисунок 1 – Классификация изотерм адсорбции из растворов

Чаще всего экспериментальные изотермы адсорбции растворенных веществ из растворов имеют вид L1 или L2, поэтому для их анализа используют уравнения Ленгмюра, Френдлиха или Дубинина – Астахова, а для анализа линейных изотерм – уравнение Генри. О приемлемости этих моделей можно судить по значению среднеквадратичного отклонения  $R^2$ .

### 1.3.1 Уравнение Генри

При адсорбции из низкоконцентрированных растворов количество адсорбированного вещества прямо пропорционально содержанию адсорбтива в растворе. Следовательно, экспериментальная изотерма представляет собой прямую линию, выходящую из начала координат. Эти начальные участки хорошо описываются уравнением изотермы Генри, представленном в выражении (2):

$$\Gamma = K_H C, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции (моль/г);

$C$  – равновесная концентрация (моль/л);

$K_H$  – константа Генри (л/г), которая характеризует распределение вещества между адсорбентом и раствором. На её величину влияют температура и природа веществ, но она не зависит от концентрации адсорбтива.

### 1.3.2 Уравнение Фрейндлиха

Немецкий химик Герберт Макс Фрейндлих экспериментально показал, что количество адсорбированного вещества часто возрастает не пропорционально его концентрации в растворе, а значительно медленнее, согласно зависимости, представленной в выражении (3):

$$\Gamma = K_F C^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

где  $K_F$  – константа Фрейндлиха. Это уравнение хорошо описывает экспериментальные изотермы адсорбции в области средних заполнений в случае экспоненциального распределения неоднородностей поверхности адсорбента.

### 1.3.3 Уравнение Ленгмюра

Если на поверхности адсорбента может адсорбироваться только один слой молекул, то с ростом концентрации растворенного вещества происходит насыщение поверхности молекулами адсорбата. Эта теория основывается на следующих положениях:

- адсорбция локализована;
- адсорбционные центры энергетически эквивалентны;
- адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение Ленгмюра (4) широко используют для описания экспериментальных изотерм адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_L \left(\frac{C}{C_0}\right)}{1 + K_L \left(\frac{C}{C_0}\right)}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_{max}$  – максимальная величина адсорбции (моль/г);

$C_0$  – стандартная концентрация, равная 1 моль/л;

$K_L$  – константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра).

### 1.3.4 Уравнение Дубинина – Астахова

Уравнения Генри, Ленгмюра – Фрейндлиха и Фрейндлиха можно использовать для описания адсорбции на крупнопористых адсорбентах, когда диаметр пор намного больше размера молекул адсорбата. В случае микропор (радиус которых менее 2 нм), происходит объемное заполнение адсорбционного пространства. При этом имеет место одновременное взаимодействие адсорбированных молекул, как между собой, так и с поверхностью сорбента. Математическое описание процесса представлено в уравнении (5):

$$\Gamma = \Gamma_{max} \exp \left[ - \left[ \frac{RT}{E_{адс}^{хар}} \ln \left( \frac{C_{max}}{C} \right) \right]^n \right]. \quad (5)$$

где  $C_{max}$  – концентрация насыщенного раствора (моль/л);

$E_{адс}^{хар}$  – характеристическая энергия адсорбции (Дж/моль);

$n$  – показатель степени, выраженный целыми числами от 1 до 6 в зависимости от пористой структуры адсорбента.

Следует отметить, что в микропорах могут адсорбироваться только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор или равны им (ситовой эффект), поэтому микропористые адсорбенты с узким распределением пор по размерам называют молекулярными ситами. Наиболее известными, но не единственными представителями этой группы адсорбентов являются цеолиты [11].

### 1.3.5 Уравнение Ленгмюра – Фрейндлиха

Это комбинированная изотерма, которая объединяет модели Ленгмюра и Фрейндлиха (6):

$$q = \frac{q_m(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}{1+(K_{LF}C_e)^{n_{LF}}}, \quad (6)$$

где  $q_m$  и  $K_{LF}$  обозначают адсорбционную емкость и константу аффинности соответственно;

$n_{LF}$  – коэффициент неоднородности или мера интенсивности адсорбции.

При низких концентрациях адсорбата модель Ленгмюра – Фрейндлиха сводится к изотерме Фрейндлиха; в то время как при высоких концентрациях она предсказывает адсорбционную способность монослоя, которая характерна для изотермы Ленгмюра. При  $n_{LF} = 1$  уравнение (6) сводится к изотерме Ленгмюра [12].

#### 1.4 Преимущества адсорбентов на основе природных полимеров

В настоящее время всё большую актуальность приобретает разработка и изучение свойств адсорбентов на основе природных компонентов. Главное преимущество таких синтезируемых материалов заключается в низкой токсичности, экологической безопасности и относительно невысокой стоимости, ввиду доступности сырьевых ресурсов, которые зачастую являются отходами деятельности других промышленных производств. Такой подход позволяет делать многие производства более экологичными и снижает дополнительные затраты на утилизацию, что благоприятно сказывается на дальнейшем ценообразовании. Ещё одно преимущество таких адсорбентов заключается в возобновляемости составляющих их компонентов, примеры таких материалов – это адсорбенты на основе отходов древесины, адсорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов, и др. [13,14]

Также, материалы на основе природных компонентов, ввиду полученных свойств биосовместимости и безопасности использования, могут применяться не только для решения проблем окружающей среды, но и использоваться во

многих других областях, например, в медицине для адресной доставки лекарственных веществ к клеточным мишеням [15,16].

Таким образом, при оценке эффективности различных природных адсорбентов необходимо учитывать не одну характеристику, а их комплекс и природу материала.

## **1.5 Свойства хитозана, арабиногалактана и эозина Y**

### **1.5.1 Хитозан**

Хитозан – это природный катионный полисахарид, получаемый путём деацетилирования хитина, который в свою очередь добывается в результате обработки панцирей ракообразных. Благодаря своей универсальности, биосовместимости, усвояемости и низкой стоимости он считается многофункциональным полимером, применимым для различных целей, а его производство к тому же является экономически выгодным, так как решает проблему утилизации отходов других производств, ввиду того, что исходное сырьё – это побочные не востребуемые продукты иных сфер промышленной деятельности. Хитозан и его производные используются в области экологии и биомедицинской инженерии [17], также он является одним из наиболее перспективных полимеров на биологической основе для доставки лекарств, тканевой инженерии, генной терапии [18]. Состоит из  $\beta$ -(1 → 4)-2-ацетиамидо-D-глюкозы и  $\beta$ -(1 → 4) -2-амино-D-глюкозы. Имеет один первичный амин и две свободные гидроксильные группы для каждого мономера с единичной формулой  $C_6H_{11}O_4N$  [19]. Химическая формула представлена на рисунке 2.



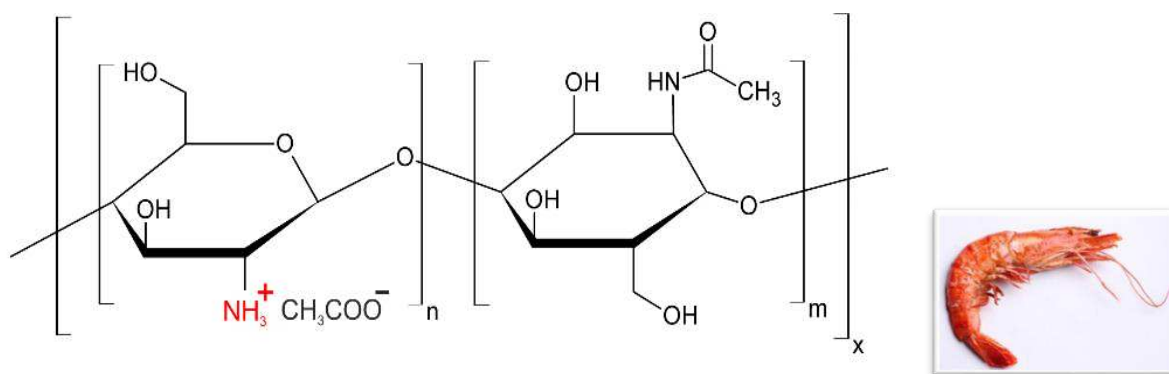


Рисунок 2 – Химическая формула и сырье-источник хитозана

### 1.5.2 Сульфатированный арабиногалактан

Сульфатированные производные арабиногалактана (АГ) являются аналогом гепарина – вещества животного происхождения, обладающего антикоагулянтной активностью [20]. Однако, в отличие от гепарина, они могут не быть подвержены заражению патогенами и вирусами. Сульфатированные производные полисахаридов проявляют высокую антикоагулянтную и гиполипидемическую активность, что делает перспективным их применение для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний [21]

Сульфат арабиногалактана [22], выделенный из сибирской лиственницы, является водорастворимым компонентом с отрицательным зарядом поверхности. Его химическая формула представлена на рисунке 3.

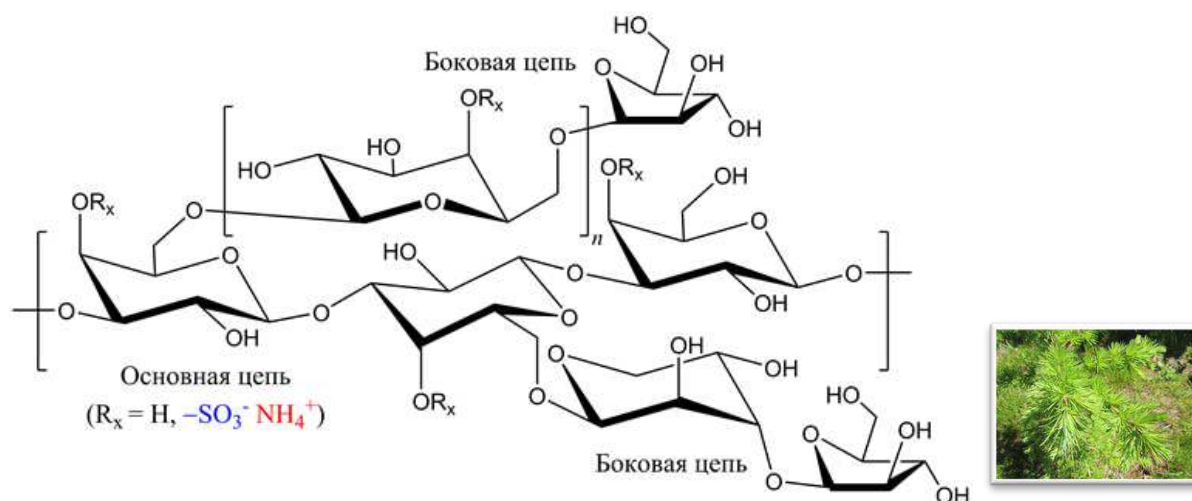


Рисунок 3 – Химическая формула и сырье-источник сульфата арабиногалактана

### 1.5.3 Эозин Y

Эозин Y (эозин H; англ. Eosin Yellowish) — форма эозина, динатриевая соль 2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеина, образуется при бромировании флуоресцеина. Представитель ароматических углеводов. Способен к фотодинамическому образованию синглетного кислорода. Структурная формула изображена на рисунке 4. Широко применяется в гистологии и цитологии в качестве цитоплазматического красителя. для сенсбилизации фотоматериалов, как индикатор в аналитической химии; также как краситель для окраски белков при электрофорезе в полиакриламидном геле. Красновато-коричневый порошок, хорошо растворимый в воде.

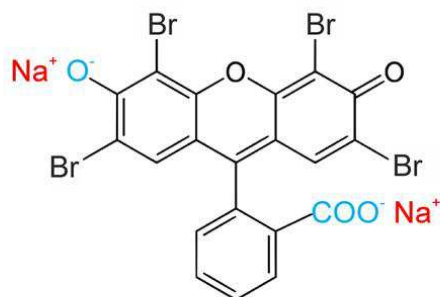


Рисунок 4 – Структурная формула эозина Y

## 1.6 Роль спектральных методов в изучении адсорбции

Изучение адсорбции – частный случай изучения межмолекулярных связей в веществе, поэтому для её описания применимы все те же методы, которые используются и при исследовании свойств любых веществ.

Спектральные методы могут отличаться в зависимости от изучаемого диапазона энергий (длин волн) и поставленных задач. Характеристику материалов, в том числе и наноразмерных, можно проводить спектральными методами анализа абсорбционной спектроскопии видимого, ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов, рамановской спектроскопии, а также

люминесцентным анализом. Все эти методы позволяют идентифицировать атомы, молекулы, в том числе группы молекул, и разделяются по способу измерения спектров. Так люминесцентный анализ заключается в работе со спектрами люминесценции; абсорбционная спектроскопия рассматривает поглощение (отражение) света, при прохождении его через вещество; нефелометрия связана с рассеянием света на неоднородностях материала, а также на молекулах.

Атомная, молекулярная и ядерная спектроскопия дают информацию о переходах в атомах и молекулах соответственно, а последняя позволяет идентифицировать элементы, входящие в состав данного вещества. Спектральными методами можно идентифицировать разные типы переходов, находящихся в большом энергетическом диапазоне. Электронные уровни внутренних электронных оболочек измеряют с помощью рентгеновской спектроскопии (около 10 эВ); электронные уровни внешних оболочек - спектроскопии в ближней УФ, видимой и ближней ИК областях - это наиболее распространённый метод анализа на уровне единиц эВ; колебания ядер в молекуле относительно положения равновесия – инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) (десятые доли эВ, также очень распространённый метод анализа). Вращательные уровни колебания в молекулах – это уже меньшие величины, сотые эВ, и меньшая ИК спектроскопия; спиновое расщепление электронных уровней порядка сотых и тысячных эВ – спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР); ядерные спины – ядерный магнитный резонанс.

Все эти методы позволяют получить достаточно подробные сведения относительно строения вещества и взаимодействия между его компонентами. Реальный спектр поглощения довольно сложен, но при анализе даёт информацию о свойствах вещества, позволяет понять его строение, структуру, наличие связей и даже идентифицировать сложное вещество по специфическому спектру.

## **2 Экспериментальная часть**

### **2.1 Материалы и методы**

#### **2.1.1 Материалы**

В качестве прототипа загрязнителя был использован представитель ароматических соединений - краситель эозин Y (производство Sigma-Aldrich). Химическая формула  $C_{20}H_8Br_4O_5$ . Молярная масса 647,89 г/моль.

Для синтеза нового адсорбента использовались разнозаряженные полисахариды. Поликатион хитозан из панциря креветки (производство Sigma-Aldrich, CAS Number 9012-76-4) с молекулярной массой 20-200 кДа и степенью деацетилирования 88%. Полианион сульфат арабиногалактана, полученный из арабиногалактана древесины лиственницы сибирской (*Larix sibirica* Ledeb.) производства ООО «Химия древесины» (Россия) под наименованием препарата «ФиброларС» по методике, описанной ранее [12]. Средняя молекулярная масса арабиногалактана была определена как ~17 кДа [23], степень сульфатирования 32,4% [12].

Базовые растворы красителя имели концентрацию 1383,8 мг/л. Для изменения ионной силы растворов применялся хлорид натрия с базовой концентрацией 4 М, для изменения pH в растворы добавлялась соляная кислота с концентрацией 0,05 М.

#### **2.1.2 Оборудование**

Распределение частиц ПЭК по размерам измерено методом динамического рассеяния света с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Угол рассеяния составлял  $173^\circ$ ; длина волны лазерного излучения 532 нм. Анализ автокорреляционной функции проведен методом кумулянтного анализа. Измерение каждого образца проводилось в 3

сериях с 20 повторениями в каждой серии. Дзета-потенциал частиц был измерен методом электрофоретического рассеяния света; данные были получены в 4 сериях по 50 повторений в каждой.

SEM-изображения ПЭК были получены на сканирующем электронном микроскопе S-5500 (Hitachi, Япония).

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США) с использованием интегрирующей сферы для учета вклада рассеянного излучения. Для измерения спектров красителей в интервале его концентраций (2-235 мг/л) был использован набор кювет, оптический путь которых составлял 1, 2, 4 и 10 мм.

Исследование процесса быстрой кинетики проводилось в диапазонах УФ-видимой спектроскопии методом остановленного потока на спектрометре SX20 (Applied Photophysics), оснащенный фотодиодной линейкой (PDA) и термостатируемой измерительной ячейкой при температуре  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Смешивание компонентов производилось в соотношении 1:1. Спектры поглощения в следующих интервалах: 0,25 ÷ 180 с были сняты с шагом в 250 временных интервалов. Долгая кинетика измерялась на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США) в течение 6 часов.

### **2.1.3 Синтез ПЭК**

За основу синтеза была взята методика, описанная ранее для хитозана и другого сульфатированного биополимера – хондроитин сульфата [24,25]. Синтез ПЭК производился путем самосборки: к 0,1% масс. раствору хитозана с ионной силой 0,15М и рН 5.46 добавлялся 0,1% масс. раствор сульфатированного арабиногалактана в пропорции 2:1. Схема синтеза представлена на рисунке 5.

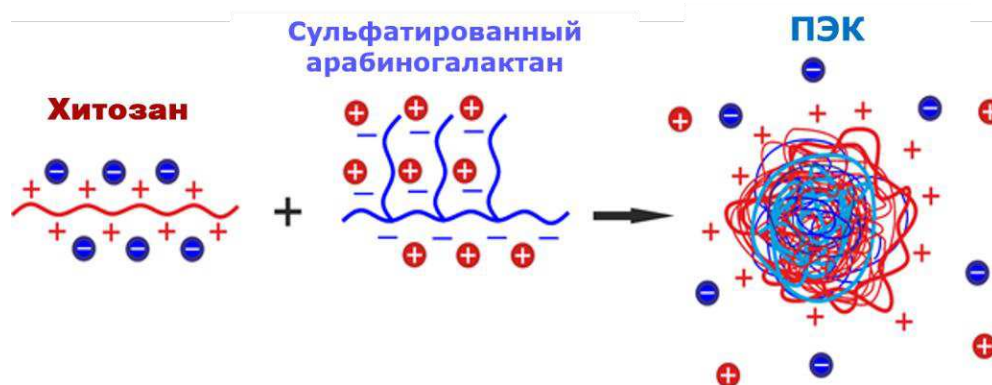


Рисунок 5 – Схема синтеза ПЭК

Активное смешивание компонентов производилось в течение не менее двух часов. Затем раствор центрифугировался, а осадок ресуспендировался в дистилляте с рН 5.5. Таким образом был получен коллоидный раствор ПЭК. Синтез обеспечивает коллоидную стабильность раствора на протяжении не менее одного месяца, с сохранением размера частиц.

Характеристики исходных компонентов делают синтезированный материал уникальным - он является безопасным для окружающей среды, в том числе и при утилизации; обладает дешевизной и доступностью, особенно в сибирском регионе.

#### 2.1.4 Проведение адсорбционных исследований

Концентрация ПЭК (в г/л) оценивалась путем взвешивания сухого остатка. Все манипуляции с ПЭК проводились не позже трех дней с момента синтеза.

Обработка и анализ спектров поглощения проводились посредством программы Origin. При анализе спектров эозина  $Y$  в коллоидном растворе были учтены параметры, искажающие форму контура: спектральная чувствительность ФЭУ, фон от растворителя.

Подготовка образцов и эксперименты проводились при температуре  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

Все измерения проводились с концентрацией коллоидного раствора ПЭК равной  $0,5 \pm 0,1$  г/л.

Для данной системы при этой температуре все полученные результаты являются воспроизводимыми.

## 2.2 Результаты и их обсуждение

### 2.2.1 Свойства ПЭК

Аттестация синтезированных частиц ПЭК показала распределение по размерам с преимущественным значением в 400 нм. Индекс полидисперности, являющийся мерой распределения размеров частиц, составил  $PDI = 0,13 - 0,14$ . Величина дзета-потенциала  $\zeta = +40$  мВ определяет заряд поверхности и коллоидную стабильность частиц. Полученная величина подтверждает стабильность комплексов, как заряженных частиц. Фотография, сделанная с помощью SEM-микроскопии, представлена рисунке 6.

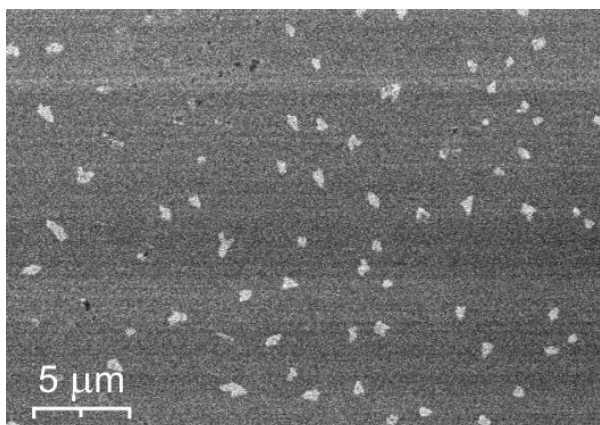


Рисунок 6 – Фотография ПЭК с электронного микроскопа

### 2.2.2 Спектральные свойства красителя при связывании

При добавлении красителя к раствору ПЭК для эозина Y наблюдается смещение спектра поглощения в красноволновую область, наряду с этим

происходит уширение спектра и изменение его формы, по сравнению со спектром эозина Y в буферном растворе с pH 5.6. Зафиксированные изменения представлены на рисунке 7.

[изъято]

Рисунок 7 – Спектральные характеристики эозина Y

Эти спектральные различия, также представленные на рисунке 8, говорят об изменении состояния, в котором находятся молекулы эозина Y, т.е. справедливо утверждать, что в растворе протекает процесс адсорбции красителя на частицах ПЭК, а полученные спектры, таким образом, отражают совокупность спектральных характеристик, присущих одновременно связанным и находящимся в свободном состоянии молекулам эозина Y.



Рисунок 8 – Изменение цвета раствора. Слева – эозин Y в ПЭК; справа – эозин Y в буфере



При этом наибольшее смещение наблюдается на длине волны [изъято] которая также является пиком поглощения для эозина Y. Это значение целесообразно использовать в качестве одного из основных параметров при дальнейших экспериментах и расчетах.

Если рассмотреть скорость изменения оптической плотности от времени, то можно получить информацию о характерном времени установления адсорбционного равновесия в выбранной системе. Кинетические исследования для раствора ПЭК с добавлением эозина Y проводились на длине волны [изъято]. В ходе работы была произведена оценка быстрой кинетики, с помощью применения метода остановленного потока, во временном диапазоне 0,001 ÷ 180 с. Долгая кинетика фиксировалась на протяжении 6 часов. Полученные данные, представленные на рисунке 9, после математической обработки, позволили определить 3 основных времени:

[изъято]

Рисунок 9 – Кинетические исследования

$t =$  [изъято] – соответствует резкому падению оптической плотности приблизительно на 15% одновременно со смещением спектра в красную область; за следующее значение времени  $t =$  [изъято] оптическая плотность продолжает незначительно уменьшаться, сдвига спектра уже не наблюдается;

за время [изъято] происходит падение оптической плотности на величину ещё около 8-9% и далее практически не изменяется – это и определяет время, необходимое для полного установления адсорбционного равновесия.

Данная система показала довольно быструю кинетику связывания, по сравнению как с полиэлектролитными аналогами на основе хитозана, так и по сравнению с другими адсорбентами [12]. Это открывает новые ситуативные применения данного комплекса не только в качестве быстрореагирующего адсорбента, но и в других областях человеческой деятельности.

### **2.2.3 Адсорбция эозина Y при вариации pH**

Используя в работе положительно заряженные частицы адсорбента и анионный краситель эозин Y в качестве адсорбтива, разумно предполагать существование между этими компонентами электростатических взаимодействий, возможно даже как преимущественных. С целью проверки этого механизма, в практике изучения адсорбции рассматривают изменение величины адсорбционной ёмкости в зависимости от кислотности среды, особенно характерны такие эксперименты для соединений на основе хитозана. Вариация pH даёт избыток катионов водорода или гидроксогрупп: одни могут обеспечивать образование дополнительных сайтов связывания на адсорбенте, увеличивая таким образом его максимальную ёмкость; а вторые выступать конкурентами за места посадки на адсорбенте, вследствие чего адсорбционная ёмкость рассматриваемого материала уменьшается. Распределение ролей для компонентов при диссоциации кислоты или щелочи (например, как в нашем случае, HCl) зависит от заряда поверхности адсорбента. Кроме того, реальные условия использования ПЭК как адсорбента, могут не быть нейтральными, поэтому важно знать, как будут вести себя частицы ПЭК по отношению к эозину Y, например, в воде с различным значением pH или в физиологических жидкостях организма человека.

Для нашего эксперимента использовались три концентрации соляной кислоты в диапазоне [изъято] мкМ, Реальное рН растворов оказалось отличным от расчётных [изъято] и составило значения [изъято]. Способность удерживать значение рН среды говорит о буферных свойствах раствора ПЭК. Далее к подготовленным образцам с различным значением рН добавлялся краситель в диапазоне концентраций [изъято]. Образцы выдерживались не менее 17 часов. Далее путём физического разделения фаз, а именно центрифугированием, ПЭК, связанный с красителем, был осаждён. Спектры поглощения надосадочной жидкости, содержащей в себе остаточную концентрацию эозина  $Y$  в свободном состоянии, были измерены для всех исследуемых добавлений красителя. Далее, используя закон Бугера-Ламберта-Бера и зависимость количества адсорбированного адсорбата от равновесной концентрации (1), были получены данные, отражающие течение процесса адсорбции, они представлены на рисунке 10.

[изъято]

Рисунок 10 – Изотермы адсорбции при вариации концентрации ионов водорода

Все изотермы описываются в рамках теории модели Ленгмюра-Фрейндлиха. Соответствие её теории, даёт возможность сделать выводы о

характере взаимодействия системы адсорбент-адсорбат. Связывание красителя в данном случае может быть не однослойным. Также из рисунка 10 видно увеличение значения адсорбционной ёмкости при уменьшении pH, максимальное значение  $q_m$  при этом составило  $465 \pm 93$  мг/г. Предположительно, это происходит в виду того, что при диссоциации HCl, катионы водорода образуют с полиэлектролитными комплексами дополнительные  $\text{NH}_3^+$  связи, которые в данной ситуации являются для анионного эозина Y дополнительными адсорбционными центрами. Кроме количественной константы адсорбционной ёмкости, модель изотермы даёт значения для двух других параметров – адсорбционного показателя и константы аффинности. Адсорбционный показатель  $n$  или, иначе его ещё называют, фактор гетерогенности, принимая значение меньше единицы – характеризует нормальный процесс адсорбции, равное единице – приводит изотерму Ленгмюра-Фрейндлиха к изотерме Ленгмюра, которая характеризует процесс адсорбции как однослойный, а значение больше единицы говорит о наличии кооперативных процессов, а именно, присутствия взаимодействия адсорбат-адсорбат. Также значение от 0 до 1 показывает степень однородности поверхности адсорбента – чем ближе к 0, тем она меньше. В нашем случае оно составило [изъято] для всех изотерм, что характеризует процесс протекания адсорбции как нормальный. Константа аффинности  $K$  (л/мг) величина, обратная константе диссоциации комплекса, отражает степень сродства адсорбата и адсорбента. Численные значения констант представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Константы адсорбции при добавлении HCl

[изъято]

Таким образом, полученные изотермы Ленгмюра-Фрейндлиха описывают адсорбционный процесс между ПЭК и эозином Y, как сильное взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом, увеличивающееся при уменьшении pH среды; увеличение значения адсорбционной ёмкости с увеличением концентрации ионов водорода (или уменьшением значения pH раствора) характеризует адсорбцию как результат действия электростатических сил между заряженными частями молекул загрязнителя и поверхности частицы-адсорбента, при этом созданные катионами водорода дополнительные сайты связывания, существенно не изменяют принципиальный характер протекания адсорбции.

#### **2.2.4 Адсорбция эозина Y при вариации ионной силы раствора**

Варьирование ионной силы проводилось в диапазоне [изъято]  
Полученные значения, представленные на рисунке 11, описываются, как и в предыдущем случае, в рамках модели Ленгмюра-Фрейндлиха.

[изъято]

Рисунок 11 – Изотермы адсорбции при вариации ионной силы раствора

Увеличение концентрации соли приводит в первую очередь к изменению формы изотерм, а именно: в области низких значений концентраций добавления эозина  $Y$  появляется вогнутый участок, который тем сильнее и продолжительнее, чем больше концентрация NaCl. Однако, значение величины, характеризующей насыщение поверхности ПЭК красителем, изменяется в небольшом диапазоне. Что касается констант, то значение фактора гетерогенности  $n$  увеличивается с ростом концентрации соли – [изъято]

[изъято] То есть при появлении ненулевой ионной силы, адсорбция проходит через все стадии - от нормального процесса адсорбции, до возникновения кооперативных процессов. Константа аффинности  $K$  при этом уменьшается с ростом ионной силы раствора, что говорит об ослаблении взаимодействий между адсорбентом и адсорбатом. Появление вогнутости на изотермах отражает уменьшение значений адсорбированного адсорбата для каждого добавления NaCl, и оно тем меньше, чем большая концентрация соли была добавлена в раствор изначально. Такое может происходить из-за усиления двойного электрического слоя вокруг частиц адсорбента, который препятствует доступу молекул анионного красителя к ПЭК. Такое поведение вполне характерно для процессов, происходящих по электростатическим механизмам. В нашем случае, когда электростатика была осложнена появлением в системе соли, стало видно, что в процесс адсорбции включены и другие механизмы, т.к. адсорбция полностью не прекращается. Увеличение фактора гетерогенности фиксирует существование кооперативных эффектов, которые говорят о том, что одна молекула эозина  $Y$  связавшись с ПЭК, может облегчать посадку другой молекуле. Известно, что молекулы эозина  $Y$  могут взаимодействовать между собой по гидрофобному принципу, отсюда, можно предположить, что гидрофобные взаимодействия вносят свой вклад в процесс адсорбции. Однако, несмотря на появление большого препятствия в виде экранирования зарядов, мешающего посадке красителя на ПЭК, при достижении достаточной концентрации эозина  $Y$  в растворе, снижение максимальной ёмкости

наблюдается [изъято]  
[изъято] Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Константы адсорбции

[изъято]

Таким образом, с увеличением ионной силы, электростатические взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом уменьшаются и начинают проявляться кооперативные эффекты, но после достижения достаточной концентрации красителя в растворе, адсорбционная ёмкость  $q_m$  для каждого добавления соли варьируется [изъято] максимальная составляет [изъято] минимальная  $q_m$  составляет [изъято] При этом все изотермы описываются с коэффициентом корреляции, отражающем точность описания данных (где  $R > 0,95$  - хорошее соответствие),  $R = 0,981 \div 0,998$ .

### 2.2.5 Сравнение адсорбционных свойств материала с аналогами

В мире производится большое множество материалов на основе хитозана. В таблице 3 представлены некоторые соединения, чьи адсорбционные свойства по отношению к анионным красителям были исследованы учеными. Эта информация позволяет сравнить результаты текущего исследования с ранее полученными константами и оценить эффективность изучаемого ПЭК.

В первую очередь, стоит обратить внимание на такие же полиэлектролитные комплексы, созданные методом самосборки, но с использованием хондроитин сульфата, либо гиалуроната. Эти частицы

показали максимальную адсорбционную емкость для pH 5.6  $115 \pm 58$  мг/г и  $63 \pm 28$  мг/г соответственно. ПЭК на основе хитозана и сульфата арабиногалактана, представленный в данной работе, показывает в несколько раз превышающие значения адсорбционной ёмкости [изъято] что говорит о большей адсорбционной эффективности по отношению к эозину Y. Химическая модификация хитозана тетраэтиленпентамином показывает удаление 292,4 мг эозина Y одним граммом вещества, что немного превышает наши результаты. Остальные материалы, синтезированные с использованием хитозана, по отношению к анионным красителям показывают значения максимальной адсорбционной емкости в диапазоне от  $71 \div 305$  мг/г. Исключение составляют пористые частицы на основе хитозана – для них при pH 3 и  $T = 30^\circ\text{C}$   $q_m$  составило 1498 мг/г. Отсюда видно, что полученные значения для исследуемого ПЭК характеризуют его как обладателя хороших адсорбционных способностей по отношению к анионному красителю эозину Y, в том числе и при низких значениях pH, для которых  $q_m$  составило 493 мг/г, и при этом, это не является предельно допустимым случаем. Полученные данные после сравнения с материалами-аналогами показывают хорошую конкурентную способность и открывают дальнейшие перспективы для изучения.

Таблица 3 – адсорбция анионных красителей адсорбентами на основе хитозана

Адсорбент	Загрязнитель (анионный краситель)	$q_m$ , мг/г	Источник
ПЭК на основе хитозана и хондроитин сульфата	Эозин Y	$31 \pm 2$ (pH 4.6) $115 \pm 58$ (pH 5.6)	[24]
ПЭК на основе хитозана и гиалуроната	Эозин Y	$43 \pm 7$ (pH 4.6) $63 \pm 28$ (pH 5.6)	[24]
Химическая модификация хитозана тетраэтиленпентамином	Эозин Y	292, 4	[4]
Композитные шарики на основе хитозана	Конго красный	135	[27]
Мезопористые композиты функционализированные хитозаном	Кислотный красный 18	201,2 (30 °C)	[28]
Пористые частицы на основе хитозана	Реактивный синий 19	1498 (30 °C, pH 3)	[29]
Хитозан, модифицированный цеолитом	Безактивный оранжевый 16	305,8 (pH 6)	[30]



## Окончание таблицы 3

Хитозан-модифицированный палыгорскит	Реактивный желтый 3RS	71,38	[31]
Модифицированные хитозаном магнитные графитированные многостенные углеродные нанотрубки	Конго красный	263,3 (рН 6.3)	[32]
Хитозановые гидробусы	Конго красный	92,59	[33]
N,O-карбоксиметил-хитозановый нанокомпозит	Конго красный	74,24	[34]
Сшиваемые микрогранулы из гидрогеля на основе хитозана	Кислотный оранжевый 7	1670	[35]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были получены следующие результаты:

- 1) по отработанной методике синтезированы новые стабильные частицы из природных полимеров: хитозана и сульфатированного арабиногалактана;
- 2) зафиксировано изменение спектральных характеристик красителя эозина Y (прототипа загрязнителя), что говорит о течении адсорбционного процесса на ПЭК;
- 3) выполнено физическое разделение адсорбированного красителя с ПЭК и неадсорбированной части путём седиментации;
- 4) проведены кинетические исследования с целью выявления времени установления адсорбционного равновесия. Получены три константы, характеризующие этапы адсорбции [изъято] . Отличительной особенностью данного ПЭК является быстрая кинетика;
- 5) произведена оценка влияния pH среды на течение адсорбции. Выявлена тенденция к увеличению адсорбирующей способности ПЭК при увеличении концентрации ионов водорода;
- 6) произведена оценка влияния ионной силы среды на протекание адсорбции. Зафиксированы изменения характера адсорбционного процесса и появление эффекта кооперативности;
- 7) подбор модели адсорбции показал хорошее соответствие ( $R = 0,981 \div 0,999$ ) с изотермами Ленгмюра-Фрейндлиха для всех полученных данных;
- 8) максимальная адсорбционная емкость составила  $465 \pm 93$  мг/г при pH 4.6, что говорит о хороших адсорбционных способностях по сравнению с аналогами на основе хитозана;
- 9) полученные данные не опровергают предположения об электростатическом характере взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом;

10) численные значения констант адсорбции в совокупности с предполагаемыми механизмами и быстрой кинетикой открывают перспективы дальнейшего исследования и использования данного ПЭК не только в качестве адсорбента, способного на быструю реакцию к окружающей среде, но и в качестве заряженной частицы, обладающей достаточной ёмкостью, которая может получить применение не только в экологии, но и, например, в медицинской сфере.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки, проект № 18-43-242003

Результаты докладывались на трёх международных конференциях:

- XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектив Свободный – 2019» (диплом II степени);
- 58-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2020 (диплом II степени);
- Юбилейная международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 50-летию проведения Первой летней школы по люминесценции в Иркутске (LLPh-2019).

Статья «Adsorption of eosin Y on polyelectrolyte complexes based on chitosan and arabinogalactan sulfate» направлена в печать.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
2. Конюхов, В.Ю. Полимеры и коллоидные системы: уч пособие / В.Ю. Конюхов. – М: МГУП, 1999. – 101 с.
3. Макаревич, Н.А. Теоретические основы адсорбции: уч. пособие / Н.А. Макаревич, Н.И. Богданович. – Архангельск: САФУ, 2015. – 362 с.
4. Курс физической химии. Т. 1. / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин, А.В. Кисилев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин. – Москва: Химия, 1964. – 624 с.
5. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М: Наука, 1972. – 459 с.
6. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия. – 1975. – 464 с.
7. Еремин, В.В. Основы общей и физической химии: учеб. пособие / В.В. Еремин, А.Я. Борщевский. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2012. – 848 с.
8. Пчелин, В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсионных системах / В.А. Пчелин. – М.: Знание, 1976. – 64 с.
9. Huang, X.Y. Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal / X.Y Huang, X.Y Mao, H.T Bu, X.Y Yu, et al. // Carbohydrate Research. – 2011. – V. 346. – P. 1232-1240.
10. Слюсарева, Е.А. Реакции с участием возбужденных состояний флуоресцеиновых красителей: монография / Е.А. Слюсарева. – Красноярск: СФУ, 2020. – 191 с.

11. Нецкина, О.В. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: метод. пособие / О.В. Нецкина. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. – 17 с.
12. Slyusarenko, N.V. Synthesis and properties of in-terpolymer complexes based on chitosan and sulfated arabinogalactan / N.V. Slyusarenko, N.Yu. Vasilieva, A.S. Kazachenko, et. al. // Polymer Science. – 2020. – V. 62. – P. 272-278.
13. Abdolali, A. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column / A. Abdolali, H.H. Ngo, W. Guo, J.L. Zhou, J. Zhang et al. // Bioresource Technology. – 2017. – V. 229. – P. 78-87.
14. Afroze, S. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptusheathiana bark biomass / S. Afroze, T.K. Sen, H.M. Ang // Res Chem Intermed. – 2016. – V. 42. – P. 2343-2364.
15. Poddar, P. Synthesis of a new triple-responsive biocompatible block copolymer: Self-assembled nanoparticles as potent anticancer drug delivery vehicle / P. Poddar, P. Maity et al. // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – V. 151.
16. Wei, Sh. Synthesis of chitosan aerogels as promising carriers for drug delivery: A review / Sh. Wei, Y.Ch. Ching, Ch. H. Chuah // Carbohydrate Polymers. – 2020. – V. 231.
17. Kim, S.W. Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): a review / S.W. Kim, N. Rajapakse // Carbohydr. Polym. – 2005. – P. 357-368.
18. Zhang, S. Hydroxyapatite coatings for biomedical applications / S. Zhang. – Boca Raton: CRC Press. – 2013. – 469 с.
19. Bakshi, P.S. Chitosan as an environment friendly biomaterial – a review on recent modifications and applications / P.S. Bakshi, D. Selvakumar, K. Kadirvelu, N.S. Kumar // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – V. – 150. – P. 1072-1083.

20. Desai, U.R. New antithrombin-based anticoagulants / U.R. Desai // *Medicinal Research Reviews*. – 2004. – V. 24. – P. 151-181.
21. Alban, S. Anticoagulant sulfated polysaccharides: Part I. Synthesis and structure–activity relationships of new pullulan sulfates / S. Alban, A. Schauerte, G. Franz // *Carbohydrate Polymers*. – 2002. – V. 47. – P. 267-276.
22. Пат. 2521649 Российская Федерация, МПК С 08 В 37/00.(2006.01) Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана / Н. Ю. Васильева и др. – № 2013109669/13; заявл.04.03.13; опубл. 10.07.14, Бюл. Изоб.
23. Черонис, Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Т.С. Ма. – М.: Химия, 1973. – 575 с.
24. Slyusareva, E. Spectral study of fluorine dyes adsorption on chitosan-based polyelectrolyte complexes / E. Slyusareva, M. Gerasimova, A. Plotnikov, A. Sizykh // *Colloid Interface Sci*. – 2014. – V. 417. – P. 80–87.
25. Slyusareva, E. Synthesis and characterization of chitosan-based polyelectrolyte complexes doped with xanthene dyes / E. Slyusareva, M. Gerasimova, V. Slabko, N. Abuzova, A. Plotnikov, A. Eychmüller // *Phys. Chem. Phys.* – 2015. – V. 16. – P. 3997.
26. Peng, Y. Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal / Y. Peng, D. Chen, J. Ji, Y. Kong, H. Wan, C. Yao // *Applied Clay Science*. – 2013. – V. 74. – P. 81-86.
27. Gao, Q. Preparation, characterization, and adsorption evaluation of chitosan-functionalized mesoporous composites / Q. Gao, H. Zhu; W.J. Luo; S. Wang; C.G. Zhou // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2014. – V. 193. – P. 15-26.
28. Jiang, X. Adsorption of c.I. Reactive blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan / X. Jiang, Y. Sun, L. Liu, S. Wang. X. Tian // *Chem. Eng. J.* – 2014. – V. 235. – P. 151-157.
29. Nešić, A.R. Modification of chitosan by zeolite a and adsorption of bezactive orange 16 from aqueous solution / A.R. Nešić, S.J. Veličković, D.G. Antonović // *Compos. B: Eng.* – 2013. – V. 53. – P. 145-151.

30. Peng, Y. Chitosan-modified palygorskite: Preparation, characterization and reactive dye removal / Y. Peng, D. Chen, J. Ji, Y. Kong, H. Wan, C. Yao // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – V. 74. – P. 81-86.
31. Zhu, H. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan modified magnetic graphitized multi-walled carbon nanotubes for highly effective removal of a carcinogenic dye from aqueous solution / H. Zhu, Y. Fu, R. Jiang et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 285 – P. 865-873.
32. Chatterjee, S. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics / S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha // *Colloid Surf. A.* – 2007. – V. 299. – P. 146-152.
33. Wang, L. Adsorption behaviors of congo red on the N,O-carboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite / L. Wang, A. Wang // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V. 143. – P. 43-50.
34. Kuroiwa, T. Cross-linkable chitosan-based hydrogel microbeads with pH-responsive adsorption properties for organic dyes prepared using size-tunable microchannel emulsification technique / T. Kuroiwa, H. Takada, A. Shogen, K. Saito et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2017. – V. 514. – P. 69-78.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Институт инженерной физики и радиоэлектроники  
Базовая кафедра фотоники и лазерных технологий

УТВЕРЖДАЮ  
Заведующий баз.каф. ФилТ



А.Н. Втюрин

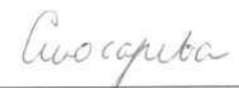


« 07 » июля 2020 г.

## МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Адсорбция красителя эозина Y на поверхности комплексов  
из разнозаряженных природных полисахаридов

16.04.01 Техническая физика

16.04.01.02 Оптическая физика и квантовая электроника

Научный руководитель		профессор, д-р физ.-мат. наук	Е.А. Слюсарева
Выпускник			М.В. Атаманова
Рецензент		ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук	А.С. Александровский

Красноярск 2020