

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО КСАНТАНА

Ямашкин С. А., Ревин В. В., Черентаев А. Н.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный педагогический институт им. М. Е. Евсевьева», Саранск, Россия (430007, г. Саранск, ул. Студенческая, 11а), yamashk@yandex.ru

С целью получения материала с возможными адсорбционными свойствами микробный полисахарид ксантан был обработан гидроксидом натрия. Полученный щелочной ксантан введен в реакцию с натриевой солью монохлоруксусной кислоты. По сравнительным данным ИК-спектров исходного ксантана и полученного модификата обнаружено увеличение в молекуле числа карбоксильных групп, что свидетельствует о получении карбоксиметилксантана. Установлено, что полученный модификат, в отличие от самого ксантана, обладает хорошей адсорбционной способностью по отношению к ионам Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} . Для изучения связывающей способности полученного материала разработана и использована своеобразная методика. Также установлено, что таким образом химически модифицированный ксантан может быть использован как качественный реагент для обнаружения ионов тех или иных металлов по окраске образующейся гели.

Ключевые слова: ксантан, щелочной ксантан, монохлоруксусная кислота, карбоксиметилксантан, адсорбция ионов металлов.

OBTAINING AND INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF CHEMICALLY MODIFIED XANTHAN

Jamashkin S.A., Revin V.V., Cherentaev A.N.

Mordovian M.E. Yevseviev State Pedagogical Institute, Saransk, Russia (430007, Saransk, Studencheskaya, 11a), yamashk@yandex.ru

With the purpose of obtaining a material with possible adsorption properties of microbial polysaccharide xanthan was treated with sodium hydroxide. The obtained alkaline xanthan is introduced into reaction with the sodium salt of monochloroacetic acid. Comparative data the IR spectra of the original xanthan and modification showed an increase in the molecule number of carboxyl groups, which indicates the receipt of carboxymethylxanthan. It was found that obtained modification, unlike the xanthan has a good adsorption ability with respect to the ions of Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} . To study the binding ability of the obtained material was developed and used an original technique. Also found that the thus chemically modified xanthan can be used as a qualitative reagent for the detection of ions of certain metals in coloration of the resulting gels.

Keywords: xanthan, alkaline xanthan, monochloroacetic acid, carboxymethylxanthan, adsorption of metal ions.

В последнее время большое внимание исследователей уделяется синтезу и изучению свойств микробных полисахаридов, связанное с широким использованием последних в различных областях народного хозяйства [3].

Часто для усиления тех или иных свойств (адгезивных, адсорбционных и других) полисахариды подвергают химической модификации [1].

Нами проведено химическое модифицирование микробного экзополисахарида – ксантана путем введения дополнительных карбоксиметильных групп в молекулу, а также изучены адсорбционные свойства полученного модификата по отношению к ионам ряда металлов [4].

Целью исследования является получение карбоксиметилксантана и изучение его адсорбционной способности по отношению к ионам ряда металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+}).

Материалы и методы исследований

Для получения химически модифицированного ксантана и исследования его адсорбционной способности использовали следующие материалы и реактивы: ксантан (камедь ксантана E415), гидроксид натрия или калия, углекислый натрий или калий, натриевую или калиевую соль монохлоруксусной кислоты, этиловый спирт, соляную кислоту, сульфат железа (II), сульфат кобальта (II), сульфат хрома (III), сульфат меди (II), сульфат никеля (II), сульфат цинка, сульфат магния, хлорид свинца (II) [5].

ИК-спектры регистрировали на приборе Untitled Spectrum в таблетках KBr.

Полусинтетический химически модифицированный карбоксиметилксантан (КМК)

Смесь 3,24 г (20 ммоль) ксантана, 1,2 г (30 ммоль) гидроксида натрия и 4,6 мл дистиллированной воды в фарфоровой чашке выдерживали на водяной бане при температуре 60°C в течение 5 часов при постоянном перемешивании.

Параллельно в другую чашку помещали навеску 1,60 г (15 ммоль) углекислого натрия и 2,84 г (30 ммоль) монохлоруксусной кислоты. реакционную смесь тщательно перемешивали до консистенции густой влажной кашицы и ставили сушиться на песчаную баню при температуре 120°C на 5 часов.

По истечении времени (5 часов) содержимое чашки со щелочным ксантаном смешивали с содержимым чашки с натриевой солью монохлоруксусной кислоты, тщательно перемешивали в течение 1 часа. После этого в реакционную смесь при перемешивании добавляли 40 мл дистиллированной воды и 1N раствор соляной кислоты до pH равной 7. Из полученного нейтрального раствора модифицированный ксантан осаждали 96% этиловым спиртом (2 раза). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали спиртом, сушили при 30°C в течение суток и растирали в фарфоровой ступке до образования однородного тонкого порошка кремового цвета.

Аналогично проводили модифицирование ксантана с использованием гидроксида калия и калиевой соли монохлоруксусной кислоты.

О результате введения карбоксиметильных групп в молекулу ксантана судили сравнительным анализом ИК-спектров исходного ксантана и полученных модификатов [2].

Изучение адсорбционной способности карбоксиметилксантана

Готовили 1М растворы сульфата железа (II), сульфата кобальта (II), сульфата хрома (III), сульфата меди (II), сульфата никеля, сульфата цинка, сульфата магния, хлорида свинца (II).

Ставили на магнитную мешалку при минимальных оборотах химический стакан с 100 мл охлажденного раствора соли металла. Параллельно с этим КМК в количестве 500 мг нагревали на плитке до 80-90°C. После этого нагретый жидкий полисахарид добавляли отдельными каплями в охлажденный раствор соли металла. Шарики, которые образовывал расплавленный ксантан после попадания в охлажденный раствор соли металла, оставляли перемешиваться в течение часа, после чего их отфильтровывали. Количественные показатели адсорбции ионов металлов были рассчитаны для Fe^{2+} и Co^{2+} по известным методикам и приведены в таблицах 1,2. С остальными же ионами металлов была показана принципиальная возможность адсорбции их на модифицированном ксантане.

Таблица 1

Количество адсорбированного на КМК железа

Образец	Повторность	Кол-во адсорбированного железа, % массы Fe в растворе)	$M \pm m$	Кол-во адсорбированного железа, % от массы КМК)	$M \pm m$
КМК ОН) 500 мг	1	70,09	71,28±0, 92	8,39	8,52±0 ,1
	2	72,65		8,76	
	3	73,51		8,20	
	4	63,38		8,67	
	5	71,79		8,58	

Таблица 2

Количество ионов Соадсорбированные КМК

Повторность	Концентрация ионов Co^{2+} , мг/л	Количество адсорбированных ионов Co^{2+} , %	$M \pm m$
1	22,5	6,98	6,69±0,15
2	23	6,54	
3	23	6,54	

M – среднее арифметическое;

m – ошибка репрезентатива.

Таким же образом проводили исследование модификата, полученного с использованием гидроксида калия и калиевой соли монохлоруксусной кислоты.

В качестве контроля использовали не модифицированный ксантан, все действия с которым проводили аналогично.

Результаты исследования и их обсуждение

С целью получения материала с возможными адсорбционными свойствами по отношению к ионам металлов мы обрабатывали микробный полисахарид – ксантан

гидроксидом натрия (калия) с последующим введением в реакцию с натриевой (калиевой) солью монохлоруксусной кислоты.

О протекании реакции карбоксиметилирования молекулы полисахарида судили по картине ИКспектра, который сравнивали со спектром использованного ксантана.

ИК-спектр исходного ксантана (формула ксантана приводится на рисунке 1) характеризуется интенсивными полосами валентных колебаний О-Н связей в области 3236 – 3613 см^{-1} , сигналом средней интенсивности валентных колебаний С-Н связей (2926 см^{-1}), интенсивной полосой с частотой 1736 см^{-1} , по-видимому, соответствующей колебаниям сложноэфирных групп, интенсивными полосами поглощения 1624 см^{-1} и 1419 см^{-1} принадлежащими колебаниям COOM групп.

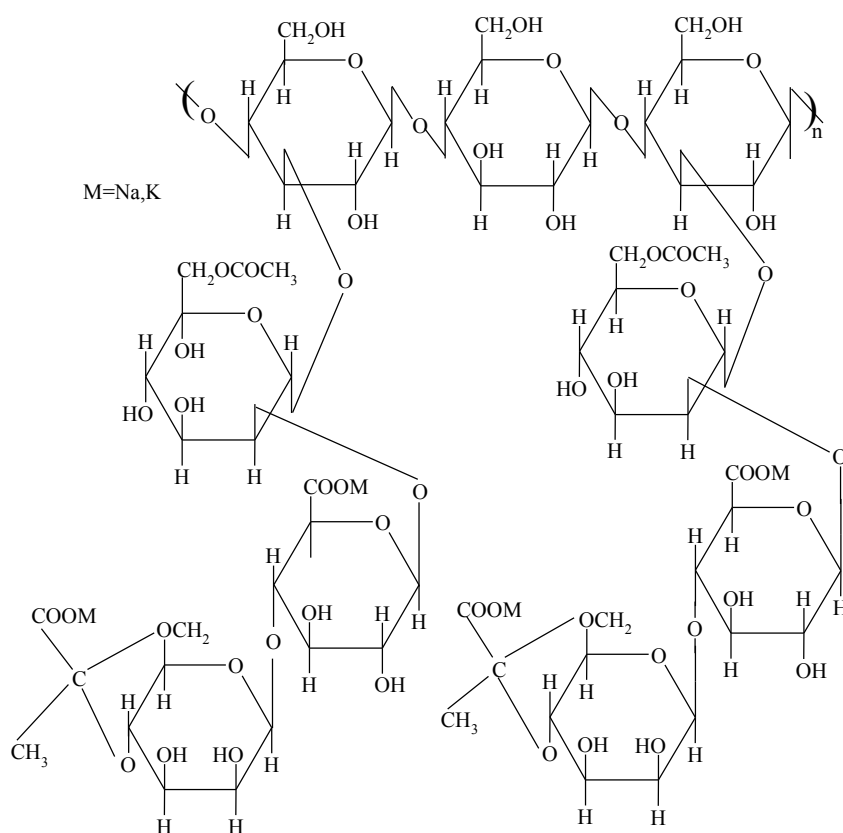


Рисунок 1. Ксантан

Анализируя ИКспектры, модифицированного продукта (предполагаемая формула полностью модифицированного ксантана приводится на рисунке 2, точную степень карбоксиметилирования не определяли), обнаруживается, что полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям С-Н связей, остается без изменения, в то время как исчезает полоса поглощения сложноэфирных групп с 1736 см^{-1} и появляется интенсивная полоса карбоксильных групп в области 1601 см^{-1} .

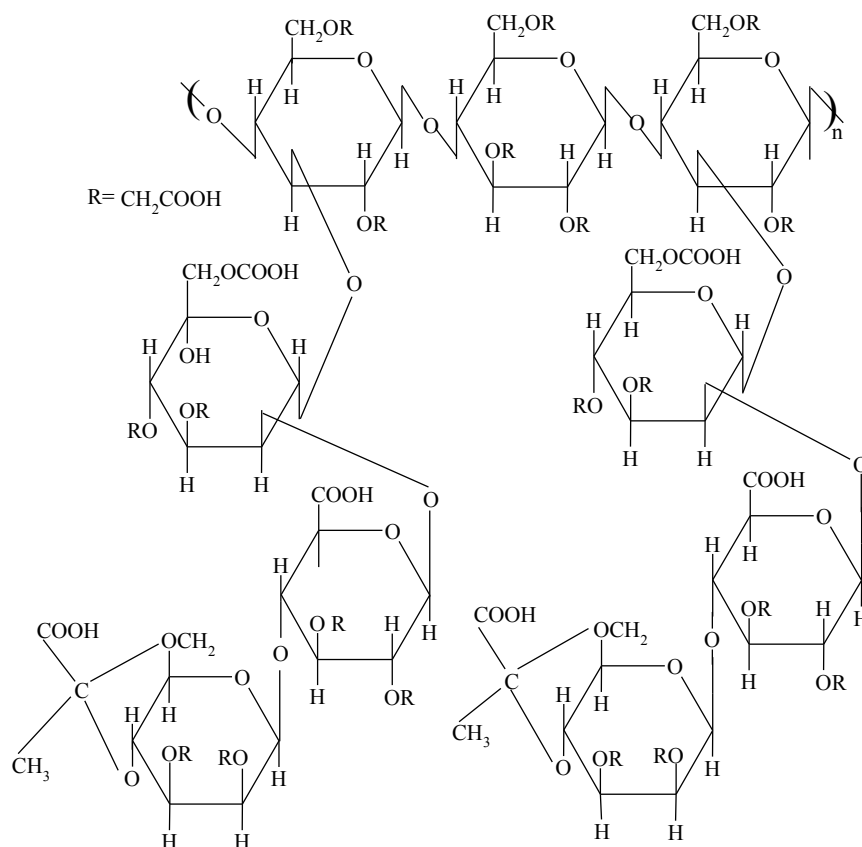


Рисунок 2. Ксантан-модифицированный

Отсутствие полосы поглощения сложноэфирных функций в спектре модифицированного ксантана следует объяснить, по-видимому, их гидролизом на стадии обработки щелочью, что способствует к некоторому увеличению числа кислотных группировок. Исходя из соотношения интенсивностей полос COOM, COOH групп и C-H связей можно судить о количестве образующихся и введенных в молекулы дополнительных карбоксильных групп. От числа последних, вероятнее всего, и зависит металлосвязывающая способность модифицированного полисахарида. Из соотношения интенсивностей пиков 1624 см^{-1} и 2926 см^{-1} для исходного ксантана равной 2,8 и соотношения интенсивностей сигналов 1601 см^{-1} и 2926 см^{-1} в ИК-спектре модифицированного ксантана с участием гидроксида натрия натриевой соли монохлоруксусной кислоты равной 4 следует, что процесс химической модификации приводит к явному увеличению числа карбоксильных функций. Для модификата, полученного с использованием гидроксида калия и калиевой соли монохлоруксусной кислоты, это соотношение равно 3, что свидетельствует о меньшем количестве карбоксильных групп в молекуле. Следует отметить, что для этого модификата и самого ксантана не наблюдали гелеобразующей способности при контакте с ионами исследуемых металлов.

Поэтому адсорбционные свойства по отношению ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} в водных растворах их солей исследовали для ксантана, модифицированного с использованием гидроксида натрия и натриевой соли монохлоруксусной кислоты.

При этом установили, что КМК (карбоксиметилксантан) при соприкосновении с выше перечисленными ионами образует плотные гелиевые шарики соответствующей для каждого иона окраски (Fe^{2+} – красной, Co^{2+} – розовой, Ni^{2+} – зеленой, Cu^{2+} – ярко-голубой, Pb^{2+} – белой, Cr^{3+} – темно-синей, Zn^{2+} – белой). Количественно адсорбционную способность карбоксиметилксантана определяли по отношению к ионам железа и кобальта. По данным анализа КМК-металл содержание последнего в массе носителя достигает 9%.

Таким образом, найден адсорбент, который может найти широкое применение для очистки сточных вод от металлов (особенно тяжелых), в ветеринарии и медицине для ввода в животный организм органически связанных макро- и микроэлементов (Fe, Co, Zn и др.), а также качественный реагент для обнаружения тех или иных металлов по окраске образующейся гели.

Вывод

1. В ходе проведенного исследования путем карбоксиметилирования микробного экзополисахарида – ксантана получен модификат и исследована его адсорбционная способность по отношению к ионам Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} в водных растворах солей. Установлено, что полученный материал обладает хорошей металлосвязывающей способностью.
2. Найдено, что полученный химически модифицированный ксантан может быть использован как новый качественный реагент для обнаружения ионов тех или иных металлов по окраске образующейся гели

Список литературы

1. Блинов, Н. П. Некоторые микробные полисахариды и их практическое применение / Н. П. Блинов // Успехи микробиологии. – 1982. – С. 170.
2. Дайер, Д. Р.. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений / Д.Р. Дайер. – М.: Химия, 1970. – 43 с.
3. Козак Н. Полисахарид ксантан: свойства и потенциал применения [Электронный ресурс] // Новые химические технологии: аналитический портал химической промышленности. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=1705 (дата обращения: 21.01.15).

4. Микробный полисахарид ксантан / Р. И Гвоздяк, М. С. Матышевская, Е. Ф. Григорьев, О. А. Литвинчук. – Киев: Наук. думка, 1989. – 212 с.
5. Rocks J. K. Xanthan gum // Food Technol. – 1971. – P. 476-483.

Рецензенты:

Танасейчук Б. С., д.х.н., профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева», г. Саранск;

Бузулуков В. И., д.т.н., профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева», г. Саранск.