

Р. С. Давлетбаев, А. И. Ахметшина, А. П. Тупиков,  
А. М. Гумеров, И. М. Давлетбаева

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Ключевые слова:* макроинициаторы анионной природы, тест-методы, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 2,4-толуилндиизоцианат, мезопористые полимеры, электронная спектроскопия.

*Изучена способность мезопористых полимеров к сорбции аналитического органического реагента 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Установлено, что аналитический реагент, иммобилизованный на полимерном носителе, вступает в реакцию комплексообразования с катионами кобальта и меди.*

*Key words:* anionic macroinitiators, test-methods, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, 2,4-toluene diisocyanate, mesoporous polymers, electronic spectroscopy.

*The ability to the sorption of organic reagent 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol into mesoporous polymers was carried out. It was established that the analytical reagent, immobilized in polymer media, entered into reaction of complex formation with cobalt and copper cations.*

### Введение

Современный уровень развития промышленности и технологии требует разработки простых, экономичных, точных методов контроля окружающей среды. Для определения низких содержаний элементов используют предварительное сорбционное концентрирование и последующее определение химическими или физико-химическими методами. Оптическая прозрачность сорбента позволяет проводить аналитические реакции на поверхности сорбента и разрабатывать на их основе сорбционно-фотометрические и тест-методы определения веществ.

Основой химических тест-методов на катионы металлов служат реакции комплексообразования органических реагентов и определяемого иона, сопровождающиеся изменением цвета реакционной системы. Данные реакции проводят в жидких растворах или на твердотельной подложке. В качестве подложки возможно использование индикаторных бумаг, индикаторных таблеток, порошков, растворов в ампулах [1]. Существует ряд подложек, на которых возможна иммобилизация комплексообразующего реагента, таких как целлюлоза, ионообменные смолы, высокодисперсные кремнеземы, поливинилхлоридные мембраны и другие [2]. Основными требованиями к материалу носителя реагента являются оптическая прозрачность, высокие сорбционные показатели, простота синтеза, технологичность, инертность по отношению к реагентам, устойчивость в кислотных и щелочных средах, высокая чувствительность к анализам. Большинство носителей не удовлетворяют данным требованиям, поэтому поиск новых подложек для сорбционно-фотометрических и тест-методов определения веществ является актуальной задачей химии. Один из подходов к разработке оптически прозрачных, механически прочных, химически устойчивых носителей с развитой поверхностью основан на создании материалов с мезопористой структурой.

Целью данной работы является исследование мезопористых полимеров, модифицированных органическими реагентами, в качестве подложки

для тест-методов определения ионов тяжелых металлов.

### Экспериментальная часть

Мезопористые полимерные материалы получали на основе макроинициатора анионной природы – блок-сополимера оксида пропилена с оксидом этилена строения  $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{15}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{51}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{15}\text{OK}$ , содержащего 10 % концевых калий-алкоголятных групп от общего числа функциональных групп (ППЭГ-К). В качестве реагента, проявляющего способность к полиприсоединению по анионному механизму, был использован 2,4-толуилндиизоцианат (ТДИ) [3-4].

ППЭГ-К предварительно обезвоживали путем вакуумирования при  $T=100$  °С и остаточном давлении 0,07 кПа в течении 4 ч. 2,4-толуилндиизоцианат очищали вакуумной переноской при остаточном давлении 0,07 кПа.

Органический реагент 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) имел марку МРТУ 6-09-1075-64 ч.д.а. Использованы сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки А Сорт 1 ГОСТ 19347-99 и хлорид кобальта  $\text{CoCl}_2$  ТУ 6-09-2328-77.

Электронные спектры растворов и полимерных плёнок снимали на спектрофотометре CF-2000 в спектральном диапазоне от 200 до 1000 нм.

### Обсуждение результатов

Органические реагенты реагируют с ионами многих металлов, образуя интенсивно окрашенные хелатные комплексы. В данной работе в качестве реагента был использован 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, в качестве аналитов — водорастворимые соли меди ( $\text{CuSO}_4$ ) и кобальта ( $\text{CoCl}_2$ ). Согласно литературным данным, максимум спектра поглощения ПАН соответствует длине волны 460 нм. Комплекс ПАН с  $\text{Cu(II)}$  максимально поглощает видимое излучение при длине волны 540 нм ( $\text{pH}=4-10$ ), комплекс ПАН с  $\text{Co(II)}$  — при длине волны 560 нм [5].

Иммобилизацию органического реагента ПАН на мезопористых носителях, полученных на

основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15, проводили путем его сорбции из раствора в этаноле. Было установлено, что электронный спектр ПАН на полимерном носителе не претерпел существенных изменений по сравнению со спектром его раствора (рис. 1).

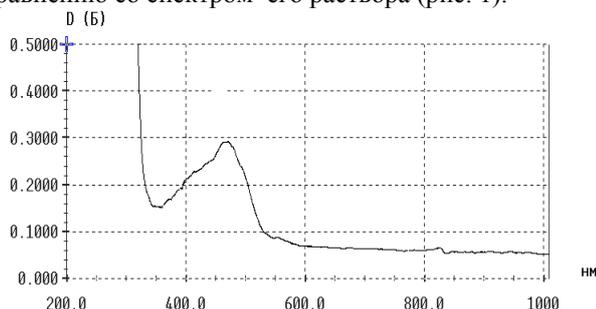


Рис. 1 – Электронный спектр ПАН в полимере на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15

Для определения пределов чувствительности реакций комплексообразования органического реагента с катионами металлов, был приготовлен ряд растворов с концентрациями солей  $10^{-1}$  г/л,  $10^{-3}$  г/л,  $10^{-4}$  г/л и  $10^{-5}$  г/л. Полимерные носители, модифицированные органическим реагентом, выдерживались в растворах соответствующей соли в течение часа.

Комплекс меди и ПАН окрашивал полимер в красный цвет, комплекс кобальта и ПАН — в сиреневый. Значение  $\lambda_{\max}$  комплексов ПАН с ионами Cu(II) и Co(II) при переходе его из раствора в мезопористые полимеры не изменилось. Анализ спектров поглощения, представленных на рис. 2 и 3, позволил установить, что 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол в мезопористых полимерах способен к взаимодействию с катионами металлов. Высота характеристической полосы комплекса ПАН – металл зависит от концентрации металла в растворе, что в дальнейшем позволит проводить не только качественный, но и количественный анализ содержания металлов.

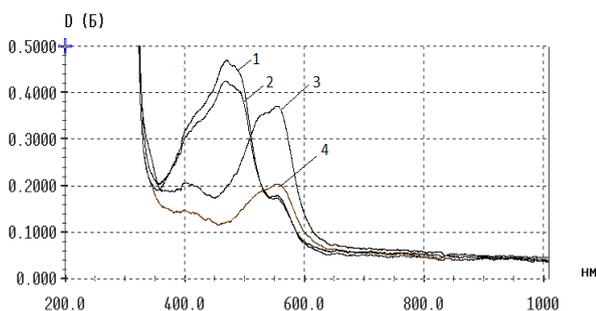


Рис. 2 - Электронные спектры комплекса ПАН с  $\text{CuSO}_4$ , введенного в полимер на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15 путем сорбции из раствора,  $[\text{CuSO}_4]=10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-5}$  г/л (2), 0,1 г/л (3),  $10^{-3}$  г/л (4)

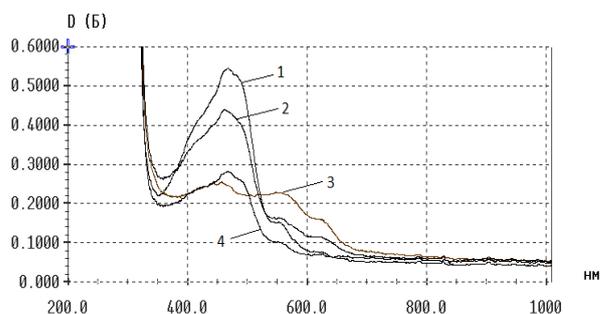


Рис. 3 - Электронные спектры комплекса ПАН с  $\text{CoCl}_2$ , введенного в полимер на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]=1:15 путем сорбции из раствора,  $[\text{CoCl}_2]=10^{-4}$  г/л (1),  $10^{-3}$  г/л (2), 0,1 г/л (3),  $10^{-5}$  г/л (4)

Таким образом, показана возможность имобилизации аналитического органического реагента в полимерные носители на основе мезопористых полимеров. Установлено, что аналитический реагент 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол способен к взаимодействию с катионами металлов. Полученные мезопористые материалы перспективны в качестве носителей органических реагентов для тест-систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97022.

## Литература

1. Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин, *Химические тест-методы анализа*, Едиториал УРСС, Москва, 2002. 304 с.
2. О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан, *Успехи химии*, **66**, 7, 702-710 (1997).
3. Р.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина, Д.Н. Авдеева, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева, *Вестн. Казанского технологического ун-та*, **15**, 20, 131-133 (2012).
4. А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко, *Вестн. Казанского технологического ун-та*, **19**, 125-130 (2011).
5. С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева, *Успехи химии*, **69**, 3, 203-217 (2000).