

На правах рукописи



Юшкова Ольга Георгиевна

**ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТРИЦАХ  
ГЕТАРИЛФОРМАЗАНЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ,  
РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.01 - Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Екатеринбург - 2004

Работа выполнена на кафедре физико-химической технологии защиты биосферы (ФХТЗБ) Уральского государственного лесотехнического университета (УГЛТУ) и в лаборатории аналитической химии платиновых металлов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Научные руководители	кандидат химических наук, профессор Липунов Игорь Николаевич доктор химических наук, Островская Вера Михайловна
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор Калиниченко Иван Иванович кандидат химических наук, Поляков Евгений Валентинович
Ведущая организация	Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Защита состоится 14 мая 2004 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д004.004.01 при Институте химии твердого тела УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан « 14 » апреля 2004г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета



Штин А.Л.

## Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. В последнее время активно развивается новое направление синтеза перспективных сорбентов путем модификации различных полимерных материалов и металлокомплексов на их основе. В результате модификации изменяется строение не только органической матрицы, но и состав функциональных групп, что позволяет получать сорбенты с повышенными селективными и избирательными свойствами и использовать их для концентрирования, разделения и определения металлов из разбавленных растворов и их металлокомплексы в качестве катализаторов гетерогенных каталитических процессов.

Проведение сорбции с участием иммобилизованных реагентов позволяет совместить процессы концентрирования и аналитического определения. В качестве таких реагентов могут быть использованы гетарилформазаны, известные как хромогенные хелатообразователи для ряда тяжелых металлов.

Целью работы являлось создание ионоселективных сорбентов на основе промышленных анионитов с гетарилформазанилгруппировками и целлюлозных бумаг для концентрирования и последующего определения и (или) разделения ионов металлов, в том числе токсичных, в водных растворах, а также получение индикаторных средств на их основе.

Научная новизна. Впервые осуществлена иммобилизация три- и тетрадатных бензазол- и пиримидинилформазанов на стиролдивинилбензольную матрицу методами ионного обмена, создания ковалентной связи и постадийным синтезом. Синтезированы новые полидентатные азот-, кислород- и серосодержащие гетарилформазанил-6-целлюлозы.

Изучены сорбционные и хромогенные свойства модифицированных полимеров и установлено влияние природы полимерного носителя, структуры формазановой группировки на сорбционно-аналитические и спектрофотохимические характеристики.

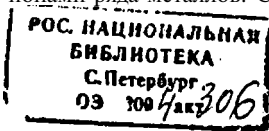
Показано влияние иммобилизации гетарилформазанов на твердофазном носителе на их комплексобразующую способность.

Выявлена зависимость bathochромных сдвигов спектров поглощения формазан-6-целлюлоз при комплексобразовании с металлами от природы гетероцикла.

Практическая ценность. Разработаны способы получения полимерных реагентов с гетарилформазановыми группами.

Найдены перспективные сорбенты для отделения ионов никеля (II) от ионов меди (II) из разбавленных растворов в кислой среде; для коллективного извлечения ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II); концентрирования ионов меди (II) и последующего их аналитического определения в присутствии ионов никеля (II), цинка (II), кобальта (II), кадмия (II) из водных растворов, для концентрирования ионов цинка (II) и отделения их от ионов кадмия (II) в динамическом режиме.

На основе синтезированных полидентатных гетарилформазан-6-целлюлоз созданы волокнистые сенсорные мембраны, обладающие хромогенными свойствами при образовании комплексов с ионами ряда металлов. Соз-



даны индикаторные полосы РИБ-Палладий-Тест II и разработана методика определения ионов палладия (II) в технологических растворах.

Автор выносит на защиту следующие положения:

- синтез полимерных формазанов методами ионного обмена, ковалентной иммобилизации и постадийного синтеза на основе образцов отечественных промышленных ионитов различной основности, результаты изучения их сорбционных и каталитических свойств;

- создание формазан-6-целлюлоз на различных формах природной целлюлозной матрицы и исследование их хромогенных и сорбционных свойств по отношению к ионам некоторых тяжелых, редкоземельных и благородных металлов;

- использование новых синтезированных полимерформазанов в качестве селективных сорбентов и создание тест-средств на основе формазан-6-целлюлоз.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 7 статей и 14 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Апробация работы. Результаты доложены на конференции «Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение» (Астрахань, 2000), Всероссийском симпозиуме «Тест-методы химического анализа» (Москва, 2001), Международной научной конференции «Перспективы развития естественных наук в высшей школе» (Пермь, 2001), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002), XVI Международной научно-технической конференции «Реактив - 2002. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Москва, 2002), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов-на-Дону, 2002), VII Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ» (Москва, 2002), Международной конференции «Функционализированные материалы: синтез, свойства и применение» (Киев, 2002), 5-ом международном конгрессе «Экватек-2002. Вода: экология и технология» (Москва, 2002), VI международном симпозиуме молодых ученых, аспирантов и студентов «Техника и технология экологически чистых производств» (Москва, 2002), XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2002), I Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах Фагран-2002» (Воронеж, 2002), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002), XVII Международной научно-технической конференции «Реактив - 2003. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Москва, 2003) и XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003).

Тестовые полоски РИБ-Палладий-Тест II на основе полученных формазан-6-целлюлоз прошли успешную апробацию аналитического определения ионов Pd(II) в лабораториях заводов Тедмет" (г. Новосибирск) и "Екатеринбургский завод ОЦМ" (г. Екатеринбург) и приняты к внедрению в аффинаж-

ном производстве на ОАО "Екатеринбургский завод ОЦМ".

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 21 таблиц, 29 рисунков. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка наименований библиографических источников, включающего 98 ссылок на отечественные и зарубежные работы и приложения.

Работа является частью исследований, проводимых на кафедре физико-химической технологии защиты биосферы УГЛТУ (г. Екатеринбург) и в лаборатории аналитической химии платиновых металлов ИОНХ РАН. Работа проводилась при финансовой поддержке грантов РФФИ № 02-03-96424 p2002 Урал и № 03-03-32044а и по планам 2001-2002 годов ИОНХ РАН (г. Москва).

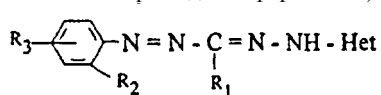
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен обзор и анализ известных данных по сорбционно-спектроскопическим и тест-методам аналитического определения ионов различных металлов в водных растворах с использованием в качестве аналитических реагентов твердофазных полимерных носителей различной природы с иммобилизованными на их поверхности хелатообразующими органическими лигандами, отличающимися высокой активностью и избирательностью.

Во второй главе описаны методики синтеза мономерных и полимерных формазанов на основе промышленных анионитов АН-18, АН-31, АВ-17, листовых и волокнистых формазан-6-целлюлоз различными методами: ионообменной иммобилизацией, ковалентным закреплением и постадийным синтезом. Приведены методики и приборы, используемые в ходе исследования для определения сорбционных и хромогенных свойств новых аналитических реагентов.

В третьей главе «Сорбционные свойства стиролдивинилбензолных гетарилформазанов» обсуждены методы получения новых сорбентов путем иммобилизации хелатообразующих органических лигандов на стиролдивинилбензолную матрицу и исследование их сорбционных свойств и каталитической активности.

В качестве твердофазных полимерных носителей были использованы промышленные образцы низкоосновных (АН-18, АН-31) и высокоосновных (АВ-17) анионитов, и альдегидсодержащий сополимер стирола и ДВБ, а в качестве хелатообразующих органических лигандов - гетарилформазаны (бензозолил- и пиримидинилформазаны) I-XII, общей формулы:



№, Het, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>:

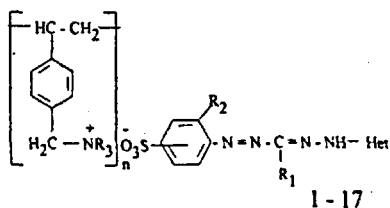
I, бензтиазолил-2, CH<sub>3</sub>, H, 4-SO<sub>3</sub>H;

II, бензоксазолил-2, CH<sub>3</sub>, H, 4-SO<sub>3</sub>H;

III, бензоксазолил-2, CH<sub>3</sub>, OH, 5- SO<sub>3</sub>H;

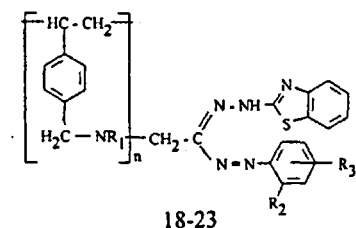
IV, бензтиазолил-2, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H, 4- SO<sub>3</sub>H; V, бензтиазолил-2, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OH, 5- SO<sub>3</sub>H; VI, 1-бензилбензимидазолил-2, CH<sub>3</sub>, H, 4-SO<sub>3</sub>H; VII, 1-бензилбензимидазолил-2, CH<sub>3</sub>, OH, 5- SO<sub>3</sub>H; VIII, диметилпиримидинил-2, CH<sub>3</sub>, OH, 5- SO<sub>3</sub>H; IX, диметилпиримидинил-2, CH<sub>3</sub>, OH, 5- SO<sub>3</sub>H; X, бензтиазолил-2, CH<sub>2</sub>-Br, H, H; XI, бензтиазолил-2, CH<sub>2</sub>-Br, OH, 5-NO<sub>2</sub>; XII, бензтиазолил-2, CH<sub>2</sub>-Br, OH, 4-NO<sub>2</sub>.

Иммобилизацию гетарилформазанов на твердофазный носитель осуществляли методами ионного обмена, ковалентной иммобилизации и постадий-

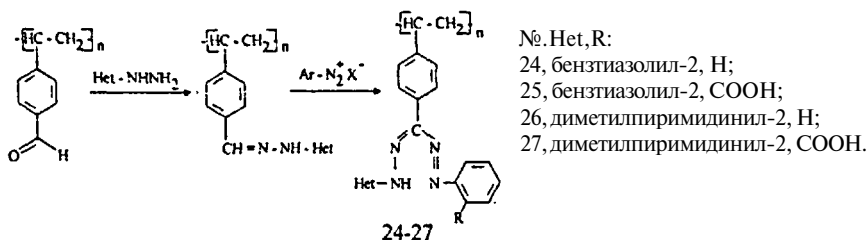


ного синтеза. Ионообменную иммобилизацию сульфосодержащих бензозолил- и пиримидинилформазанов I-IX проводили на анионитах АН-18, АН-31 и АВ-17 (сорбенты 1-17).

Ковалентную иммобилизацию осуществляли путем алкилирования анионитов АН-18 и АН-31, содержащих первичные и вторичные аминогруппы, галогенсодержащими 1-арил-3-бромметил-5-бензгиазоилформазаны (X-XII) (сорбенты 18-23).



Процесс постадийного синтеза гетарилформазанов на альдегидсодержащем сополимере можно представить следующей схемой:



Исследования показали, что сорбенты 18-23, полученные методом ковалентной иммобилизации, и 24-27, синтезированные методом полимераналогичных превращений, проявляют высокую химическую устойчивость в кислых и щелочных средах по сравнению с сорбентами 1-17, полученными методом ионного обмена, для которых в щелочной среде протекает процесс обратный иммобилизации формазановой группы, а в кислой среде формазановая группа переходит в протонированную форму.

Сорбционные свойства модифицированных гетарилформазанами анионитов АН-18-10п, АН-31 и АВ-17 изучали по отношению к ионам переходных металлов: Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II). Сорбцию ионов металлов проводили в статических условиях ( $V:m=500$ ) из сульфатных, нитратных или хлоридных растворов солей соответствующих металлов до установления равновесия концентрации ионов металлов во внешнем растворе электролита и в фазе сорбента (3 суток).

Таблица 1 – Модифицированные гетарилформазанами аниониты

Мономерный лиганд	Исходный анионит	Модифицированный анионит	Содержание формазановых группировок, ммоль/г	Мономерный лиганд	Исходный анионит	Модифицированный анионит	Содержание формазановых группировок, ммоль/г
I	АН-18	1	0.28	VIII	АН-18	8	0.28
	АН-31	10	0.31		АВ-17	17	0.29
II	АН-18	2	0.29	IX	АН-18	9	0.27
	АН-31	11	0.31		X	АН-18	18
III	АН-18	3	0.30	XI		АН-31	21
	АН-31	12	0.30		АН-18	19	0.14
IV	АН-18	4	0.26	XII	АН-31	22	0.13
	АН-31	13	0.29		АН-18	20	0.12
	АВ-17	14	0.32		АН-31	23	0.14
V	АН-18	5	0.29		ХМС	24	0.06
	АВ-17	15	0.30		ХМС	25	0.09
VI	АН-18	6	0.29		ХМС	26	0.07
	АВ-17	16	0.31		ХМС	27	0.07
VII	АН-18	7	0.28				

Установлено, что закрепление формазановой группировки на поверхности твердофазного полимерного носителя приводит к изменению ее комплексообразующей способности к ионам переходных металлов, а сами сорбенты в зависимости от природы гетероцикла и заместителя в ароматическом кольце и условий сорбции обладают различной селективностью.

Таблица 2 - Сорбционная емкость (мг экв г<sup>-1</sup>)

Сорбент	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	Cd(II)
АН-18	0	0	0.5	0	0
4	2.21	0.03	0.18	0.03	0.40
5	2.14	0	0.2	0.02	0.07
7	0.90	0	0	0	0
18	1.22	0.05	0.19	0.15	0.13
19	1.22	0	0.19	0.10	0.13

ионы **Cu(II)**, **Ni(II)**, **Zn(II)**, **Cd(II)** и обладает незначительной сорбционной емкостью по ионам **Co(II)** в пределах **0.3-0.5 мг·экв·г<sup>-1</sup>**. Сорбенты 4, 5, 7, 18 и 19 обладают повышенной (**0.9-2.21 мг·экв·г<sup>-1</sup>**) сорбционной емкостью по отношению к ионам **Cu(II)** из растворов с исходной концентрацией металла **200 мг·л<sup>-1</sup>** при величине pH раствора равной 3.5. В то же время на величину сорбируемости ионов **Cu(II)** оказывает влияние как природа гетероциклического фрагмента (сравните сорбенты 4, 5 и 7), так и способ закрепления формазановой группировки (сравните сорбенты 4, 5 и 18, 19)

Сорбенты 4, 5, 18 и 19 могут быть использованы для концентрирования

Введение формазано-группировки в структуру анионита АН-18 позволило повысить селективность некоторых модифицированных сорбентов к ионами исследуемых металлов (табл. 2).

Исходный анионит практически не сорбирует

и последующего аналитического определения ионов **Cu(II)** из разбавленных растворов, а сорбент 7 - для концентрирования и отделения ионов **Cu(II)** от ионов **Ni(II)**, **Co(II)**, **Zn(II)** и **Cd(II)** из водных растворов. В то же время сорбент 5 может быть применен для коллективного извлечения ионов **Cu(II)**, **Ni(II)** и **Co(II)** при pH 6.5, а также для концентрирования ионов **Zn(II)** и отделения их от ионов **Cd(II)** в динамических условиях (рис. 1).

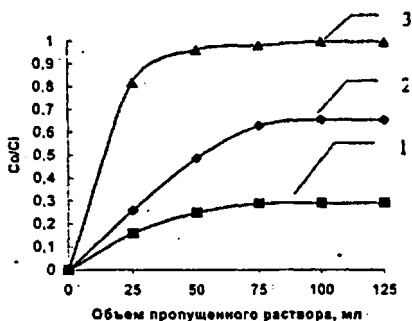


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов цинка (1), меди (2) и кадмия (3) сорбентом 5 из модельного раствора pH=6.5, W=1 мл·мин<sup>-1</sup>

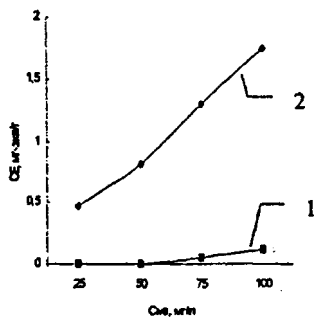


Рис. 2. Зависимость величины сорбции ионов **Cu(II)** и **Ni(II)** в статических условиях от их концентрации в исходном растворе сорбентом 7: 1 - **Cu(II)**, 2 - **Ni(II)**. pH=2.0; V:m=500.

Анализ полученных данных дает основание рекомендовать сорбент 25, содержащий бензтиазолилформазановую группу, для селективного концентрирования ионов **Cu(II)** и последующего их аналитического определения в присутствии ионов **Ni(II)**, **Zn(II)** и **Cd(II)** из водных растворов с концентрацией металла 100 мг·л<sup>-1</sup> и pH 6.0-6.5:

Сорбент 27, содержащий пиримдинформазан, может быть использо-

Степень концентрирования металлов при данных условиях проведения процесса составляет, %: ионов цинка - 78, ионов меди - 53, ионов кадмия - 7.7.

Для ряда модифицированных сорбентов определена их сорбционная емкость по исследуемым металлам из разбавленных растворов (C<sub>ме</sub> от 25 до 100 мг·л<sup>-1</sup>) в кислой среде (pH от 2.0 до 4.0).

На рис. 2 приведена зависимость величины сорбционной емкости сорбента 7 по ионам **Cu(II)** и **Ni(II)** от концентрации этих металлов в исходном растворе.

Экспериментальные данные показывают, что из разбавленных растворов с содержанием ионов металлов от 25 до 100 мг·л<sup>-1</sup> и при pH 2.0 можно проводить на сорбенте 7 как предварительное концентрирование ионов **Ni(II)**, так и извлечение этих ионов в присутствии других металлов.

Результаты сорбции ионов металлов в статических условиях на сорбентах 24-27, полученных методом постадийного синтеза, приведены в табл. 3.



Таблица 3 - Сорбционная емкость ( $мг \cdot экв \cdot г^{-1}$ ) сорбентов 24-27.  $C_{ме} = 100 \text{ мг} \cdot л^{-1}$  и  $pH$  6.0-6.5.

Сорбент	Cu(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
Исходный альдегидсодержащий полимер	0	0	0	0
24	0.55	0.08	0.18	0.18
25	0.58	0	0	0
26	0.05	0.13	0.25	0.13
27	0.30	0.15	0.26	0.16

ван для коллективного концентрирования ионов **Cu(II)**, **Ni(II)**, **Zn(II)** и **Cd(II)** и последующего аналитического определения методом РФЛА. Описанные сорбенты применимы для очистки шахтных вод примерного состава,  $мг \cdot л^{-1}$ : Sr – 3-13.3; Ni – 0.002-0.72; Cu – 0.01-

0.72; Ti – 0.023-0.144; Zn – 0-4.54; Fe – 0.23-288.

Селективные свойства модифицированных сорбентов по отношению к исследуемым металлам изменяются как от величины pH раствора электролита, так и от природы заместителя  $R_2$  формазановой группировки. Так, для сорбента 4, содержащего 1-(4-сульфофенил)-3-этил-5-(2-бензтиазолил)формазан, в процессе сорбции ионов металлов при  $C_{ме} = 200 \text{ мг} \cdot л^{-1}$  в зависимости от pH исходного раствора они изменяются в ряду:

**pH 6.5: Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Cd(II) > Zn(II),**

**pH 3.5: Cu(II) > Cd(II) > Co(II) > Ni(II) ≥ Zn(II).**

Для сорбентов 26 и 27, содержащих пиримидинилформазановый гетероцикл и различающиеся только природой заместителя (H или COOH), при одинаковых условиях сорбции они изменяются в ряду:

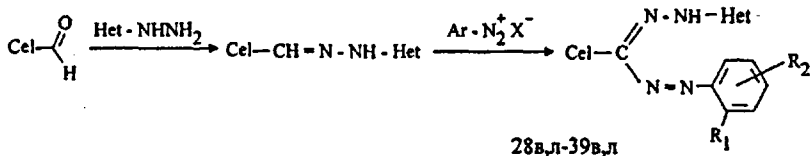
сорбент 26: **Zn(II) > Cd(II) = Ni(II) > Cu(II),**

сорбент 27: **Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) ≥ Ni(II).**

Осуществлен синтез новых медьсодержащих комплексных соединений Cu(II) на основе модифицированных сорбентов (1-23) методом сорбции ионов меди (II) из сульфатных растворов и закреплением на поверхности исходного анионита сформированного в растворе формазаната меди. Изучена их каталитическая активность. Показано, что в реакции разложения пероксида водорода независимо от метода синтеза полимерных гетарилформазанатов меди более высокой каталитической активностью обладают сорбенты, содержащие  $0.001-0.006 \text{ ммоль} \cdot г^{-1}$  ионов Cu(II). В реакции окисления водного раствора сульфида натрия молекулярным кислородом на каталитическую активность полимерных комплексов оказывает влияние не только содержание в них ионов меди, но и состав закрепленной формазановой группировки. Наибольшую каталитическую активность проявляют пиримидинилформазанаты меди в сравнении с бензтиазолил- и бензимидазолилформазанатами независимо от способа синтеза комплексов.

**В четвертой главе «Сорбционные и колориметрические свойства целлюлозных мембран и индикаторных бумаг»** приведены результаты синтеза и исследования сорбционно-аналитических характеристик формазан-6-целлюлоз.













Для синтеза формазан-6-целлюлоз использовалась хроматографическая бумага марки I (плотность 80 гм\*<sup>2</sup>) и марки III (плотность 160 гм\*<sup>2</sup>). Синтез полиформазанов на основе альдегидцеллюлозы проводился по схеме:



Полиформазаны были синтезированы в листовой и волокнистой формах. Данные элементного анализа и статическая обменная емкость (СОЕ) свидетельствуют о том, что в зависимости от формы целлюлозной матрицы количество формазановых группировок на листовых и волокнистых целлюлозах оказалось не одинаковым, СОЕ больше для волокнистых целлюлоз.

Полученные формазан-6-целлюлозы (мембраны) различаются окраской, которая зависит от типа гетарилформазана (табл. 4).

Таблица 4 - Синтезированные формазан-6-целлюлозы

№ соединения		Het	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
28в	28л		H	COOH
29в	29л		4-SO <sub>3</sub> H	H
30в	30л		5-NO <sub>2</sub>	OH
31в	31л		H	COOH
32в	32л		4-SO <sub>3</sub> H	H
33в	33л		5-NO <sub>2</sub>	2-OH
34в	34л		H	H
35в	35л		H	COOH
36в	36л		4-SO <sub>3</sub> H	H
37в	37л		5-NO <sub>2</sub>	OH
38в	38л		H	H
39в	39л		H	COOH

Наиболее светлоокрашенные - пиримидинилформазанцеллюлозы (светло-желтые - оранжевые), целлюлозы с бензоксазольным гетероциклом имеют светло-коричневую окраску, с бензтиазольным - темно-коричневую. Сорбционные свойства формазан-6-целлюлоз по отношению к исследуемым металлам изучали в статических и динамических условиях.

Определение СОЕ проводили в статическом режиме в растворе с концентрацией по иону металла 40-50 мг\*л<sup>-1</sup> при соотношении V:m=1000.

Образец выдерживали в растворе при pH 6.0-6.5 в течение 1 суток. Сорбция металлов сопровождалась цветовыми переходами формазан-6-целлюлозы.

Наибольшую сорбционную активность при извлечении ионов тяжелых металлов из водных растворов в статике проявили волокнистые целлюлозы. Так, мембраны на основе бензотиазолилформазан-6-целлюлозы 29в проявили максимальное средство к ионам Cu(II) и Cd(II) (COE=0.27 и 0.16 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>).

Волокнистые целлюлозы 28в-30в наиболее полно удаляют из водных растворов ионы Ni(II) (COE=0.13-0.18 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>). Ионы Pb(II) проявляют наибольшую сорбируемость при контакте раствора соли с волокнистыми мембранами, включающими формазановые группировки с -COOH или -ОН-группами, 35в и 37в. В этом случае сорбционная емкость составляет около 0.12 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>. Ионы Hg(II) предпочтительнее извлекать также при помощи волокнистых мембран, поскольку их сорбционная емкость в два раза выше по сравнению с листовыми образцами, независимо от строения формазановой группировки. Так, для листовой мембраны 36л сорбционная емкость составляет 0.11 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>, а для волокнистого аналога 36в - COE=0.22 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>.

Медь (II) дает окрашенные комплексы со всеми изученными формазан-6-целлюлозами, при этом средство к мембранам, оцененное по pH декомплексобразования (DpH), при снижении pH уменьшается в ряду 30л - 28л > 35л > 29л > 33л > 31л > 37л > 32л > 34л > 39л > 36л. Для мембран 35л, 28л, 30л, содержащих в орто-положении к формазановой группировке карбоксигруппу, это средство наибольшее.

Отмечено, что комплексообразование с ионами различных металлов формазан-6-целлюлоз приводит к изменению окраски исходного образца. Электронные спектры поглощения полосок из целлюлозы 28л-38л и их комплексов с металлами получены в области длин волн 400-700 нм. Полосы спектров уширяются и сдвигаются в длинноволновую область проявляется усиление батохромного влияния в ряду гетероциклов: азот<кислород<серусодержащие. Образование окрашенных соединений с металлами визуально хорошо наблюдается для целлюлоз желтого цвета (образцы 35л-38л). Мембраны образуют комплексы сине-фиолетовых и красно-фиолетовых тонов ( $\Delta\lambda$  ~ 100-140 нм) с ионами тяжелых металлов: кадмием (II), кобальтом (II), медью (II), никелем (II), свинцом (II), цинком (II), что позволяет проводить визуальный контроль процессов сорбции металлов (рис. 3).

На основе проведенных исследований предложены мембраны 36л для определения ионов меди (II) и(или) кадмия (II) в смешанных растворах.

Изучено сорбционное поведение полученных мембран по отношению к ионам висмута (III), европия (III), иттрия (III), лантана (III), празеодима (III), самария (III), церия (III), серебра (I), эрбия (III), палладия (II).

Выявлено, что наибольшая сорбционная активность к ионам редкоземельных (РЗЭ) и благородных металлов также проявили волокнистые формазан-6-целлюлозы. Образец 29в максимально сорбирует ионы Pr(III) и Bi(III) (COE=0.28 и 0.29 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>), 33в - ионы La(III), Ce(III), Er(III) (COE=0.30-0.32 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>), 31в - Eu(III) (COE=0.37 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>), 34в - Sm(III) (COE=0.28 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>), 37в-Pd(II)(COE=0.27 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>), 36в-Y(III)(COE=0.3 мг\*экв\*г<sup>-1</sup>).

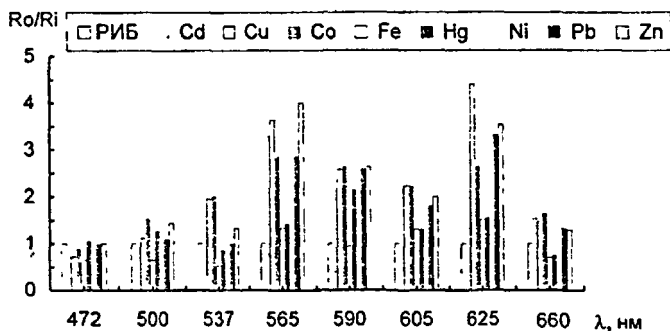


Рис 3 Значения  $R_0/R_i$  для коэффициентов диффузного отражения образца 37л ( $R_0$ ) и его комплексов с металлами ( $R_i$ ) Рефлектометр-колориметр МУЛЬТИЭКОТЕСТ Светодиоды максимум изучения при длине волны  $\lambda$  голубой - 472, зеленовато-голубой - 500, зеленый - 537, жескто-зеленый - 565, желтый - 590, оранжевый - 605, красно-оранжевый - 625, красный - 660 нм

Динамическое извлечение ионов РЗЭ в стопке мембран показало неравномерность их распределения. Так, при сорбции ионов эрбия (III) в стопке из 9 мембран 33л наибольшее количество ионов из пропускаемого раствора задерживается на 1-2 мембранах, минимальное - на 7-9 (рис. 4).

Показано, что устойчивость образующихся комплексов зависит от величины рН контактного раствора.

При снижении рН до 1-2 комплексы распадаются, что позволяет осуществлять регенерацию мембран. На рис. 5 даны примеры зависимости устойчивости комплексов мембраны 33л с ионами эрбия и висмута.

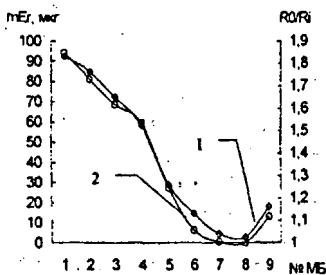


Рис. 4. Сорбция эрбия на образце 33л в стопке мембран №1-№9 (нумерация сверху вниз по ходу фронта раствора) ( $360 \text{ мкг} \cdot 20 \text{ мл}^{-1} \text{ Er (III)}$ ). Количество эрбия определялось методом РФЛА (1) и по значению  $R_0/R_i$  (2).

Как видно из графика, сорбированный, на мембране 33л комплекс эрбия. (III) начинает распадаться, при переводе рН контактного раствора в область 3.5-4.0, что является исключением, а висмута в еще более кислой среде (рН=2.0-2.5), что свидетельствует о его большей прочности.

Наиболее контрастные переходы окраски при комплексообразовании наблюдаются, как и в случае сорбции ионов тяжелых металлов. на пиримидил-6-целлюлозах. Комплексообразование с ионами РЗЭ и благородных металлов дают переход окраски

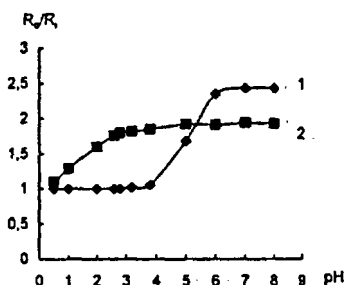


Рис. 5. Интервал pH распада цветных комплексов мембраны 3Злс висмутом (1) и эрбием (2).

На основании проведенных исследований показано, что полидентатные нерегулярные азот-, кислород- и серосодержащие гетарилформазилил-6-целлюлозы являются перспективными высокочувствительными полимерными реагентами с хромогенными свойствами при образовании комплексов с ионами тяжелых металлов, железа, РЗЭ и некоторых благородных металлов. Они способны к регенерации, многократности действия и представляют базу данных новых индикаторных средств. Созданные мембраны пригодны для проведения процессов определения вышеуказанных металлов из жидких сред с визуальным наблюдением и последующим контролем металлов в мембране методом РФЛА; концентрирования и выделения палладия, серебра и редкоземельных элементов из растворов.

В пятой главе «Применение модифицированных сорбентов и мембран» приведены примеры практического применения новых сорбентов и мембран для концентрирования, разделения и аналитического определения ряда металлов в водных объектах.

Сорбент **5**, включающий бензтиазольную формазановую группировку с дополнительной координирующей ОН'-группой, предложен для хроматографического разделения растворов, содержащих совместно ионы цинка (II) и кадмия (II). При колоночном разделении происходит преимущественная сорбция ионов цинка (II) – 77%.

Из разбавленных растворов ( $C_{Me}=25-100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и при pH 2.0 можно проводить предварительное концентрирование ионов Ni(II) или извлечение этих ионов в присутствии других металлов, на сорбенте 7, в составе которого содержится 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(2-бензилбензимидазоллил)формазан.

Сорбенты 7, полученный методом ионного обмена, и 25, синтезированный постадийно и имеющий в своем составе бензтиазольный гетероцикл, применимы для селективного концентрирования ионов Cu(II) в присутствии ионов Ni(II), Zn(II), Co(II) и Cd(II) из водных растворов ( $C_{Me}=100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  и pH 3.5).

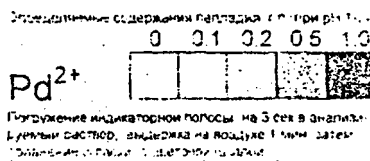
от исходной окраски (желтой) до светло- или темно-зеленых оттенков.

Предложена листовая мембрана 38л для создания экспресс-теста для определения палладия в технологических растворах, так как имеет наиболее контрастный переход при комплексообразовании и наибольшую сорбционную емкость среди исследованных пиридинилформазан-6-целлюлоз.

Удаление следов тяжелых металлов (ионов железа (II, III), кобальта (II), меди (II), никеля (II), свинца (II), цинка (II)) из водопроводной воды было осуществлено с помощью мембраны 33в диаметром 38 мм. Мембрана окрасилась в темно-фиолетовый цвет. После очистки воды на мембране ионов тяжелых металлов в фильтрате не обнаружено.

Из диметилформамида удаляется более половины тяжелых металлов при пропускании через мембрану 36л. После трехкратной очистки металлы в диметилформамиде не обнаруживаются.

Разработана методика определения ионов палладия (II) в технологических растворах с помощью мембраны 38л. Экспресс-тесты были сделаны в виде реактивных индикаторных полос для определения палладия РИБ-Палладий-Тест II различной плотности: 80 г\*м<sup>-2</sup>, 160 г\*м<sup>-2</sup> (ширина - 6±0.5 мм, длина - 50 мм) и тестовые полоски, представляющие собой квадратик реактивной бумаги размером 6х6 мм, закрепленный на полоске-подложке из поливинилхлорида с помощью двусторонней липкой ленты.



*Рис. 6. Внешний вид цветовой концентрационной шкалы экспресс-тестов для определения палладия в технологических растворах.*

Предложена концентрационная шкала определения ионов палладия в растворе: 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1 г\*л<sup>-1</sup> (рис. 6). Цветовые шкалы были построены с помощью графического редактора Paint.

Отмечено отсутствие влияния ионов никеля (II), цинка (II), кадмия (II), свинца (II), железа (II, III) на контрастность цветового перехода при тест-определении палладия (II).

Для определения ионов палладия при помощи компактного фотоколориметра ПИОН-рефлю построен калибровочный график.

Тесты апробированы в лаборатории завода "Редмет" (г. Новосибирск) и ОАО "Екатеринбургский завод ОЦМ".

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза новых 39 сорбентов путем иммобилизации бензазолил- и пиримидинилформазановых комплексообразующих аналитических группировок на твердофазный носитель: 27 сорбентов на основе сополимера стирола и ДВБ (промышленные образцы анионитов **АН-18-10п**, **АВ-17** и **АН-31**; 12 сорбентов на основе целлюлозы.

2. Показано, что в зависимости от способа закрепления аналитической группы, модифицированные сорбенты обладают различной устойчивостью в агрессивных средах. Высокой устойчивостью в кислых средах (**pH 1-3**) обладают все синтезированные полимерформазаны. В щелочной же среде (**pH 8-9**) устойчивость проявляют только сорбенты, полученные ковалентной иммобилизацией и постадийным синтезом.

3. Изучены сорбционные свойства новых сорбентов и показано:

- закрепление формазановой группировки на поверхности твердофазного носителя приводит к изменению ее комплексообразующих свойств и селективности модифицированных сорбентов по отношению к ионам переходных металлов;
- сорбционная активность зависит от химической природы полимерного носителя, иммобилизованной группировки и природы металла. Установлено, что селективными свойствами обладают сорбенты, синтезированные на основе анионита АН-18 и альдегидсодержащего сополимера стирола и ДВБ. Наибольшую сорбционную активность и избирательность проявили полимерформазаны, содержащие в своей структуре бензтиазольный гетероцикл, независимо от способа закрепления функциональной группировки на полимерном носителе. Выявлены ряды селективности сорбции ионов металлов для сорбентов 4,26 и 27;
- найдены наиболее эффективные сорбенты и предложены для: концентрирования ионов **Cu(II)** и отделения их от других ионов; коллективного концентрирования ионов **Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II)** и последующего аналитического определения методом РФЛА;

4. Найдены эффективные катализаторы для гетерогенного каталитического разложения неорганических субстратов. Показано, что структура формазановой группировки и концентрация ионов меди в фазе полимера оказывает заметное влияние на каталитическую активность полимерных металлокомплексов. Более высокой каталитической активностью в реакции разложения водного раствора пероксида водорода обладают сорбенты с содержанием меди (II) не более  $0.01 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  независимо от структуры формазановой группировки. В случае жидкофазного окисления сульфида натрия наиболее эффективны катализаторы на основе пиримидинилформазанатов меди в сравнении с бензтиазолил и бензимидазолилформазанатами.

5. Синтезированы новые полидентатные нерегулярные азот-, кислород- и серосодержащие гетарилформазанил-6-целлюлозы, обладающие сорбционными и хромогенными свойствами при образовании комплексов с рядом тяжелых металлов, а содержащие 2-гидроксифенил - с РЗЭ. Изучено сорбционное поведение таких сорбентов по отношению ионам тяжелых и редкоземельных металлов.

6. Охарактеризованы целлюлозные аналоги гетарилформазанов в качестве сорбентов для очистки технологических растворов (на примере диметилформамида) от ионов тяжелых металлов с одновременным определением их в мембранах, а также индикаторных средств для визуального и рефлектметрического определения суммы тяжелых металлов в природной и водопроводной водах.

7. Показано, что все пиримидин-2-илзамещенные формазанцеллюлозы образуют комплексы с палладием при pH 1-2. Наиболее глубокий батохромный сдвиг при комплексообразовании с палладием проявляет индикаторная бумага на основе 1-фенил-5-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)формазан-6-целлюлозы, что позволило создать индикаторные полосы РИБ-Палладий-Тест II и разработать методику определения ионов **Pd(II)** в технологических растворах.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунов И.Н., Маслакова Т.И., Ляпунова Г.Н. Сорбционные свойства анионита АН-18-10п, модифицированного гетарилформазаминами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 1.С. 6-11.

2. Первова И.Г., Липунов И.Н., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н. Синтез, свойства и применение анионитов, модифицированных гетарилформазаминами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 5. С. 870.

3. Липунов И.Н., Юшкова О.Г., Островская В.М., Первова И.Г., Липунова Г.Н. Сорбционные свойства полидентатных иррегулярных гетарилформазанов-а-целлюлоз // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 2.С. 288-289.

4. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Липунов И.Н. Синтез и свойства новых полимерных хелатных сорбентов // В сб. "Перспективы развития естественных наук в высшей школе". Т. 1. Пермь, 2001. С. 258-261.

5. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунова Г.Н., Юшкова О.Г., Потеряева О.М., Липунов И.Н. Синтез и свойства новых азотсодержащих гетероциклических сорбентов на полимерной основе // В сб. науч. трудов "Азотсодержащие гетероциклы: синтез, свойства, применение". АГПУ, Астрахань, 2000. С. 89.

6. Юшкова О.Г., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Липунов И.Н. Синтез и каталитическая активность гетарилформазанов, иммобилизованных на анионитах // Тезисы докл. XX Международной Чугаевской конф. по коорд. химии. Ростов-на-Дону, 2001. С. 521.

7. Островская В.М., Юшкова О.Г. Получение полидентатных иррегулярных гетарилформазан-6-а-целлюлоз // Тезисы докл. XIV Международной науч.-техн. конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии". Уфа, 2001. С. 21-22.

8. Островская В.М., Юшкова О.Г., Липунов И.Н. Синтез и свойства полидентатных полимерных 1(5)-гетарилформазанил-замещенных реагентов на палладий // Тезисы докл. XVII Международного Черняевского совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. С. 172.

9. Островская В.М.; Юшкова О.Г. Тест-средства на основе полидентатных иррегулярных гетарилформазан- $\alpha$ -целлюлоз // Тезисы докл. Всероссийского симпозиума "Тест-методы химического анализа". Москва. 2001. С2.

Ю.Островская В.М., Лямина О.И., Куприянова Т.А., Юшкова О.Г. Мембраны на основе полидентатных целлюлоз с гетарилформазановыми группировками для отделения тяжелых металлов // Серия. Критические технологии. Мембраны. № 11.2001.

П.Островская В.М., Лямина О.И., Юшкова О.Г., Липунов И.Н. Мембраны на основе полидентатных целлюлоз с гетарилформазановыми группировками для отделения палладия, серебра и некоторых редкоземельных металлов // Серия. Критические технологии. Мембраны. № 12. 2001.

12. Юшкова О.Г., Липунов И.Н., Первова И.Г., Ляпунова Г.Н., Сигейкин Г.И. Иммобилизованные на ионите гетарилформазаны для определения, разделения и концентрирования микроэлементов // В сб. тезисов докл. Все-



российской конф. "Актуальные проблемы аналитической химии". Т. 2. Москва. 2002. С. 42-43.

13. Островская В.М., Куприянова Т.А., Лямина О.И., Юшкова О.Г. Мембраны из полидентатных целлюлоз для определения следов металлов методом рентгено-флуоресцентного анализа // Сб. материалов конгресса "Экватек-2002. Вода: экология и технология". Москва, 2002.

14. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Мясоедова Г.В., Липунова Г.Н., Сигейкин Г.И., Ляпунов И.Н. Новые полимерные гетарилформазаны для концентрирования ионов металлов из растворов // Тезисы докл. VII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых "Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ". Москва, 2002. С. 72.

15. Юшкова О.Г., Мясоедова Г.В., Мельник Т.А., Баранова Т.В., Первова И.Г., Липунова Г.Н. Синтез и свойства новых полимерных материалов с иммобилизованными гетарилформазановыми группами // Тезисы докл. Международной конф. "Функционализированные материалы. Синтез и практическое применение". Киев, 2002. С. 136-138.

16. Первова И.Г., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Моргалюк В.П., Мельник Т.А., Ляпунов И.Н. Синтез и свойства сорбентов с ковалентно иммобилизованными гетарилформазанами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2. Вып. 5-6. С. 616-620.

17. Липунова Г.Н., Первова И.Г., Юшкова О.Г., Ляпунов И.Н., Горбатенко Ю.А., Сигейкин Г.И. Синтез и каталитические свойства гетарилформазанатов меди, иммобилизованных на анионите АН-18 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2. Вып. 5-6. С. 609-615.

18. Первова И.Г., Мясоедова Г.В., Липунова Г.Н., Юшкова О.Г., Мельник Т.А., Ляпунов И.Н. Комплексообразующие свойства новых волокнистых сорбентов с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками // Материалы Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии". Краснодар, 2002. С. 96.

19. Юшкова О.Г., Островская В.М., Ляпунов И.Н. Тесты на основе пиримидинилформазанил-6-целлюлоз для определения палладия // Тезисы докл. XVI Международной научно-технической конф. "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии". Уфа, 2003. С. 43.

20. Первова И.Г., Ляпунов И.Н., Юшкова О.Г., Липунова Г.Н., Сигейкин Г.И. Получение и свойства полимерных материалов с иммобилизованными формазановыми группировками // Сорбционные - и хроматографические процессы. 2002. Т.2. Вып.1. С. 48-53.

21. Зверева Г.А., Островская В.М., Юшкова О.Г., Решетняк Е.А. Координационные свойства 1-(4-метил-6-метоксипиримидин-2-ил)-5-(2-карбоксифенил)формазанцеллюлозы // Тезисы докл. XXI Международной Чугаевской конф. по коорд. химии. Киев. 2003. С. 258-259.

620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, УГЛТУ, ООП  
Подписано в печать 02.04.04. Объем 1 п.л. Заказ 191. Тираж 100 экз.





№ - 7627