



УДК 543.054:547.466

Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками

Хальзова С.А.¹, Зяблов А.Н.¹, Дуванова О.В.¹,
Селеменев В.Ф.¹, Козлов А.Т.²

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж
²Воронежский военный авиационный инженерный институт, Воронеж

Поступила в редакцию 11.01.2017 г.

Получены изотермы сорбции синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения. Определены значения максимальной сорбционной емкости сорбентов по отношению к красителям. Рассчитаны значения степеней извлечения и коэффициентов распределения, определен импринтинг-фактор. Установлено, что полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида обладают лучшей сорбционной способностью по отношению к целевым молекулам, чем их полимеры сравнения.

Ключевые слова: синтетические красители, сорбция, полимеры с молекулярными отпечатками, импринтинг-фактор.

Sorption of synthetic dyes polymers with molecular imprints

Khalzova S.A.¹, Zyablov A.N.¹, Duvanova O.V.¹,
Selemenev V.F.¹, Kozlov A.T.²

¹Voronezh State University, Voronezh
²Voronezh Military Aviation Engineering Institute, Voronezh

The method of non-covalent imprinting the resulting polymers with molecular imprints of synthetic dyes on the basis of polyimides (the original monomers - 1,2,4,5-sensortechology acid and 4,4'-diaminodiphenyloxide), and the resulting polymers without addition of molecules of the template. Comparative evaluation of the sorption capacity of PC and MIP synthetic dyes. The work established that the polymer with molecular imprints can best absorb synthetic dyes. On the isotherms of sorption were calculated the distribution coefficient, degree of extraction and imprinting factor. From the comparison of the obtained experimental data show that high values of imprinting factor characteristic of the dye E110. We offer polymers with molecular prints can be used as sorbents in the processes of separation and concentration, as a modifier of piezoelectric sensors for selective determination of substances in liquid media.

Keywords: synthetic dyes, sorption, polymers with molecular imprints, imprinting factor.

Введение

На сегодняшний день при производстве определенной продукции используются тысячи разновидностей синтетических красителей (пищевых добавок), что позволяет добиться требуемого цвета без усилий. Степень опасности пищевых добавок зависит от различных факторов и в первую очередь от их концентрации. Именно поэтому предельно допустимая концентрация пищевых добавок жестко нормируется

санитарными нормами. В настоящее время разрабатываются различные способы определения синтетических красителей в продуктах питания. Одними из перспективных являются химические сенсоры, которые характеризуются компактностью, селективностью, низкими пределами обнаружения и простотой эксплуатации, не требующие специальной подготовки аналитика [1]. Однако для получения селективных сенсоров поверхность их электродов модифицируют различными материалами. В последнее время особенно популярными стали полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Это связано с особенностями их строения, наличием отпечатков – специфических центров связывания, комплементарных по размеру, форме молекулам того вещества, которое использовалось в качестве шаблона [2]. Среди большого разнообразия полимерных материалов выделяется особая группа – полиимиды и их производные, получаемые в процессе поликонденсации диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами [3]. Следует также отметить, что для успешного применения ПМО в качестве селективных материалов сенсоров необходимо не только подобрать условия синтеза, но и исследовать свойства полученных материалов.

Поэтому целью работы было изучение сорбции синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками на основе полиимидов и обоснование их использования в качестве модификаторов пьезоэлектрических сенсоров для селективного определения синтетических красителей в жидких средах.

Эксперимент

Для получения пленок полимеров использовали продукт АД-9103 ТУ-6-19-283-85 – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва [4].

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) и полимеров сравнения (ПС) на основе продукта АД-9103 проводили по стандартной методике [5, 6]. В качестве молекулы-шаблона использовали синтетические азокрасители: тартразин (Е102) и желтый «солнечный закат» (Е110).

Изучение сорбции проводили по методике [7]. Стандартные растворы красителей готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.» фирмы «Lutex» г. Санкт-Петербург (в диапазоне концентраций 0.001-0.1 мг/см³) методом последовательного разбавления из 1 мг/см³. Эксперименты проводили при температуре 20±1°С. Количество сорбированного вещества рассчитывалось как отношение разности концентраций красителя в растворе до и после сорбции, отнесенной к единице массы сорбента:

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m}$$

где А – количество сорбированного на поверхности полимера красителя, мг/г; С₀ – исходная концентрация красителя в растворе, г/дм³; С_{равн} – равновесная концентрация красителя в растворе после сорбции, г/дм³; m – масса сорбента-полимера, г; V – объем раствора, дм³.

Определение концентрации красителей проводили на спектрофотометре «ПЭ-5300В» («Промэколаб») при длине волны 426 нм (Е102) и 485 нм (Е110).

По полученным данным рассчитывали величины степеней извлечения (R,%) и коэффициентов распределения (D):

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в растворе до сорбции, $\text{мг}/\text{см}^3$; C – концентрация в растворе после сорбции, $\text{мг}/\text{см}^3$.

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m}$$

где V – объем анализируемого раствора, дм^3 ; m – масса сорбента, г.

Способность сорбента с молекулярными отпечатками красителей распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{D_{\text{ПМО}}}{D_{\text{ПС}}}$$

где $D_{\text{ПМО}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{\text{ПС}}$ – коэффициент распределения вещества на полимере сравнения [8].

Обсуждение результатов

Проведена сравнительная оценка сорбционной способности полимеров с молекулярными отпечатками синтетических красителей и их полимеров сравнения. На рисунке 1 представлены изотермы сорбции красителя тартразина (E102) на ПМО и ПС. Анализ изотерм показал, что они имеют сходный характер. Вид изотерм сорбции красителя E102 соответствует I типу – мономолекулярной адсорбции микропористыми сорбентами.

Для красителя E110 (рис. 2) характерно наличие слабой сорбции в области низких концентраций, вероятно, взаимодействия адсорбат-адсорбент ослабляются взаимодействиями адсорбат-растворитель и образованием гидратных оболочек у ионных форм красителей, при увеличении концентрации красителя сорбция резко увеличивается и сорбция описывается S-образной изотермой. В этом случае молекулы красителя стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров.

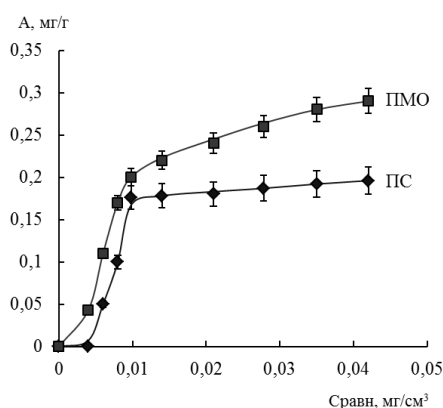


Рис. 1. Изотермы сорбции красителя тартразина (E102).

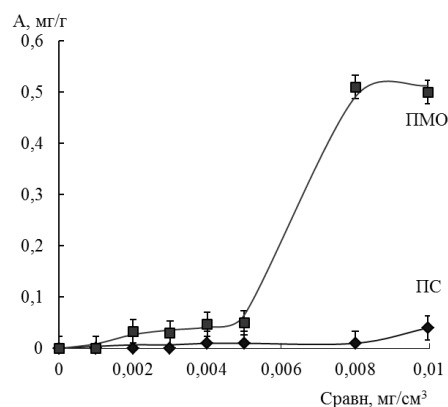


Рис. 2. Изотермы сорбции красителя желтого «солнечный закат» (E110).

По изотермам сорбции были рассчитаны коэффициент распределения, степень извлечения и импринтинг-фактор (табл.). Из сравнения полученных данных видно, что значения коэффициентов распределения для полимера с молекулярными отпечатками красителей выше, чем для ПС.

Высокие значения импринтинг-фактора для полимеров с молекулярными отпечатками красителя E110 свидетельствуют о том, что молекулы этого красителя наиболее оптимально встраиваются в пространство на границе слоев полимера,

структура полиимида – «плоский зигзаг» [8], при этом каждый следующий слой расположен выше предыдущего в форме «лесенки».

Таблица. Степени извлечения (R%), коэффициенты распределения (D) красителей на полимерах с молекулярными отпечатками и их полимерах сравнения (ПС) и значение импринтинг-фактора (IF)

Сорбент	Краситель	R, %	S _r , %	D, дм ³ /г	S _r , %	IF	S _r , %
ПС	E102	17.0	3.2	0.017	4.2	3.5	4.3
ПМО-E102		63.4	2.8	0.060	3.7		
ПС	E110	0.4	5.8	0.004	4.9	17.0	2.7
ПМО-E110		93.6	2.5	0.068	3.8		

Заключение

В работе установлено, что лучшей сорбционной способностью обладают полимеры с молекулярными отпечатками красителей, чем их полимеры сравнения. Ориентация молекул красителя в адсорбционном слое, вероятно, близка к параллельной относительно поверхности сорбента. При этом наибольшие значения импринтинг-фактора характерны для ПМО-E110.

Список литературы

1. Калач А.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. Сенсоры в анализе газов и жидкостей. Воронеж. ЛИО. 2011. 240 с.
2. Ермолаева Т.Н., Чернышова В.Н., Бессонов О.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 3. С. 345-365.
3. Бессонов М.И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Ленинград. Наука. 1983. 328 с.
4. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М. Химия. 1984. 1056 с.
5. Зяблов А. Н. и др. Патент РФ, № 138636, 2014.
6. Дуванова О.В., Дашина А.И., Зяблов А.Н. и др. // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2014. Вып. 3 (42). С. 147-157.
7. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю. и др. Практикум по ионному обмену. Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. у-та. 2004. 160 с.
8. Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 6. С. 824-829.
9. Дьяконова О.В. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 1999. 158 с.

References

1. Kalach A.V., Zyablov A.N., Selemenev V.F., Sensory v analize gazov i zhidkosteï, Voronezh, LIO, 2011, 240 p.
2. Ermolaeva T.N., Chernyshov V.N., Bessonov O.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 3, pp. 345-365.
3. Bessonov M.I. Polyimides – a new class of heat-resistant polymers. L., Nauka Publ., 1983, 328 p.
4. Buller K.W. Heat - resistant polymers. M., Chemistry Publ., 1984, 1056 p.
5. Zyablov A.N et al.. Patent RF, no 138636, 2014.
6. Duvanova O.V., Dashina A.I., Zyablov A.N. et al., *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2014, Vol. 3 (42), pp. 147-157.
7. Selemenev V.F., Slavinskaya G.V., Khokhlov V.Yu, et al. *Praktikum po ionnomu obmenu*. Voronezh, Izd-vo Voronezh. gos. u-ta, 2004, 160 p.
8. Kudrinskaya, V.A., Dmitrienko, S.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009, Vol. 9, No 6, pp. 824-829.
9. D'yakonova O. V. Diss. cand. chem. nauk. Voronezh, 1999, 158 p.

Хальзова Светлана Александровна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Зяблов Александр Николаевич – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Дуванова Ольга Васильевна – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., проф. заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ; Воронеж

Козлов Александр Тимофеевич - д.б.н., проф., зав. кафедрой экологии, Воронежский военный авиационный инженерный институт, Воронеж

Khalzova S.A. - postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: ahalzov@mail.ru

Zyablov Alexander N. – Dr. Sci.(Chemistry), associate professor of Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Duvanova Olga V. - PhD in Chemistry, lead engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Selemenev Vladimir F. – Dr. Sci.(Chemistry), professor, head of Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Kozlov Alexander T. - Ph. D., prof., Head. Department of Ecology, Voronezh Military Aviation Engineering Institute, Voronezh