

СТАТЬИ

УДК 544.2:678

**СВОЙСТВА ИОН-ИМПРИНТИРОВАННОГО СОРБЕНТА,
НАСТРОЕННОГО НА ИОН Cr^{6+}**

Касымова Э.Дж., Турсуналиева К.С., Кыдралиева К.А.

Международный Медицинский Университет, Бишкек, e-mail: kasymova_elvira@mail.ru

В области импринтинговой технологии используются магнитные материалы, которые все чаще применяются в области рекультивации почвы и реабилитации окружающей среды, также в медицине, биотехнологии и многих других областях. Привлекательность импринтированных полимеров для практического использования обусловлена такими их свойствами, как высокая стабильность, простота получения, сопоставимость с природными рецепторами, аффинность и селективность. Объединение свойств полимера и наномангнитных частиц, полученных импринтингом, образует композиционные материалы, обладающие селективными и магниточувствительными свойствами к целевым ионам металлов, которые легко удаляются из водных растворов. В данной статье описан синтез магнитных ион-импринтированных полимеров на основе сополимеризации 4-винилпиридина с функционализированным магнетитом, в качестве темплата использовали ион хрома. Главным преимуществом ион-импринтированных полимеров является «настроенность» на определенный тип металла. Полимеры обладают высоким селективным извлечением целевых ионов металлов из их смеси. Приведены значения pH, при котором полученный композит как для импринтированного магнитного полимера, так и для соответствующего неимпринтированного полимера, определена максимальная адсорбционная способность полученного сорбента, также определено оптимальное время для адсорбции ионов Cr^{6+} . Полученный сорбент обладает высокой селективной способностью по отношению к ионам Cr^{6+} .

Ключевые слова: импринтинг, ион-импринтированный сорбент (ИИС), неимпринтированный сорбент (НИС), композит, настроенный сорбент, селективный сорбент

PROPERTIES OF ION-IMPRINTED SORBENT TUNED TO Cr^{6+} ION

Kasymova E.Dzh., Tursunaliyeva K.S., Kydraliyeva K.A.

International Medical University, Bishkek, e-mail: kasymova_elvira@mail.ru

Magnetic materials are used in the field of imprinting technology, which are increasingly used in the field of soil reclamation and environmental rehabilitation, as well as in medicine, biotechnology and many other fields. The attractiveness of imprinted polymers for practical use is due to their properties, such as high stability, ease of preparation, comparable to natural receptors, affinity and selectivity. Combining the properties of polymer and nanomagnetic particles obtained by imprinting form composite materials with selective and magnetically sensitive properties to target metal ions, which are easily removed from aqueous solutions. This article describes the synthesis of magnetic ion-imprinted polymers based on the copolymerization of 4-vinylpyridine with functionalized magnetite, a chromium ion was used as a template. The main advantage of ion-imprinted polymers is the "attunement" to a certain type of metal. Polymers have a high selective extraction of target metal ions from their mixture. The pH values at which the resulting composite is both for the imprinted magnetic polymer and for the corresponding non-imprinted polymer are given, the maximum adsorption capacity of the resulting sorbent is determined, and the optimal time for adsorption of Cr^{6+} ions is also determined. The resulting sorbent has a high selective ability with respect to Cr^{6+} ions.

Keywords: imprinting, ion-imprinted sorbent (IIS), non-imprinted sorbent (NIS), composite, tuned sorbent, selective sorbent

Одной из наиболее важных глобальных проблем является загрязнение воды [1], что приводит к изменению физико-химических свойств воды. В течение длительного времени загрязнение водных объектов тяжелыми металлами вызывает обеспокоенность. Тяжелые металлы, неорганические загрязняющие вещества, становятся основными экологическими загрязнителями [2]. Известны литературные данные, в которых достаточно доказательств влияния антропогенного фактора на загрязнение водных источников [3]. Индустриализация и урбанизация вызвали чрезмерный выброс тяжелых металлов в окружающую среду. Сточные воды, содержащие тяжелые металлы, прямо или косвенно выбрасываются в окружающую

среду [4], убивая водную. В отличие от органических загрязнителей, тяжелые металлы не являются биodeградируемыми и не подвергаются бактериальной атаке или другим процессам разрушения или деградации. Например, хром имеет много промышленных применений, его соединения могут быть использованы для ингибирования коррозии. Хром и его соединения также применяются в производстве чернил, промышленных красителей и пигментов. Другие виды использования хрома включают производство нержавеющей стали, кожевенное производство, сохранение древесины, удобрения, хромирование, текстиль, фотография и т.д. Анионы дихромата также могут быть использованы для окисления

различных функциональных групп, таких как альдегиды и спирты, но их ограниченная растворимость в неводных растворах вызывает постоянный интерес к разработке новых реагентов хрома (VI) для эффективного окисления органических субстратов. Хром является одним из тех тяжелых металлов, которые существуют в переменных состояниях окисления, из которых Cr (III) и Cr (VI) являются наиболее распространенными в окружающей среде. Cr (III) является важным элементом для людей и животных и играет важную роль при метаболизме инсулина. Также Cr (III) считается микроэлементом для многих живых организмов, в то время как Cr (VI) является раздражителем для растений и тканей животных. Известно также, что шестивалентная форма хрома очень токсична для людей и вызывает хронические побочные. Cr (VI) является канцерогенным из-за его высокого потенциала окисления и его способности проникать в биологические мембраны. В настоящее время существует множество методов, которые используются для удаления и извлечения металлов из окружающей среды [5]. Наиболее распространенные методы восстановления при удалении тяжелых металлов из воды включают химическое осаждение, ионный обмен, электроосаждение, мембранную технологию, обратный осмос, нанофильтрацию, нейтрализацию известью, фиторемедиацию и электродиализ. Всегда требовались более эффективные методы удаления ионов металлов из сточных вод до их выхода в окружающую среду. Опять же, большинство из этих традиционных методов являются неэкономичными и имеют много недостатков, таких как не-

полное удаление металла, высокие требования к реагенту, неспецифичность и низкая селективность. Это вызвало необходимость разработки новых методов, способных к дополнительной очистке сточных вод и извлечения этих металлов. Известны альтернативные недорогие материалы в качестве потенциальных сорбентов для удаления тяжелых металлов. Некоторые из адсорбентов, используемых для рекультивации, включают активированный уголь, хитозан, синтетические полимеры, углеродные нанотрубки и цеолиты. При адсорбции, после удаления загрязняющих веществ, всегда использовали фильтрацию и центрифугирование для отделения адсорбентов от растворов. Однако это становится очень трудным при дезактивации больших объемов сточных вод. Следовательно, использование этого подхода на промышленном уровне становится ограниченным. Альтернативный подход, который может стать популярным, это включение магнитных материалов в адсорбент.

Синтез и характеристика ион-импринтированных магнитных сорбентов, настроенных на Cr (VI). Влияние конкурирующих анионов на поглощение Cr(VI) магнитными ион-импринтированными сорбентами. Возможность повторного использования ион-импринтированных магнитных полимеров. Cr (VI) является высокорастворимым и может переноситься на большое расстояние до того, как он обратно перейдет в трехвалентное состояние. В водном растворе шестивалентные хроматы могут существовать в различных оксоформах, а именно: дихромат ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), гидрохромат (HCrO_4^-) или хромат (CrO_4^{2-}) в зависимости от концентрации и pH-среды.

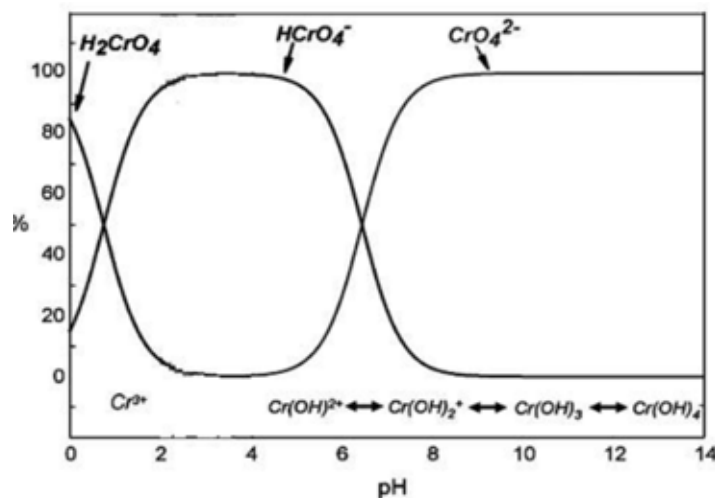


Рис. 1. Схема распределения Cr (III) и Cr (VI) в водной системе

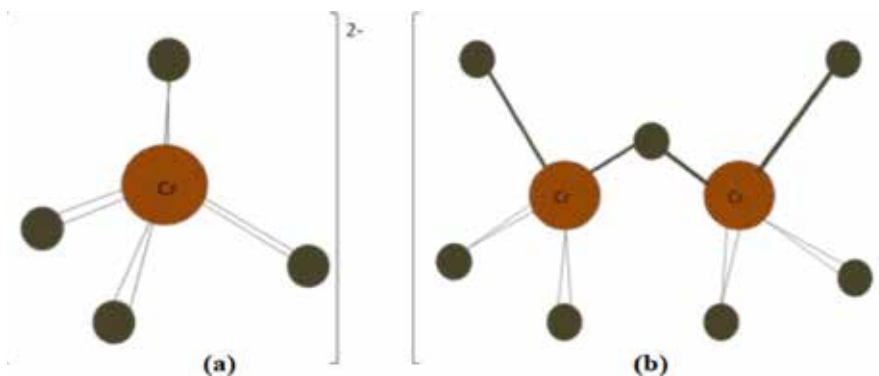


Рис. 2. Структуры (а) хромата и (б) дихромата анионов

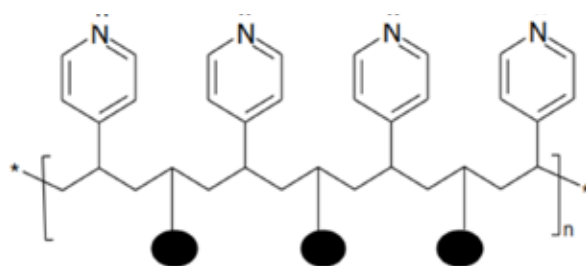


Рис. 3. Структура магнитного поли(4-винилпиридина)

Изменение между хроматом и дихроматом зависит от pH-среды. В кислом растворе предпочтительным является желтый дихромат, в то время как в щелочном растворе наблюдается хромат синего цвета. Структуры анионов хромата и дихромата показывают, что длины связей Cr-O составляют 166 мкм и 163 мкм соответственно, а мостиковая связь Cr-O составляет 179 мкм, тогда как угол связи Cr-O-Cr составляет 126°. Структуры этих двух анионных форм хрома основаны на совместном использовании угла тетраэдрической структуры иона хромата, поскольку полимеризация протекает при низком значении pH.

Материалы и методы исследования

Проведена сополимеризация 4-винилпиридина с функционализированным магнетитом. На рис. 3 показана раскрытая структура магнитного поли(4-винилпиридина).

Для удаления металлических оксианионов в водных средах необходимо ввести положительный заряд путем контактирования частиц поли(4-винилпиридина) с кислотами, такими как соляная кислота (Barakat and Sahiner, 2008). Выбрана алкильная группа для преобразования полиэлектролита с положительным зарядом. Использовали растворитель с высокой диэлектрической постоянной (Masamoto et al.,

1960) диметилформамид. Образовавшиеся ионы бромида диффундировали от катионного полиэлектролита в пиридин. На рис. 4 показана реакция n-пропилбромида с магнитным поли(4-винилпиридином).

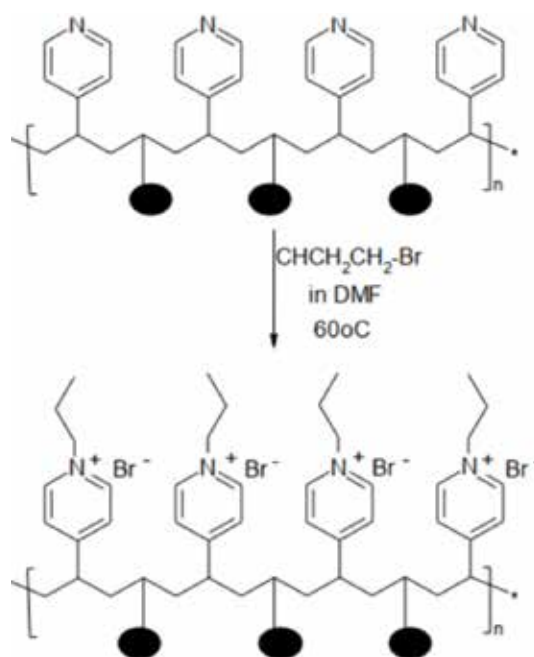


Рис. 4. Общая схема реакции n-пропилбромида с магнитным поли(4-винилпиридином)

Ион-импринтированный магнитный поли(4-винилпиридин), настроенный на ионы дихромата, является полимерной основой для образования микрополостей. Сшивание проводили диметакрилатэтиленгликолем для структурной жесткости. Это гарантировало, что магнитные полимеры не смогут разрушаться в растворе во время их применения при адсорбции. После сшивания магнитные полимеры выщелачивали 7 раз 1 М раствором HCl. Эти растворы анализировали на содержание ионов Cr^{6+} ААС (атомно-адсорбционная спектроскопия). Выщелачивание прекращалось только после того, как содержание хрома становилось нулевым или близким к нулю. Затем магнитные полимеры промывали дистиллированной водой, чтобы удалить все избыточные ионы Cl^- и высушивали в муфельной печи при 50°C в течение 12 ч. Выщелачивание $\text{Cr}(\text{VI})$ проводили в диапазоне $\text{pH} = 2\text{--}10$ при комнатной температуре в разных количествах от 5 до 120 мг. Исследована зависимость времени контакта $\text{Cr}(\text{VI})$ с ион-импринтированными магнитными полимерами, селективность на фоне конкурирующих анионов, а также повторное использование ион-импринтированных сорбентов.

Результаты исследования и их обсуждение

ИК-спектры Фурье магнитного поли(4-винилпиридина) с ионами дихромата показали появление пиков в области 943 и 934 см^{-1} , что соответствуют связям Cr-O и $\text{Cr}=\text{O}$. При выщелачивании ионов хрома с образованием пор в магнитной полимерной матрице происходило частичное вымывание магнетита. Однако важно отметить, что магнетит не был полностью разрушен, это проверялось действием магнитного поля. Последняя промывка магнитного ион-импринтированного сорбента обнаружила $0,3\text{ мг/л}$ и $8,6\text{ мг/л}$ хрома и магнетита соответственно. Протонирование на активных участках внутри сорбента зависит от pH среды. Положительный заряд отвечает за поглощение анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и других анионов. Поскольку гидроксильные ионы являются возможными конкурентами при сорбции дихромата, становится очевидным, что pH среды влияет на адсорбцию. Оптимальный pH для поглощения $\text{Cr}(\text{VI})$ равен 4, что соответствовало удалению 90 и 73% $\text{Cr}(\text{VI})$ из магнитного ион-импринтированного и неимпринтированного сорбентов соответственно. Эффективность удаления $\text{Cr}(\text{VI})$ снижалась при значениях pH более 6 как для магнитного ион-импринтированного (ИИС) и неимпринтированно-

го сорбентов (НИС). Процентное содержание $\text{Cr}(\text{VI})$ при удалении увеличивалось с увеличением количества магнитного ион-импринтированного сорбента из-за большей доступности адсорбционных участков внутри сорбента. Для магнитного ИИС увеличение количества адсорбента составило от 5 до 20 мг, что приводило к увеличению от 83 до 97% эффективности адсорбции ионов $\text{Cr}(\text{VI})$, в то время как увеличение количества сорбции $\text{Cr}(\text{VI})$ от 47 до 95% наблюдалось от 5 до 65 мг магнитного неимпринтированного сорбента. Оптимальные количества магнитного полимера выбраны равными 20 и 65 мг для магнитного ИИС и НИС соответственно. Учитывая начальный объем 25 мл как для магнитного ИИС, так и для НИИ, объем составлял $0,8\text{ г/г}$ и $2,6\text{ г/г}$ соответственно. Удаление $\text{Cr}(\text{VI})$ магнитными полимерами в зависимости от времени контакта показало, что максимальное поглощение $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ наблюдалось в течение 30–35 мин как для магнитного ИИС, так и для НИС. До этого времени наблюдалась высокая скорость накопления аналита в адсорбционных участках в магнитной полимерной матрице. После достижения равновесия дальнейшее увеличение адсорбции $\text{Cr}(\text{VI})$ не наблюдалось, поскольку все адсорбционные участки были насыщены. Начальная концентрация хрома составила $1\text{--}20\text{ мг/л}$. В этом эксперименте зафиксировано количество магнитного полимера, необходимого для максимальной сорбции, а также время контакта и pH раствора, обнаружено, что удаление магнитными полимерами $\text{Cr}(\text{VI})$ значительно увеличилось от $1\text{--}2,5\text{ мг/л}$ и $1\text{--}1,5\text{ мг/л}$ для магнитных ИИС и НИС соответственно. Первоначальная концентрация $\text{Cr}(\text{VI})$ составила 5 мг/л , которая является оптимальной. После этого значения было достигнуто равновесие, поскольку не было заметного увеличения количества аналитов, адсорбированных на магнитных полимерах. Максимальная адсорбционная способность для магнитных полимеров, соответствующих рассматриваемой оптимальной концентрации $\text{Cr}(\text{VI})$ 5 мг/л , что составляло $6,20$ и $1,87\text{ мг/г}$ для магнитных ИИС и НИС соответственно. Поскольку раствор HCl использовали в качестве выщелачивателя, вполне вероятно, что ион Cl^- повлиял на исследования селективности. Такие ионы, как сульфатные и фосфатные, выбраны в качестве потенциальных конкурентов из-за их химического родства по отношению к иону дихромата. Порядок селективности исследованных анионов выглядит следующим образом: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_3^-$. Поскольку многократное использование

магнитных полимеров является важным фактором, выполнено шесть циклов адсорбции-десорбции. Наблюдалось, что магнитные полимеры ИИС и НИС сохраняют свою стабильность, а также адсорбционную способность на хром, что составляет 98,5% и 89% соответственно. Эта высокая надежность импринтированных полимеров важна для их очистки, тем самым восстанавливая адсорбционные свойства. Синтезированные ИИС использовались в течение пяти циклов и показали эффективность извлечения 96%.

Заключение

Метод импринтинга показал, что отпечаток Cr (VI) может быть индуцирован в магнитном полимере, даже в присутствии других конкурирующих ионов в водных средах, где наблюдается высокая селективность. После адсорбции адсорбенты традиционно удаляли из растворов путем центрифугирования и фильтрации. Методика внесения магнитных частиц в полимерную матрицу, как показано в этом исследовании, делает частицы полимера полностью магнитными, и это дает возможность легко удалять их из растворов. ИК-спектры Фурье показали, что включение магнетита в полимер успешно, появляется полоса, которая соответствует Cr (VI). Как магнитные ИИС,

так и НИС показали высокий потенциал в поглощении ионов хрома из загрязненных растворов, так как ион-импринтированные магнитные полимеры успешно применялись для селективной экстракции соответствующих аналитов из различных сложных образцов. У магнитных ИИС наблюдается высокое поглощение ионов дихромата по сравнению с их соответствующими магнитными НИС.

Список литературы

1. Zou Y., Wang X., Khan A., Wang P., Liu Y., Alsaedi A., Hayat T. Environmental remediation and application of nanoscale zerovalent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review. *Environ. Sci. Technol.* 2016. No 50. P. 7290–7304.
2. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2015. № 2 (13). С. 97–109.
3. Vukčević M., Pejić B., Kalijadis A., PajićLijaković I., Kostić M., Laušević Z., Laušević M. *Chemical Engineering Journal.* 2014. Vol. 235. No. 1. P. 284–292.
4. Huang J., Jones A., Waite D., Chen Y., Huang X., Rosso K., Kappler A., Manso M.r, Paul G. Fe (II) Redox Chemistry in the Environment. *Chemical Reviews.* 2021. Vol. 121 (13). P. 8161–8233.
5. Ву Хоанг Иен, Као Ньят Линь, Зяблов А.Н. Анализ свойств пленок молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21. № 3. С. 360–368.