

УДК 544.723

ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ИОН-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К UO_2^{2+} **¹Касимова Э.Дж., ²Кыдралиева К.А., ²Жоробекова Ш.Ж.***Кыргызско-Российский славянский университет, Бишкек, e-mail: kasymova_elvira@mail.ru*

В настоящее время существует множество методов, которые используют для удаления и извлечения радионуклидов из окружающей среды. В отличие от органических загрязнителей радионуклиды и тяжелые металлы не являются биodeградируемыми и не подвергаются бактериальной очистке и другим процессам разрушения или деградации, они биоаккумулируются. Использование традиционных методов очистки, таких как химическое осаждение, ионный обмен, электроосаждение, мембранная технология, обратный осмос, нанофильтрация, нейтрализация известью, фиторемедиация и электродиализ, не дают полного удаления радионуклидов и ионов металлов из загрязненной воды и почвы. Кроме того, большинство методов являются неэкономичными и имеют ряд недостатков, таких как высокая стоимость реагентов, а также образование токсичного ила или других отходов, которые требуют удаления или последующей обработки. В статье рассмотрен один из методов поверхностного импринтинга, а именно способ получения ион-импринтированных сорбентов на основе магнетита, стабилизированного γ -метакрилоксипропилтриметоксисиланом и олеиновой кислотой. В качестве функциональных мономеров использованы метакриловая кислота, салицилальдоксим, 4-винилпиридин для образования комплекса с темплатом UO_2^{2+} . В качестве сшивающего агента – диметакрилат этиленгликоля. Использование магнитных наночастиц для получения ион-импринтированных сорбентов позволяет использовать технику магнитной сепарации для удаления токсикантов из загрязненной среды. В результате эксперимента определены оптимальные условия проведения синтеза ион-импринтированных сорбентов на основе магнетита, а именно: влияние pH-среды, концентрации магнитного полимера и времени взаимодействия между магнитным полимером и темплат-ионом. Синтезированный магнитоактивный импринтированный полимер является селективным по отношению UO_2^{2+} . После выщелачивания UO_2^{2+} полученный сорбент не разрушается и его можно использовать многократно. Предложенный метод является экономичным и имеет ряд преимуществ, таких как полное удаление иона-токсиканта, невысокая стоимость реагентов.

Ключевые слова: метод поверхностного импринтинга, ион-импринтированный полимер, темплат, магнитный полимер, сшивающий агент

PREPARATION AND SORPTION PROPERTIES OF MAGNETIC IONS-IMPRINTED POLYMERS WITH RESPECT TO UO_2^{2+} **¹Kasymova E.D., ²Kydraliev K.A., ²Zhorobekova Sh.Zh.***Kyrgyz-Russian Slavic University, Bishkek, e-mail: kasymova_elvira@mail.ru*

Currently, there are many methods that are used to remove and remove radionuclides from the environment. Unlike organic pollutants, radionuclides and heavy metals are not biodegradable and are not subjected to bacterial purification and other processes of destruction or degradation, they bioaccumulate. The use of traditional purification methods such as: chemical precipitation, ion exchange, electrodeposition, membrane technology, reverse osmosis, nanofiltration, lime neutralization, phytoremediation and electrodiagnosis do not completely remove radionuclides and metal ions from contaminated water and soil. In addition, most methods are uneconomical and have several disadvantages, such as the high cost of reagents, as well as the formation of toxic sludge or other wastes that require disposal or subsequent processing. The article describes one of the methods of surface imprinting, namely, the method of obtaining ion – imprinted magnetite-based sorbents stabilized with γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane and oleic acid. Methacrylic acid, salicylaldehyde, 4 – vinylpyridine were used as functional monomers to form a complex with the UO_2^{2+} template. Dimethacrylate ethylene glycol is used as a crosslinking agent. The use of magnetic nanoparticles to obtain ion – imprinted sorbents allows the use of magnetic separation techniques to remove toxicants from the contaminated environment. As a result of the experiment, optimal conditions for the synthesis of ion – imprinted magnetite-based sorbents were determined, namely, the effect of pH – of the medium, the concentration of the magnetic polymer and the interaction time between the magnetic polymer and the template-ion. The synthesized magnetically imprinted polymer is selective for UO_2^{2+} . After leaching UO_2^{2+} , the resulting sorbent is not destroyed and can be used repeatedly. The proposed method is economical and has several advantages, such as the complete removal of the ion – toxicant, low cost of reagents.

Keywords: surface imprinting method, ion-imprinted polymer, template, magnetic polymer, cross-linking agent

Известно, что сточные воды, содержащие радионуклиды и тяжелые металлы, негативно прямо или косвенно влияют на окружающую среду [1]. В отличие от органических загрязнителей, радионуклиды и тяжелые металлы не являются биodeградируемыми [1] и не подвергаются бак-

териальной очистке и другим процессам разрушения или деградации [2], они биоаккумулируются [3]. В настоящее время существует множество методов, которые используют для удаления и извлечения радионуклидов из окружающей среды [4; 5], среди них наиболее распространенными

являются химическое осаждение [5], ионный обмен [6], электроосаждение [7], мембранная технология [8], обратный осмос, нанофильтрация, нейтрализация известью, фиторемедиация [9] и электродиализ [10]. Однако с использованием этих традиционных методов очистки не удается полностью удалить радионуклидов и ионы металлов из загрязненных почв и воды [11]. Большинство методов требуют глубокой стадии последующей обработки [11]. Кроме того, большинство из указанных методов являются неэкономичными и имеют ряд недостатков, таких как неполное их удаление, высокая стоимость реагентов, а также образование токсичного ила или других отходов, которые требуют удаления или дальнейшей обработки [12]. Наиболее эффективными являются сорбционные методы, однако большинство традиционных сорбентов являются неспецифическими и проявляют низкую селективность [13]. Исходя из этого, необходимо получить новые селективные сорбенты с использованием полимеров с молекулярными отпечатками, а именно ион-импринтированные полимеры (ИИП). Добавление магнитных наночастиц в ИИП позволяет использовать технику магнитной сепарации для удаления токсикантов из загрязненной среды. Возможность создания и эффективность подобных ИИП была показана в работах [14; 15]. Авторами предложены ион-импринтированные сорбенты, полученные на основе магнетита и гуминовых кислот, в качестве темплата использованы Cu^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , сшивающим агентом являлся формалин [14; 15]. Молекулярный

импринтинг представляет собой сборку сшитой полимерной матрицы вокруг молекулы отпечатка, которая удерживается благодаря ковалентным или нековалентным связям между функциональными мономерами. Удаление молекулы отпечатка образует полость определенного размера и формы. Между матрицей и мономерами происходит ионное взаимодействие, образуются ион-импринтированные полимеры. Таким образом, после удаления матрицы полимер содержит специфическую химическую «память» на участках, которые избирательно способны к его обратному поглощению темплата. Такой продукт обычно называют молекулярно-импринтированным полимером (МИП). Пока реакция полимеризации не завершена и продукты реакции находятся в гелеобразном состоянии, то можно получать различные формы МИП, такие как полимерные монолиты, мембраны, микросферы и наносферы для различного их применения. Общая методика синтеза МИП обобщена и представлена на рис. 1.

Ион-импринтированные полимеры (ИИП) аналогичны МИП, но они могут распознавать ионы металлов после импринтинга и сохранять все свойства МИП. Селективность ИИП обусловлена специфичностью лиганда, а именно координационной геометрией комплекса ион-матрицы, координационным числом ионов, зарядами ионов и их размерами. Процесс синтеза ИИП является легким, недорогим, и полученные полимеры являются стабильными, универсальными и устойчивыми к широкому диапазону pH растворов и температур.

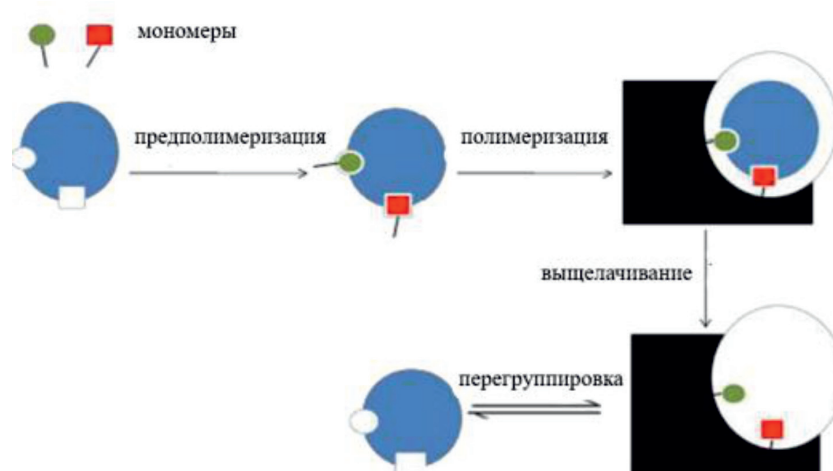


Рис. 1. Схема образования МИП

Цель исследования: синтез магнитных ион-импринтированных полимеров для селективной сорбции UO_2^{2+} из сточных вод, содержащих как UO_2^{2+} , так и другие конкурирующие ионы металлов. Определить оптимальные условия проведения синтеза, а именно: влияние pH-среды на максимальную сорбцию UO_2^{2+} , покрытым магнетитом, зависимость концентрации покрытого магнетита от максимальной сорбции UO_2^{2+} , время взаимодействия комплекса с UO_2^{2+} с покрытым магнетитом.

Материалы и методы исследования

Для синтеза магнетита использованы соли $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, раствор NH_4OH . Синтез наночастиц магнетита проводили путем совместного осаждения солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочной среде [16]. К 180 мл водного раствора, содержащего 11,2 ммоль Fe^{3+} и 5,6 ммоль Fe^{2+} , нагретого до $50^\circ C$ при энергичном перемешивании добавляли 12,5 мл 10% NH_4OH и выдерживали при $90^\circ C$ в течение 30 мин. После завершения реакции образовавшийся черный осадок собирали магнитом, промывали водой и этанолом, полученный магнетит сушили в вакууме.

В смесь, содержащую диспергированные наночастицы Fe_3O_4 , добавляли 4 мл γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (γ -MPS), растворители этанол и вода в соотношении (1:1) (табл. 1), затем оставляли на сутки. Образованный продукт отделяли и несколько раз промывали этанолом и сушили в вакууме.

Таблица 1

Состав промывочного раствора

Номер раствора	1	2	3	4	5
Этанол (мл)	10	6	5	4	0
Вода (мл)	0	4	5	6	10

Исходный раствор соли урана (VI) готовили растворением соответствующего количества навески соли ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) в 1 л дистиллированной воды.

Магнитные ион-импринтированные полимеры получали в соответствии [17] с некоторой модификацией. Методика получения: из исходного раствора UO_2^{2+} 1000 мг/л

взяли 25 мл, что составило 2 мг/л урана, и добавили 2 ммоль салицилальдоксима (CALO) и 2 ммоль 4-винилпиридина (4-VP), затем смесь смешивали с 12 ммоль метакриловой кислоты (MAA). К полученному комплексу с UO_2^{2+} добавили 2 г γ -MPS – Fe_3O_4 суспензированного в 10 мл 2-метоксиэтанола. Затем для сшивки магнитоактивного ион-импринтированного полимера прилили 36 ммоль диметакрилата этиленгликоля (ЭГDMA). Смесь оставляли для охлаждения. Затем магнитоактивный ион-импринтированный полимер собирали магнитом и промывали раствором этанола и воды в соотношении 1:1 и сушили при $70^\circ C$. По той же методике получали магнитоактивный ион-импринтированный полимер, где в качестве стабилизатора наночастиц магнетита использовали олеиновую кислоту (ОА). Полученные магнитоактивные ион-импринтированные полимеры измельчали и просеивали через сито (53 мкм).

Влияние pH-среды на максимальное связывание UO_2^{2+} с γ -MPS – Fe_3O_4 проводили при pH = 2–9. Для корректировки pH использовали следующие буферные растворы (табл. 2).

Из исходного раствора UO_2^{2+} взяли по 25 мл и перенесли в колбочки, прилили 2 ммоль салицилальдоксима, 2 ммоль 4-винилпиридина, 12 ммоль метакриловой кислоты, прилили соответствующего буферного раствора, добавили 20 мг γ -MPS – Fe_3O_4 , затем прилили 36 ммоль диметакрилата этиленгликоля. После этого смеси перемешивали со скоростью 1500 об/мин и оставили для установления равновесия. Также по той же методике получали образцы, но в качестве стабилизированных частиц магнетита использовали ОА – Fe_3O_4 .

Определяли влияние концентрации γ -MPS – Fe_3O_4 на максимальное связывание UO_2^{2+} , эксперимент проводили при комнатной температуре. Использовали ту же методику, что описана выше, но варьировали концентрацию γ -MPS – Fe_3O_4 от 10 до 100 мг. После перемешивания смеси оставляли на 1 час. Затем раствор анализировали на содержание UO_2^{2+} , из которого рассчитывали количество, сорбированное магнитным полимером.

Таблица 2

Буферные растворы, использованные для корректировки pH-среды

pH	1; 2	3	4; 5; 6	7; 8; 9
Буферный раствор	HCl/KCl	Na_2HPO_4 /лимонная кислота	CH_3COOH/CH_3COONa	бура/ H_3BO_3

Определение оптимального времени связывания UO_2^{2+} с γ -MPS- Fe_3O_4 и OA- Fe_3O_4 проводили при различном временном интервале (10–90 мин). В колбочки приливали по 25 мл исходного раствора UO_2^{2+} и добавляли оптимизированное количество γ -MPS- Fe_3O_4 и OA- Fe_3O_4 соответственно. Через каждые 10 минут определяли количество связанных UO_2^{2+} . Смесь перемешивали при комнатной температуре при скорости 1500 об/мин, после оставляли до установления равновесия.

Повторное использование магнитных урановых ИИП

Для проверки стабильности и повторного использования магнитных урановых ИИП к 25 мл раствора уранила с исходной концентрацией 2 мг/л добавляли 50 мг выщелоченных магнитных ИИП. Через 45 мин экстракции и равновесного водного раствора сорбенты фильтровали и переносили в другую колбочку для выщелачивания урана с 25 мл 1 М раствора HCl со скоростью перемешивания 1500 об/мин при комнатной температуре в течение 45 мин. Полученные магнитные ИИП затем использовали для последующих исследований сорбции по отношению к ионам уранила.

Результаты исследования и их обсуждение

Образование комплекса между 4-VP, CALO, МАА и UO_2^{2+} , присутствующими в образце, зависит от pH. Низкое значение pH характеризуется более высокой концентрацией H^+ , которая влияет на прочность образованного комплекса UO_2^{2+} с функциональными мономерами, где происходит протонирование аминогруппы, т.е. концен-

трация нуклеофила падает. Хелатирующие NH_2 -группы и OH -группы в полимерной матрице электростатически отталкивают UO_2^{2+} . В результате образуется непрочный комплекс с UO_2^{2+} . При выщелачивании темплатов из комплекса возможно его разрушение, что приведет к образованию смесей, которые не являются ион-импринтированными полимерами. Создание определенной pH-среды является обязательным для образования прочного комплекса с покрытыми магнитными наночастицами UO_2^{2+} , где максимальное количество UO_2^{2+} связывается с γ -MPS- Fe_3O_4 . Как видно из рис. 2 и 3, максимальное связывание UO_2^{2+} с γ -MPS- Fe_3O_4 наблюдается при pH = 4.

На рис. 4, 5 показана зависимость сорбированного количества UO_2^{2+} от концентрации γ -MPS- Fe_3O_4 и OA- Fe_3O_4 . Оба образца показали, что с увеличением концентрации γ -MPS- Fe_3O_4 и OA- Fe_3O_4 количество сорбируемых UO_2^{2+} соответственно возрастает до постоянной величины. Оптимальная концентрация при максимальной сорбции для γ -MPS- Fe_3O_4 составила 50 мг, а для OA- Fe_3O_4 составила 75 мг.

Время полного взаимодействия между количеством UO_2^{2+} и γ -MPS- Fe_3O_4 , OA- Fe_3O_4 соответственно показаны на рис. 6, 7. Из рис. 5 и 6 видно, что в течение времени от 0 до 45 минут наблюдалось увеличение количества сорбированных UO_2^{2+} γ -MPS- Fe_3O_4 и OA- Fe_3O_4 , после чего наступало равновесие.

Дальнейшее увеличение времени контакта между UO_2^{2+} и γ -MPS- Fe_3O_4 , а также UO_2^{2+} и OA- Fe_3O_4 не повлияло на сорбцию. Оптимальным временем сорбции UO_2^{2+} для γ -MPS- Fe_3O_4 и для OA- Fe_3O_4 является 45 мин.

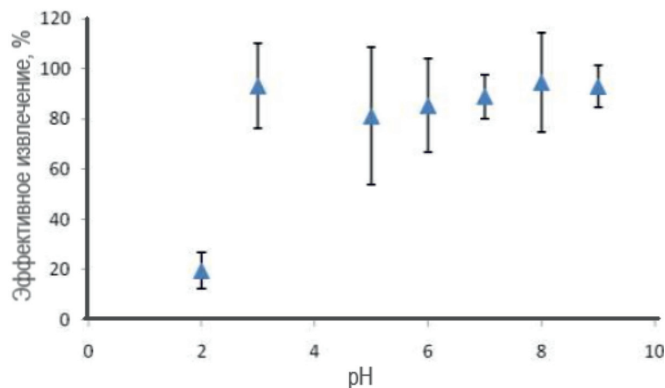


Рис. 2. Влияние pH на максимальное связывание UO_2^{2+} с γ -MPS- Fe_3O_4

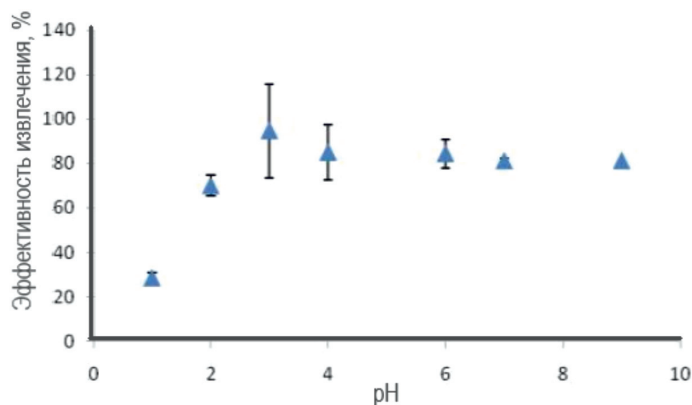


Рис. 3. Влияние pH на максимальное связывание UO_2^{2+} с $OA-Fe_3O_4$

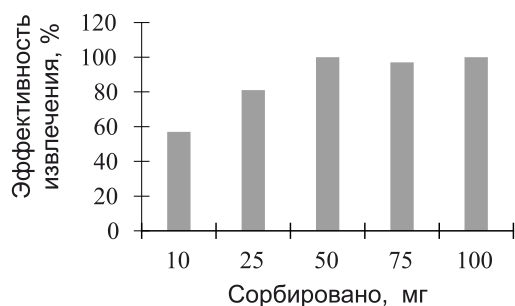


Рис. 4. Эффективность сорбции UO_2^{2+} $\gamma-MPS-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; время контакта 45 минут; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

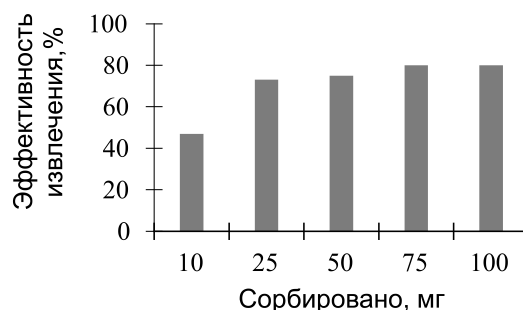


Рис. 5. Эффективность сорбции UO_2^{2+} $OA-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; время контакта 45 минут; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

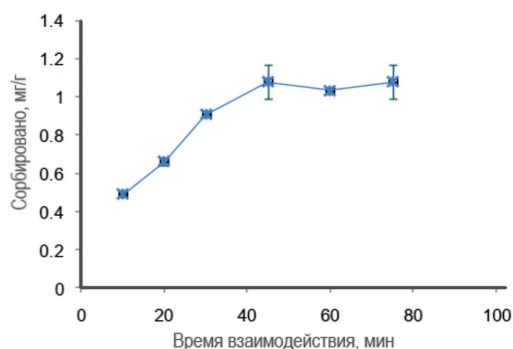


Рис. 6. Влияние времени взаимодействия на сорбцию UO_2^{2+} $\gamma-MPS-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; $\gamma-MPS-Fe_3O_4$ 50 мг; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

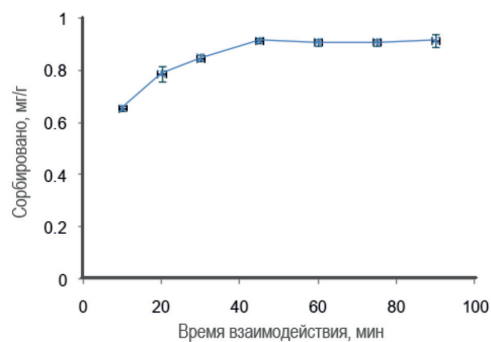


Рис. 7. Влияние времени взаимодействия на сорбцию UO_2^{2+} $OA-Fe_3O_4$. Экспериментальные условия: pH = 4; объем образца 25 мл; концентрация урана 2 мг/л; $OA-Fe_3O_4$ 75 мг; скорость перемешивания 1500 об/мин; комнатная температура

Использование магнитных ИИП при повторном выщелачивании темплатов составило 85%. Это доказывает пригодность магнитных ион-импринтированных сорбентов для селективного удаления урана из сложных загрязненных водных сред.

Заключение

Синтезированы магнитоактивные ион-импринтированные полимеры, селективные по отношению к UO_2^{2+} . Определены оптимальные условия проведения синтеза для максимальной сорбции UO_2^{2+} магнитоактивными ион-импринтированными полимерами, показано влияние pH-среды на максимальную сорбцию UO_2^{2+} , установлена зависимость концентрации покрытого магнетита по отношению UO_2^{2+} , определено время полного взаимодействия комплекса UO_2^{2+} с покрытым магнетитом.

Список литературы / References

1. Thorek D.L.J., Chen A.K., Czupryna J., Tsourkas A. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle Probes for Molecular Imaging. *Annals of Biomedical Engineering*. 2006. V. 34. P. 23–38.
2. Zhao W.H., Sheng N., Zhu R., Wei F.D., Cai Z., Zhai M.J., Du S.H., Hu, Q. Preparation of dummy template imprinted polymers at surface of silica microparticles for the selective extraction of trace bisphenol A from water samples. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. V. 179. P. 223–229.
3. Barkhordar B., Ghiasseddin M., Comparison of Langmuir and Freundlich Equilibriums in Cr, Cu and Ni. Adsorption by Sargassum, Iranian. *Journal of Environmental Health. Science and Engineering*. 2004. V. 1. P. 58–64.
4. Bai Y., Bartkiewicz B. Removal of Cadmium from Wastewater Using Ion Exchange Resin Amberjet 1200H Columns. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2009. 18. P. 1191–1195.
5. Ahmad A.L., Kusumastuti A., Derek C.J.C., Ooi B.S. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *The Chemical Engineering Journal*. 2011. 171. P. 870–882. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.102.
6. Lone M.I., He Z., Stoffella P.J., Yang X. Phytoremediation of heavy metal polluted soils and water: Progresses and perspectives. *Journal of Zhejiang University science*. 2008. V. 9. Issue 3. P. 210–220. DOI: 10.1631/jzus.B0710633.
7. Wang L.K., Tay J., Tay S.T.L., Hung Y. Handbook of Environmental engineering // *Environmental Bioengineering*. Hamana Press. 2010. V. 11. P. 377–379.
8. Pyrzyński K., Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated References magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. 362. P. 102–109. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.047.
9. Luo X., Luo S., Zhan Y., Shu H., Huang Y., Tu X. Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. 192. P. 949–955.
10. Zhan Y., Luo X., Nie S., Huang Y., Tu X. and Luo S. Selective Separation of Cu (II) from Aqueous Solution with a Novel Cu (II) Surface Magnetic Ion-Imprinted Polymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. 50. P. 6355–6361.
11. Wojtówicz A., Stokłosa A. Removal of Heavy Metal Ions on Smectite Ion-Exchange Colum. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2002. 11. P. 97–101.
12. Pyrzyńska K., Bystrzejewski M. Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010. 362. P. 102–109. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.047.
13. Bram V., Chantal B., Dries H., Patrick L., Miroslava V., Katarina S., Georgios G., Carlo V. Removal of Molybdate Anions from Water by Adsorption on Zeolite-Supported Magnetite. *Water Environment Research*. 2012. 84. P. 753–760. DOI: 10.2175/106143012X13373550427318.
14. Касымова Э.Дж., Виноградов В.В., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш.Ж. Синтез темплатных сорбентов на основе гуминовых кислот и м-аминофенола // *Успехи современной естественной науки*. 2015. № 12. С. 33–36.
15. Юрищева А.А., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Кыдралиева К.А., Касымова Э.Дж., Ли С.П. Структура нанокомпозитов на основе магнетита и гуминовых кислот, полученных химическим соосаждением и механохимическим синтезом // *Наномеханика: Наука и техника. Международный журнал*. 2014. 5(4). С. 1–14.
16. Chin S.F., Pang S.C., Tan C.H. Green Synthesis of Magnetite Nanoparticles (via Thermal Decomposition Method) with Controllable Size and Shape. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2011. 2. P. 299–302.
17. Singh D.K., Mishra S. Synthesis and characterization of UO_2^{2+} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} . *Analytica Chimica Acta*. 2009. 644. P. 42–47.