

НОВ Рb(II)-ОТПЕЧАТАН ПОЛИМЕТАКРИЛАТЕН СОРБЕНТ: СИНТЕЗ, ИЗПИТАНИЕ И ПРИЛОЖЕНИЕ

*Христина Петрова¹, Иванка Дакова¹, Ирина Караджова¹,
Валери Даков², Георги Георгиев¹*

*¹Химически факултет, Софийски университет,
бул. „Дж. Баучер“ 1, София 1164*

*²Лесотехнически университет,
бул. „Кл. Охридски“ 10, София 1756*

ABSTRACT

Ion-imprinted polymer (IIP) particles are prepared by copolymerization of methacrylic acid as functional monomer, trimethylolpropane trimethacrylate as crosslinking agent and 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile as initiator in the presence of a Pb(II)–4-(2-pyridylazo)resorcinol (Pb(II)–PAR) complex, and PAR only. A batch procedure is used for the determination of the characteristics of the Pb(II) solid phase extraction from the IIP produced. The optimal pH value for the quantitative preconcentration is 8, and full desorption is achieved by 1M HNO₃. The selectivity coefficients ($S_{Pb/Me}$) for Me = Cu(II), Ni(II), Cd(II) are 18.8, 70.0 and 23.3, respectively. It is established that Pb(II)–PAR IIPs can be used repeatedly without a considerable adsorption capacity loss. The determination of Pb(II) ions in mineral and sea waters shows that the interfering matrix does not influence the preconcentration and selectivity values of the Pb(II)-PAR IIPs.

Keywords: Solid phase extraction; Ion-imprinted polymer; Lead; Preconcentration

УВОД

Оловото е един от най-токсичните елементи за хората и животните [1]. Тъй като концентрациите на олово в проби от околната среда обикновено са пониски от границите на откриване на директните инструментални методи и има матрични пречения, се налага използването на процедура за предварително разделяне и концентриране преди определянето му. Най-често за тази цел се използва твърдофазна екстракция, тъй като се характеризира с минимална консумация на разтворители и реактиви, възможност за изследване на различни по обем проби, висок фактор на концентриране, бързина и простота на изпълнение и голямо разнообразие от сорбенти [2]. Освен това чрез насочен синтез могат да бъдат получени сорбенти, даващи възможност за селективна екстракция на анализите.

Молекулното (в частност йонното) отпечатване е нова, достъпна и лесна за изпълнение техника, чрез която се синтезират полимерни гелове, съдържащи в структурата си специфични по геометрия и функционалност кухини, които могат да бъдат заети преимуществено от отпечатаната молекула (йон) [3]. Чрез нея се въвежда памет в полимерната матрица, което от своя страна дава възможност за постигане на селективност при разделянето на сложни смеси. Известни са редица изследвания върху синтеза на йон-отпечатани полимери (ЙОП) и използването им за селективна твърдофазна екстракция на Cu(II) [4], Ni(II) [5], Cd(II) [6], Hg(II) [7], Zn(II) [8], UO₂²⁺ [9], Pb(II) [10 – 13] и др.

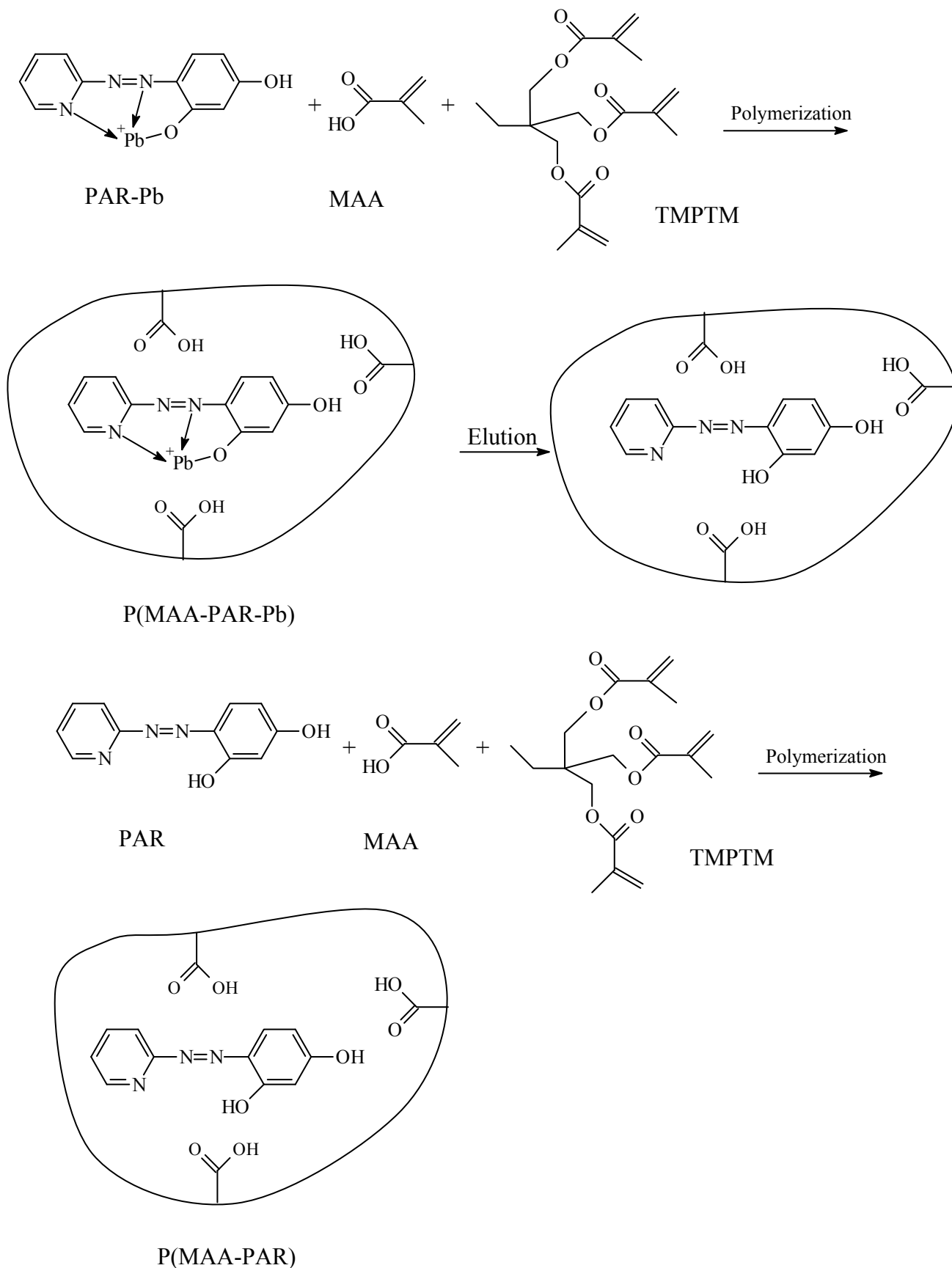
Цел на настоящото изследване е синтез на Pb(II) отпечатан съполимер на базата на метакрилова киселина (МАА) като функционални мономери, триметилпропан триметакрилат (ТМРТМ) като омрежващ агент и 4-(2-пиридилазо)-резорцинол (PAR) като специфичен за Pb(II) лиганд, който ще се използва за селективно отделяне и концентриране на олово от природни води.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Апаратура: Електротермичен атомноабсорбционен спектрометър (ETAAS) Perkin Elmer спектрометър, модел Zeeman 3030 с графитна кювета HGA-600; Сканиращ електронен микроскоп (SEM, JEOL JSM-5500, Tokyo, Japan); рН-метър (Hanna Instrumenta, Португалия).

Реактиви: метакрилова киселина (МАА), триметилпропан триметакрилат (ТМРТМА), 4-(2-пиридилазо)-резорцинол (PAR), 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (AIBN), ацетонитрил, стандартни разтвори на Pb, Cu, Cd, Ni с концентрация 1000 ppm (Merck, Germany).

Синтез на Pb(II)-отпечатан и не-отпечатан съполимерни гелове: Pb(II) отпечатания и контролния съполимери са синтезирани по методика, описана по-рано от Dakova et al. [14]. Схематично синтезът е представен на Фиг. 1. Като шаблонни молекули са използвани комплекс на PAR с Pb(II) за отпечатания съполимерен гел, и само PAR – за контролния съполимер. Съполимерите са получени чрез утаителна и омрежителна съполимеризация, като функционалния мономер (МАА – 0.182 mM), омрежващия агент (ТМРТМ – 0.298 mM), комплекса на PAR с Pb(II) (0.038 mM) и инициатора (AIBN – 5.6 mg) се разтварят в 8 mL безводен ацетонитрил в стъклена ампула. Разтворът се насища в продължение на 15 min със сух азот, след което ампулата се заварява. Съполимеризацията се провежда във водна баня при температура 60° C в продължение на 24 h. Микросферите се отделят чрез центрофугиране (3000rpm) в продължение на 5 min. Контролният неотпечатан съполимерен гел е синтезиран по същия начин, но в отсъствие на Pb (II) (P(МAА-PAR)).



Фигура 1. Схема за получаване на Рb(II)-отпечатан ($P(\text{MAA-PAR-Pb})$) и контролен ($P(\text{MAA-PAR})$) съполимери.

Микросферите се промиват двукратно с ацетонитрил за отстраняване на нерегулираните мономери. Pb(II) се елуира от Pb-отпечатаната съполимерна мрежа с 2 M HNO₃ в продължение на 2 часа и при непрекъснато разбъркване. По аналогичен начин се обработва и контролният съполимер. Получените съполимери се сушат под вакуум в продължение на 1 денонощие. Добивите варират между 80 % и 88 %.

Твърдофазна екстракция на Pb(II): Към 25 mg сорбент се прибавят 200 µL разтвор на Pb(II) с концентрация 1 µg mL⁻¹ и буферен разтвор до обем 10 mL. Разбърква се в продължение на 30 min, след което се центрофугира, отделя се ефлуата, а съполимера се промива с дестилирана вода. Адсорбираните върху полимерния гел оловни йони се елуират с 2 mL 1 M HNO₃ при непрекъснато разбъркване в продължение на 30 min. След центрофугиране съдържанието на Pb(II) се определя в елуата чрез ETAAS измервания. Оптималните апаратурни параметри са описани от *Daikova et al.* [15]. По същия начин се анализира и съдържанието на олово и в ефлуата. Преди следваща употреба сорбентът се промива първоначално с дестилирана вода, а след това с буферния разтвор, който ще се използва за провеждане на сорбцията.

Анализ на изкуствена смес Pb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II): Към 25 mg сорбент се прибавят 200 µL разтвор на Pb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II) с концентрация на всеки от изброените елементи 1 µg mL⁻¹ и буферен разтвор с pH 8 до обем 10 mL. Разбърква се в продължение на 30 min, след което се центрофугира, отделя се ефлуата, а съполимера се промива с дестилирана вода. Адсорбираните върху полимерния гел йони се елуират с 2 mL 1 M HNO₃ при непрекъснато разбъркване в продължение на 30 min. След центрофугиране съдържанието на Pb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II) се определя в елуата чрез ETAAS измервания. По същия начин се анализира и съдържанието им и в ефлуата.

Сорбционни характеристики:

Степен на сорбция (E %)

$$E \% = [(A_i - A_{\text{eff}}) / A_i] \cdot 100 \quad (1)$$

където A_i – количество на метален йон в изходния разтвор в µg, а A_{eff} – количество на метален йон в ефлуата в µg.

Степен на елуиране (R %)

$$R \% = [A_{\text{el}} / A_s] \cdot 100 \quad (2)$$

където A_s – сорбирано върху микрочастиците количество на метален йон в µg, а A_{el} – количество на метален йон в елуата в µg.

Коефициент на разпределение (D)

$$D = (A_i - A_{\text{eff}}) / A_{\text{eff}} \quad (3)$$

Коефициент на селективност ($S_{\text{Pb/Me}}$)

$$S_{\text{Pb/Me}} = D_{\text{Pb}} / D_{\text{Me}} \quad (4)$$

където D_{Pb} и D_{Me} са коефициентите на разпределение на Pb(II), Cd(II), Cu(II) и Ni(II), съответно.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

От електронно-микроскопските изследвания на Рb(II)-отпечатания и контролния съполимерни гелове е установено, че формата на получените частици е сферична, а средният им размер е 330 ± 10 nm. Средноквадратичното отклонение на диаметъра на микросферите е $\sigma = 3.16$, което дава основание да се приеме, че имаме монодисперсно разпределението по размер на частиците.

Влияние на рН върху сорбцията на Рb(II)

В Таблица 1 са представени рН-зависимостите на степените на сорбция (E) на Рb(II) при твърдофазната му екстракция със синтезираните съполимерните гелове. Изследванията са направени в статичен режим. От таблицата се вижда, че степените на сорбция на Рb(II) при екстракцията му с изследваните съполимера нарастват с увеличаване на рН. Този ефект може да бъде обяснен с неспецифичното взаимодействие между оловните йони и депротонираните карбоксилни групи, присъстващи в матрицата и на двата съполимера. Известно е, че полиметакриловата киселина е слаба киселина (pK_a стойността и варира между 6 и 7), а омрежването води до допълнително намаляване на силата на поликиселините [16]. Тъй като с увеличаване на рН степента на депротониране на карбоксилните групи постепенно нараства, това води до увеличаване на степените на сорбция на оловните катиони върху двата сорбента. Разликата, която се наблюдава между двата сорбента е, че контролният съполимерен гел не е така ефективен, както олово-отпечатания. Докато при използване на Р(МAА-РАR-Рb) се постига количествена сорбция ($E > 95\%$) при $pH \geq 8$, при контролния съполимер не се достига количествена сорбция дори при високи стойности на рН. Вероятно това се дължи на различната конфигурация на молекулите на РАR, която се получава при имобилизирането им в полимерната мрежа.

Таблица 1. рН зависимост на степените на сорбция (E) на Рb(II) при твърдофазната му екстракция със съполимерните гелове (25 mg сорбент, $20 \mu g L^{-1}$ Рb(II), елуент 2 mL 1 M HNO₃).

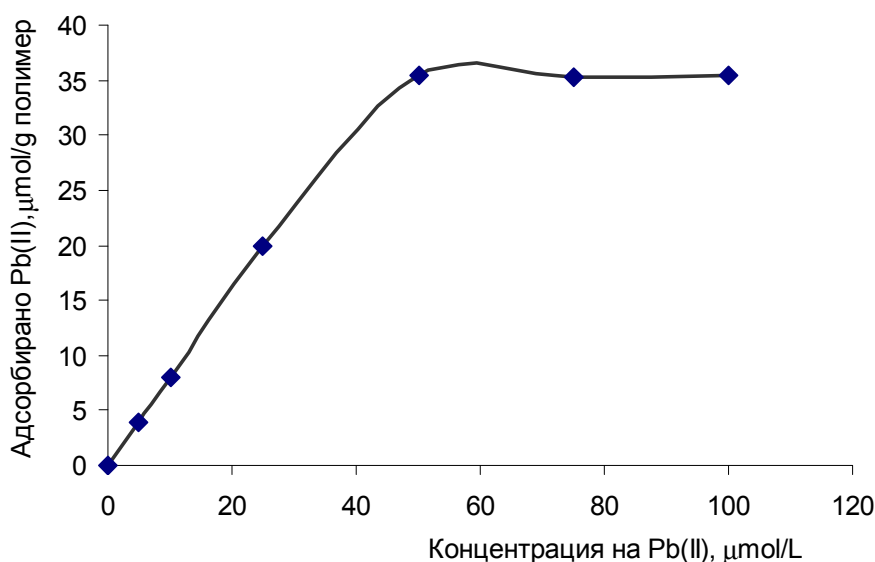
Полимерен гел	E (%)					
	pH 3	pH 5	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
Р(МAА-РАR-Рb)	9±5	55±3	76±3	98±1	>99	>99
Р(МAА-РАR)	10±5	38±4	58±3	55±3	48±3	46±3

В Р(МAА-РАR-Рb) са имобилизирани комплекси на РАR с Рb(II) (Фиг. 1), а в Р(МAА-РАR) – само молекули РАR. След елуиране на оловните йони от Р(МAА-РАR-Рb) в структурата на полимерната мрежа остават кухини, които им съответстват по размер, а конфигурацията на РАR се запазва такава каквато е била в комплекса. В контролния съполимер, в който са имобилизирани само молекули на РАR, последните са частично блокирани (Фиг. 1), в резултат на което, степените на сорбция на Рb(II) са по-ниски.

Капацитет на сорбентите

Капацитетът на полимерния гел е важен фактор за определяне на количеството на сорбента, необходимо за екстракция на изследвания метален йон от разтвора. Капацитетът се определя при оптималната стойност на рН (в случая рН 8) и се представя в $\mu\text{mol Pb(II)} \text{ g}^{-1}$ сух съполимер.

Адсорбцията на Pb(II) върху микросферите от P(MAA-PAR-Pb) е изследвана в статичен режим. На Фиг. 2 е представена зависимостта на адсорбираното количество Pb(II) върху 1 g от полимерния гел от концентрацията на изходните разтвори на Pb(II). Вижда се, че количеството на оловните йони адсорбирани върху P(MAA-PAR-Pb) се увеличава с нарастване на изходната концентрация на Pb(II), докато се стигне до „насищане“, в резултат на което в зависимостта се наблюдава „плато“. Установените стойности на „насищане“ определят капацитета на сорбента. Максималният адсорбционен капацитет за Pb(II), определен от направените експерименти, е $35,5 \mu\text{mol g}^{-1}$. По аналогичен начин е определен и капацитета на контролния съполимер – $27,6 \mu\text{mol g}^{-1}$.

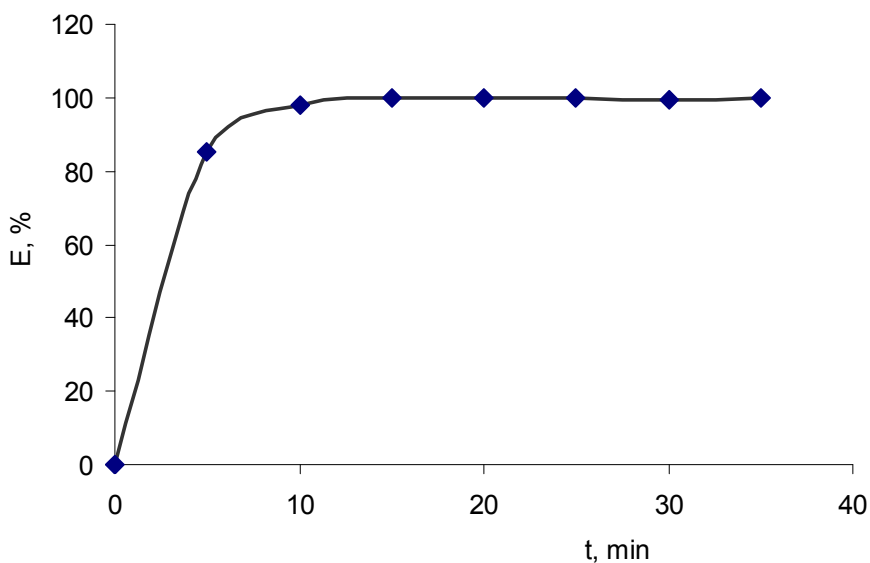


Фигура 2. Адсорбционна изотерма на Pb(II) върху P(MAA-PAR-Pb); 25 mg P(MAA-PAR-Pb); рН 8; 2 mL 1 M HNO₃ като елуент; T = 25 °C.

Кинетика на сорбция и десорбция

За определяне на кинетиката на сорбция Pb(II) върху P(MAA-PAR-Pb) са проведени експерименти в статичен режим при оптималната стойност на рН – 8, като времето за сорбция е варирано от 5 до 40 min. Получените резултати са представени на Фиг. 3. От нея се вижда, че с увеличаване на времето на сорбция процентът на адсорбираното олово се увеличава. За количествена сорбция (> 95 %) се оказва, че са необходими 10 min за контакт между P(MAA-PAR-Pb) и изследвания разтвор, съдържащ Pb(II).

Кинетиката на десорбция на Pb(II) от P(MAA-PAR-Pb) е изследвана във времеви интервал 5 – 40 min и е установено, че за достигане на количествена десорбция са необходими 10 min.



Фигура 3. Кинетика на сорбция на Pb(II) върху P(MAA-PAR-Pb).
 25 mg P(MAA-PAR-Pb); pH 8; 10 mL разтвор на Pb(II)
 с концентрация $20 \mu\text{g L}^{-1}$; 2 mL 1 M HNO₃ като елуент; T = 25 °C.

Сорбция на Рb(II) в присъствие на Cu(II), Ni(II) и Cd(II)

С цел доказване на селективността на синтезирания олово-отпечатан съполимерен гел е проведено изследване на сорбцията на Рb(II) в присъствие на Cu(II), Ni(II) и Cd(II). Експериментите са проведени в статичен режим по методиката описана в Експерименталната част. В Таблица 2 са представени получените степени на сорбция, коефициенти на разпределение и коефициенти на селективност на Рb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II). От нея се вижда, че степента на сорбция и коефициента на разпределение на оловните йони върху P(MAA-PAR-Pb) са по-високи в сравнение с тези на другите изследвани катиони, а коефициентът на селективност на Рb(II) намалява в реда Ni(II) > Cd(II) > Cu(II). Получените по-високи стойности на степента на сорбция за оловните йони, могат да бъдат обяснени с ефекта на отпечатването им в съполимерната мрежа. Размерът на формираните „кухини“ в съполимерната мрежа се определя от размера на йона, използван като шаблон. В случая стойността на йонния радиус на Рb (II) (0.126 nm) е по-голяма от тази за Cu(II) – 0.080 nm, Cd(II) – 0.099 nm, Ni(II) – 0.074 nm [17] и вероятно по тази причина P(MAA-PAR-Pb) проявява по-голям афинитет към оловните йони в сравнение с останалите присъстващи в разтвора.

Таблица 2. Степени на сорбция (E), коефициенти на разпределение (D) и коефициенти на селективност ($S_{Pb/Me}$) на Pb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II) върху P(MAA-PAR-Pb) (25 mg P(MAA-PAR-Pb); pH 8; елуент 2 mL 1 M HNO₃; T = 25 °C).

Метален йон	E (%)	D	$S_{Pb/Me}$
Pb(II)	98.0	49	
Cu(II)	72.1	2.6	18.8
Ni(II)	38.8	0.7	70
Cd(II)	68.3	2.1	23.3

Сравнение между селективностите на сорбция на Pb(II) върху P(МAА-РАR-Pb) и други сорбенти

За да се илюстрира по-голямата селективност на P(МAА-РАR-Pb), са изследвани и процесите на сорбция на Pb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II) върху следните сорбенти: контролен съполимер P(МAА-РАR), поликарбоксилатен сорбент (P(COOH)), получен чрез съполимеризация на метакрилова киселина и ТМРТМ и хитозанови мембрани (съдържат –ОН и –NH₂ функционални групи). Хитозановите мембрани са получени по методика описана от Dakova et al. [18]. В Таблица 3 са представени получените коефициенти на разпределение и коефициенти на селективност. От нея ясно се вижда, че Pb(II)-отпечатания съполимерен гел проявява по-висока селективност при сорбция на Pb(II) в сравнение с другите сорбенти.

Таблица 3. Коефициенти на разпределение (*D*) и коефициенти на селективност (*S_{Pb/Me}*) на Pb(II), Cu(II), Ni(II) и Cd(II) върху P(МAА-РАR-Pb), P(МAА-РАR), P(COOH) и хитозанова мембрана (25 mg сорбент, pH 8; 2 mL 1 M HNO₃ като елуент, T = 25 °C).

Метален йон	P(МAА-РАR-Pb)		P(МAА-РАR)		P(МAА)		Chitosan membrane	
	D	S _{Pb/Me}	D	S _{Pb/Me}	D	S _{Pb/Me}	D	S _{Pb/Me}
Pb(II)	49		1.2		19		49	
Cu(II)	2.6	18.8	0.9	1.3	9	2.1	99	0.5
Ni(II)	0.7	70	0.8	1.5	7.3	2.6	49	1
Cd(II)	2.1	23.3	1.1	1.1	19	1	19	2.5

Приложение на метода

Получените Pb(II)-отпечатан и контролен гелове са използвани за определяне на олово в природни води – минерална и морска вода. Предложена е следната методика: Приготвят се проби от по 50 mL морска вода от района на Бургас и минерална вода „Горна баня“, съответно. За да се изследва влиянието на матрицата, беше направена стандартна добавки от олово – 4 µg. Експериментите са проведени при pH 8.0-8.3 за морската вода (оригинално pH на морската вода) и pH 9.5-9.8 за минералната вода (оригинално pH на минералната вода) без буфериране. Пробата се прибавя към 50 mg сорбент. Разбърква се в продължение на 30 min, центрофугира се. Сорбентът се промива с дестилирана вода и адсорбираните оловни йони се елуират с 0.5 mL 1 M HNO₃ при непрекъснато разбъркване в продължение на 30 min. След центрофугиране съдържанието на Pb(II) се определя в елуата чрез ETAAS измервания. Преди следваща употреба сорбентът се промива с дестилирана вода. Получените резултати са представени в Таблица 4.

Установените проценти на сорбция на олово са 94.1 % за морската вода и 96.5 % за минералната вода, когато като сорбент използваме Pb(II) – отпечатания съполимер (P(МAА-РАR-Pb)), докато при контролния съполимер (P(МAА-РАR)) стойностите са съответно 51.4 % за морската вода и 96.5 % за минерал-

ната вода. Тези резултати още веднъж потвърждават по-добрите сорбционни свойства на Pb(II)-отпечатаните микрочастици, пред тези на неотпечатаните. Коефициентът на концентриране, намерен като отношение на обема на пробата взета за анализ към обема на елуата, е 100.

Таблица 4. *Определяне на Pb(II) в минерална и морска вода по метода добавено/намерено (три паралелни определения) чрез ETAAS.*

Проба	P(МAА-РАR-Pb)		P(МAА-РАR)	
	Pb(II) добавено $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb(II) намерено (mean \pm s), $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb(II) добавено $\mu\text{g L}^{-1}$	Pb(II) намерено (mean \pm s), $\mu\text{g L}^{-1}$
Морска вода	-	0.07 \pm 0.008	-	0.07 \pm 0.008
Морска вода	4.00	3.83 \pm 0.011	4.00	2.09 \pm 0.09
Минерална вода	-	0.05 \pm 0.008	-	0.05 \pm 0.008
Минерална вода	4.00	3.91 \pm 0.010	4.00	2.26 \pm 0.011

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящата работа са синтезирани Pb(II)-отпечатани и контролни съполимерни гелове чрез утаителна съполимеризация на метакрилова киселина и триметилпропан триметакрилат в ацетонитрил. Показано е, че Pb(II)-отпечатаните микросфери са подходящи за селективна твърдофазна екстракция на олово от разредени разтвори при $\text{pH} \geq 8$. Предложена е процедура за разделяне и концентриране на Pb(II) в морски и минерални води.

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by Project DO-02-82/2008-UNION and Sofia University Scientific Foundation (Grant № 027/2010).

ЛИТЕРАТУРА

1. Benaroya RO, Tzin V, Tel-Or E.: Lead accumulation in the aquatic fern *Azolla filiculoides*. *Plant Physiol Bioch* 42:639–645, 2004
2. Camel V.: Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim. Acta Part B* 58: 1177–1233, 2003
3. Haupt K.: Molecularly imprinted polymers in analytical chemistry. *Analyst* 126: 747-756, 2001
4. Birlik E, Ersoz A, Denizli A, Say R. *Anal. Chim. Acta* 565: 145-152, 2006
5. Jiang N, Chang X, Zheng H, He Q, Hu Z.: Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Anal. Chim. Acta* 577: 225–231, 2006
6. Singh D K, Mishra S.: Synthesis, characterization and removal of Cd(II) using Cd(II)-ion imprinted polymer. *J. Hazard. Mat.* 164: 1547–1551, 2009
7. Zhao J, Han B, Zhang Y, Wang D.: Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Anal. Chim. Acta* 603: 87–92, 2007

8. Ahmadi S J, Noori-Kalkhoran O, Shirvani-Arani S.: Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO_2^{2+}) ions. *J. Hazard. Mat.* 175: 193–197, 2010
9. Chen AH, Yang CY, Chen CY, Chen CY.: The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium. *J. Hazard. Mat.* 163(2-3): 1068-1075, 2009
10. Esen C, Andak M, Bereli N, Say RI, Henden E, Denizli A.: Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb^{2+} ions. *Mat. Sci. Eng. C.* 29(8): 2464-2470, 2009
11. Li CX, Gao J, Pan JM, Zhang ZL, Yan YS.: Synthesis, characterization, and adsorption performance of Pb(II)-imprinted polymer in nano- TiO_2 matrix. *J. Environm. Sci.* 21(12): 1722-1729, 2009
12. Zhu XB, Cui YM, Chang XJ, Zou XJ, Li ZH.: Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)- imprinted polymers. *Microchim. Acta* 164(1): 125-132, 2009
13. Dakova I, Karadjova I, Georgieva V, Georgiev G.: Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. *Talanta* 78: 523–529, 2009
14. Dakova I, Karadjova I, Georgieva V, Georgiev G.: Polycarboxylic microsphere polymer gel for solid phase extraction of trace elements. *Microchim Acta* 164: 55 –61, 2009
15. Miller ML.: *Encyclopedia of polymer science and technology*, vol. 1. Wiley, New York, 1964: 217
16. Lurje JJ.: *Handbook of Analytical Chemistry*, Chemistry, Moscow, 1989:310
17. Dakova I, Karadjova I, Georgieva V, Georgiev G.: Synthesis and characterization of the Hg(II)-ion imprinted microbeads and membranes for enrichment of inorganic Hg(II). *Ann. Univ. Sofia, Fac. Chim.*, accepted, 2010