

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF POLYMER IMPRINTED ON LEAD IONS

A.Kh Zhakina*, O.V. Arnt, Ye.P. Vassilets, A.M. Zhakin

LLP «Institute of Organic Synthesis and Coal Chemistry of the Republic of Kazakhstan»,
Karaganda, Kazakhstan

*E-mail: alzhakina@mail.ru

Abstract. *Introduction.* With the development of modern technologies, there is a growing interest of researchers in the synthesis of molecularly imprinted polymers (MIPs). Due to their unique properties and ability to molecular recognition, MIPs find increasingly wider areas of application. Recently, humic acids (HA) have attracted increasing attention in the development of polymeric materials due to their availability and prospects from both a scientific and practical point of view. *The aim of the work* was to chemically synthesize lead-imprinted polymer (PbIP) and non-imprinted polymer (NIP) based on humic acids, capable of molecular recognition of lead, to obtain physicochemical characteristics, study sorption properties and evaluate their application as a sorption material. *The methodology of the work* includes the synthesis of PbIP and NIP, determination of their composition using the methods of elemental analysis, IR-spectroscopy, conductometry, scanning electron microscope and determination of the adsorption capacity of PbIP and NIP using an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma. *The results* showed that PbIP has a higher sorption capacity for Pb^{2+} ions than NIP. The degree of extraction of Pb^{2+} ions for PbIP was 71%, while for NIP it was 55%. This indicates that PbIP shows good characteristics due to the selective active centers formed in the process of molecular imprinting and confirms the prospects of its use. *Conclusion.* The obtained PbIP demonstrated high sorption capacity for lead compared to NIP and can be recommended as a selective sorption material.

Key words: lead-imprinted polymer, humic acids, template, purification, sorption.

Alma Khassenovna Zhakina

*Candidate of Chemical Sciences, Assoc. Professor;
E-mail: alzhakina@mail.ru*

Oxana Vasilievna Arnt

*Master of Technical Sciences, Researcher;
E-mail: oxana230590@mail.ru*

Yevgeniy Petrovich Vassilets

*Master of Pedagogical Sciences, Researcher;
E-mail: vassilets88@mail.ru*

Almat Maulenuly Zhakin

*Master of Technical Sciences, Researcher;
E-mail: zhakin-almat@mail.ru*

Citation: Zhakina A.Kh., Arnt O.V., Vassilets Ye.P., Zhakin A.M. Synthesis and study of properties of polymer imprinted on lead ions. *Chem. J. Kaz.*, 2025, 1(89), 69-77. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.51580/2025-1.2710-1185.07>

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРА, ИМПРИНТИРОВАННОГО НА ИОНЫ СВИНЦА*А.Х. Жакина*, О.В. Арит, Е.П. Василец, А.М. Жакин**«ТОО Институт органического синтеза и углеродной РК», Караганда, Казахстан***E-mail: alzhakina@mail.ru*

Резюме. *Введение.* С развитием современных технологий наблюдается рост интереса исследователей к синтезу молекулярно-импринтированных полимеров (МИП). Благодаря уникальным свойствам и способности к молекулярному распознаванию, МИП находят все более широкие области применения. В последнее время гуминовые кислоты (ГК) привлекают все большее внимание при разработке полимерных материалов, благодаря своей доступности и перспективности как с научной, так и с практической точки зрения. *Цель работы* заключалась в химическом синтезе цинк-импринтированного полимера (PbIP) и неимпринтированного полимера (NIP) на основе гуминовых кислот, способные к молекулярному распознаванию свинца, получении физико-химических характеристик, изучении сорбционных свойств и оценке их применения в качестве сорбционного материала. *Методология работы* включает синтез PbIP и NIP, установлении их состава с использованием методов элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, кондуктометрии, сканирующего электронного микроскопа и определении адсорбционной способности PbIP и NIP, с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. *Результаты* показали, что PbIP обладают более высокой сорбционной способностью к ионам Pb²⁺, чем NIP. Степень извлечения ионов Pb²⁺ для PbIP составила 71%, в то время как для NIP – 55%. Это свидетельствует о том, что PbIP показывают хорошие характеристики благодаря селективным активным центрам, сформированным в процессе молекулярного импринтинга и подтверждает перспективу его использования. *Заключение.* Полученный PbIP продемонстрировал высокую сорбционную способность по свинцу по сравнению с NIP и может быть рекомендован в качестве селективного сорбционного материала.

Ключевые слова: свинец-импринтированный полимер, гуминовые кислоты, темплат очистка, сорбция

<i>Жакина Алма Хасеновна</i>	<i>Кандидат химических наук, ассоциированный профессор</i>
<i>Арит Оксана Васильевна</i>	<i>Магистр технических наук, научный сотрудник</i>
<i>Василец Евгений Петрович</i>	<i>Магистр педагогических наук, научный сотрудник</i>
<i>Жакин Алматы Мауленулы</i>	<i>Магистр технических наук, младший научный сотрудник</i>

1. Введение

Загрязнение воды тяжелыми металлами является одной из экологических проблем XXI века. Поэтому поиск новых материалов, позволяющих эффективно очищать воду от тяжелых металлов очень важен. В настоящее время, с развитием современных технологий неуклонно растет интерес исследователей к проблемам синтеза молекулярно-импринтированных полимеров (МИП). МИП представляют собой искусственные полимерные молекулы-отпечатки, получаемые в результате сополимеризации мономеров в присутствии определенных молекул-шаблонов. Благодаря уникальным свойствам и способности МИП к молекулярному распознаванию данные полимеры находят новые области применения. Образование МИП и удаление шаблона из полимерной матрицы позволяет контролировать процесс формирования и создавать

новые полимерные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Такие полимеры, распознающие целевые молекулы, являются актуальными и привлекают все большее внимание [1-3].

Полимерные материалы на основе природных соединений, полученные с использованием метода молекулярного импринтинга, широко и успешно применяются в таких отраслях промышленности, как химическая, фармацевтическая, биотехнологическая, и, в первую очередь, на стадиях очистки конечного продукта [3-5]. В последнее время при создании полимерных материалов большое внимание стали уделять гуминовым кислотам (ГК) как доступным и перспективным в научном и практическом плане природным соединениям [6-8]. По структуре они относятся к классу конденсированных ароматических полимеров, содержащих разнообразные кислородсодержащие функциональные группы (фенольные, хиноидные, карбоксильные, метоксильные, кетонные, эфирные). Их ароматические ядра содержат от 2 до 6 конденсированных бензольных колец. Сырьем для их производства служат торф, угли, сапропели.

Теоретические исследования и прикладное значение гуминовых кислот возрастают буквально с каждым годом. Гуминовые кислоты являются природными детоксикантами. Ароматические ядра гуминовых кислот, содержащие огромное количество карбоксильных, гидроксильных, хиноидных групп, позволяют им участвовать в разнообразных реакциях: ионных, окислительно-восстановительных и комплексообразования. Однако процессы получения МИП на основе гуминовых кислот почти не изучены.

Ранее нами были синтезированы молекулярно-импринтированные полимеры на основе гуминовых кислот, выделенных из углей месторождения Шубарколь, и показана их возможность применения в качестве сорбционного материала для очистки воды от тяжелых металлов. [9-10].

Продолжая исследования по разработке МИП, в настоящей работе осуществлен синтез свинец-импринтированного полимера (PbIP) на основе гуминовых кислот (ГК), способных к молекулярному распознаванию свинца, и изучение его свойств для дальнейшего применения в качестве сорбционного материала для очистки воды от ионов свинца.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

В качестве исходного сырья в синтезе МИП использованы ГК, выделенные из угля Шубаркольского месторождения (г. Караганда, Казахстан) методом щелочной экстракции с дальнейшим осаждением минеральной кислотой и имеющие следующие характеристики, %: W^a –12,1; A^a –22,0; C^r –36,3; H^r –3,73; N^r –0,70; S^r –1,02; O^r –58,9. В качестве функционального мономера использовали метакриловую кислоту (МАО) (Merck, Darmstadt, Germany; CAS:79-41-4), шаблона – ацетат свинца (II) тригидрат (Merck, Darmstadt, Germany; CAS:6080-56-4), сшивающего агента

– формальдегид, (37% водный раствор, $d=1.09$ г/см³, производство Sigma-Aldrich), инициатора реакции – бензоил пероксид (БПО) (Merck, Darmstadt, Germany; CAS:94-36-0).

2.2 Синтез свинец-импринированного полимера

Синтез свинец-импринированного полимера (PbIP) осуществляли по ранее разработанной нами методике методом нековалентного импринтинга по механизму радикальной полимеризации [9-10]. К водному раствору ГК (1 ммоль) прибавляли раствор Pb(CH₃COO)₂ (0.1 ммоль/л) при этом смесь облучали ультразвуком при перемешивании до образования устойчивого предполимеризационного комплекса между молекулами гуминовой кислоты и шаблона. В качестве источника ультразвука использован Ultrasonic Homogenizer JY92-IIDN с максимальной мощностью 900 Вт, частотой 25 кГц (Scientz, КНР). Далее, к предполимеризационному комплексу добавляли мономер (метакриловая кислота, 1 ммоль), сшивающий агент (формальдегид, 10 ммоль) и инициатор (БПО, 0,1 ммоль). Далее полимеризацию проводили в течение 180 минут в термостате («Termex», Tomsk, Russia) при температуре 60°C. По окончании процесса сополимеризации полученный продукт центрифугировали на центрифуге (Hermle Labortechnik GmbH, Wehingen, Germany) при скорости 14 000 об/мин, промывали водой до нейтральной среды, сушили, размельчали на измельчителе (IKA-Werke GmbH & Co., Staufen Germany), просеивали на лабораторных ситах и отбирали фракцию с размером частиц 200-400 мкм. Полученный промежуточный продукт подвергали кислотному гидролизу 0.1 н раствором HCl, при нагревании до 50-60°C и выдерживании в течение 30 минут. Полученный продукт отфильтровывали и осадок промывали водой до исчезновения Cl⁻ ионов. По аналогичной методике без добавления свинца и без стадии кислотного гидролиза получали полимер сравнения (NIP).

2.3 Экспериментальное оборудование и методы изучения PbIP и NIP

Для контроля реакции методом обратного титрования определяли содержание кислородсодержащих групп в PbIP и NIP с помощью лабораторного кондуктометра Анион-4100 (Infraspec-Analyte, Novosibirsk, Russia). Измерения проводили последовательно с тремя навесками образцов, за конечное значение принимали среднее значение трех опытов.

Элементный анализ содержания углерода, водорода, азота и кислорода в PbIP и NIP проводился с использованием элементного анализатора (Elementar Unicube, Langensfeld, Germany).

Текстурные характеристики с топографическим контрастом были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 (Tescan Orsay Holding, Brno-Kohoutovice, Czech Republic), оснащенного детектором вторичных электронов. Элементный состав образцов определялся путем квартования на различных участках поверхности образцов с использованием рентгеновского энергодисперсионного микроанализа X-Act (Oxford Instruments)

Состав полученных синтезированных полимеров подтверждали данными ИК-спектроскопии, выполненной на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Infraspec Company, St. Petersburg, Russia) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹, погрешность не превышает 2 см⁻¹.

2.4. Метод изучения сорбционных свойств PbIP и NIP

Сорбционные свойства PbIP и NIP проводили в статическом режиме. Для этого в плоскодонную колбу с притертой пробкой помещали навеску сорбционного материала массой 1.0 г. Далее в колбы приливалось по 100 см³ раствора ацетата свинца (концентрация 100 мг/дм³). Растворы перемешивали в течение 8 ч с помощью лабораторного шейкера (PE-6410, St. Petersburg, Russia). После установления адсорбционного равновесия отделяли осадок от раствора путем фильтрации. Далее определение равновесных концентраций ионов Pb²⁺ в фильтрате проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP6500 (SPECTRO ARCOS EOP SPECTRO Analytical instruments GmbH, Germany).

Степень извлечения (R, %) ионов Pb²⁺ адсорбированных на PbIP рассчитывали по уравнению:

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

где: R – степень извлечения (%); C₀ – начальная молярная концентрация ионов металла (мг/дм³); C – равновесная молярная концентрация ионов металла (мг/дм³).

3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведено сравнение физико-химических характеристик, синтезированных PbIP и NIP.

Таблица 1 – Характеристики синтезированных полимеров

Образец	C _r , %	H _r , %	N _r , %	O _r , %	Σ(COOH+OH) мг-экв/г	Выход, %
PbIP	60.99±0.2	3.95±0.1	0.68±0.1	34.38±0.4	4.51±0.2	75.62
NIP	57.38±0.2	3.73±0.1	0.67±0.1	38.22±0.4	4.12±0.2	73.46

Как видно из таблицы 1 с введением в состав PbIP свинца снижается содержание кислорода на 3.84%, что свидетельствует о возможности связывания ионов свинца по карбоксильным и гидроксильным группам. Снижение содержание кислородсодержащих групп в PbIP по сравнению с NIP также дает возможность предположения связывания их с ионами свинца по механизму комплексообразования. Так, в PbIP их содержание составляет 4.51 мг-экв/г, а в NIP – 4.12 мг-экв/г. Выход PbIP составляет 75.62%, а для NIP – 73.46%.

ИК-спектры PbIP и NIP представлены на рисунке 1.

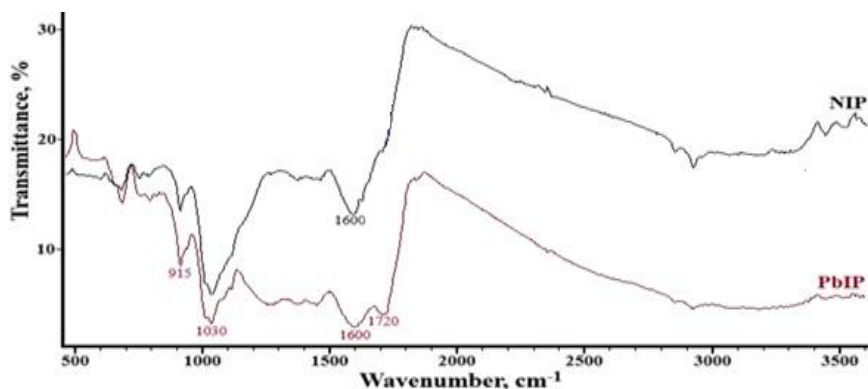


Рисунок 1 – ИК-спектры синтезированных полимеров

Обнаружено, что ИК-спектры полученных PbIP и NIP, были очень похожи, поскольку данные образцы были синтезированы с использованием одинаковой методологии и исходных реагентов. Снимки образцов PbIP и NIP показали пики в области 915-1030 cm^{-1} , которые соответствуют растяжению связей C–O углеводов, спиртовых и эфирных групп, что указывает на наличие этих функциональных групп в полимерах. Полосы с максимумом при 915 cm^{-1} связаны с наличием замещенных ароматических структур. Появление полосы в области 1600-1650 cm^{-1} как в PbIP, так и в NIP связана с колебаниями двойной связи C=C метакриловой кислоты. Наличие полосы поглощения в области 1700-1720 cm^{-1} в ИК-спектре PbIP свидетельствует о возможном образовании координационного комплекса. Растяжение пиков в области 3000-3560 cm^{-1} , характерные для гидроксильных групп, присутствуют как в PbIP, так и в NIP.

Текстурная характеристика PbIP и NIP с топографическим контрастом получена с использованием растрового электронного микроскопа MIRA 3 фирмы TESCAN (рисунок 2). Методом квартования в различных областях поверхности образца, с использованием рентгеновского энергодисперсионного микроанализа X-Act (Oxford Instruments) определен элементный состав образцов.

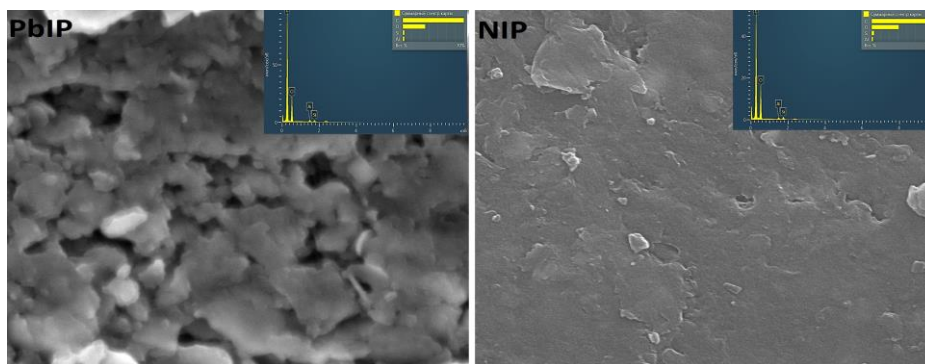


Рисунок 2 – Микроструктура PbIP и NIP с элементным анализом

Сравнительный анализ микроснимков PbIP и NIP, указывает на различие морфологии их поверхности. Следует отметить, что удаление шаблона из полимерной сетки раскупоривает дополнительные поры, что хорошо видно на снимках, зарегистрированных методом растровой электронной микроскопии. Элементный состав и многослойная ЭДС-карта подтверждают состав полученных продуктов, а распределение химических элементов на микроструктуре подтверждает наличие элементов, входящих в состав как PbIP, так и NIP.

Для исследования связывающей способности PbIP и NIP были проведены эксперименты по статической адсорбции ионов свинца (рисунок 3).

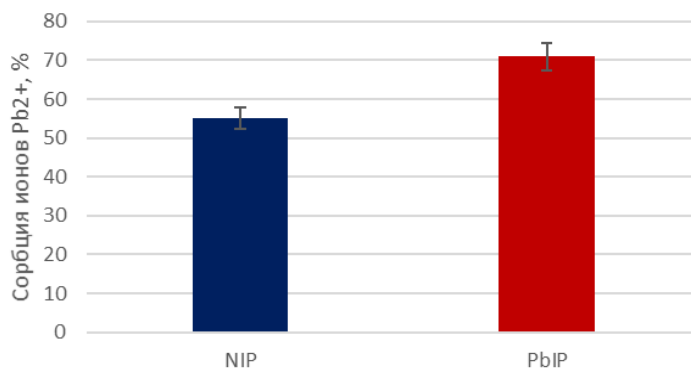


Рисунок 3 – Результаты сорбции PbIP и NIP

Исследование сорбционных свойств PbIP показало увеличение сорбционной емкости по сравнению с NIP. Максимальная сорбционная емкость по Pb²⁺ составляет 71% для PbIP и 55% для NIP. Это подтверждает предположение, что в системе существуют полости, которые соответствуют

ионному радиусу металла и об эффективности полимера, настроенного на сорбируемый ион.

4. Заключение

Таким образом, с использованием метода молекулярного импринтинга, синтезирован PbIP, специально настроенный на сорбирование ионов Pb^{2+} , а также NIP для сравнительного анализа, не содержащий молекулярных отпечатков. Состав и структура PbIP и NIP были подтверждены с использованием современных физико-химических методов: элементного анализа, кондуктометрии, ИК-Фурье спектроскопии, растровой электронной микроскопии. Проведена оценка способности полученных полимеров к молекулярному распознаванию свинца. На основе экспериментальных данных по статической адсорбции была определена адсорбционная способность PbIP и NIP. Результаты исследования показали, что PbIP обладают более высокой сорбционной способностью к ионам Pb^{2+} по сравнению с NIP. Степень извлечения ионов Pb^{2+} для PbIP составила 71%, для NIP 55%. Это подтверждает, что PbIP демонстрируют хорошие характеристики, обусловленные селективными активными центрами, созданными в процессе молекулярного импринтинга. В связи с этим, полученный PbIP, использующий молекулярное распознавание, является предпочтительным материалом для практического применения в задачах, связанных с очисткой воды, и его можно рекомендовать в качестве сорбента, а материалы статьи открывают возможность для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований.

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РК по теме гранта AP19678338 «Фундаментальные основы создания молекулярно-импринтированных полимеров из углеотходов».

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

ҚОРҒАСЫН ИОНДАРЫНА ИМПРИНТТЕЛГЕН ПОЛИМЕРДІ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

А.Х. Жакина, О.В. Арит, Е.П. Василец, А.М. Жакин*

ЖШС «Қазақстан Республикасының Органикалық синтез және көмір химиясы институты»,

Қарағанды, Қазақстан

**E-mail: alzhakina@mail.ru*

Түйіндеме. *Кіріспе.* Заманауи технологиялардың дамуымен зерттеушілердің молекулалық импринтелген полимерлерді (МИП) синтездеуге қызығушылығының артуы байқалады. Бірегей қасиеттері мен молекулалық тану қабілетінің арқасында МИП-лерді қолдану бағыттарының аясы кеңеюде. Соңғы кездері гумин қышқылдары (ГК) ғылыми және практикалық тұрғыдан олардың қолжетімділігі мен болашағына байланысты полимерлі материалдарды әзірлеуде көбірек назар аударып отыр. *Жұмыстың мақсаты.* Қорғасынды молекулалық тануға, физика-химиялық сипаттамаларын алуға, сорбциялық қасиеттерін зерттеуге және олардың сорбциялық материал ретінде қолданылуын бағалауға қабілетті гумин қышқылдары негізіндегі мырышпен импринтелген полимерді (PbIP) және импринтелмеген полимерді (NIP) химиялық синтездеу

болды. Жұмыстың әдістемесі PbIP және NIP синтезін, элементтік талдау әдістерін қолдана отырып, олардың құрамын анықтауды ИҚ-Фурье спектроскопиясын, кондуктометрияны, сканерлеуші электронды микроскопты және индуктивті байланысқан плазмалық атомдық эмиссиялық спектрометрдің көмегімен PbIP және NIP адсорбциялық қабілетін анықтауды қамтиды. *Нәтижелер.* PbIP-тердің Pb^{2+} иондары үшін NIP-ге қарағанда сорбциялық қабілеті жоғары екенін көрсетті. PbIP үшін Pb^{2+} иондарының қалпына келу жылдамдығы 71%, ал NIP үшін 55% болды. Бұл PbIP молекулалық импринтинг процесі арқылы қалыптасқан селективті белсенді орталықтың арқасында жақсы өнімділікті көрсетеді және оны пайдалану перспективасын растайды. *Қорытынды.* Алынған PbIP NIP-мен салыстырғанда қорғасынның жоғары сорбциялық қабілетін көрсетті және селективті сорбциялық материал ретінде ұсынылуы мүмкін.

Түйінді сөздер: қорғасын-импринттелген полимер, гумин қышқылдары, темплант, тазарту, сорбция.

<i>Жакина Алма Хасеновна</i>	<i>Химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор</i>
<i>Арнт Оксана Васильевна</i>	<i>Магистр, ғылыми қызметкер</i>
<i>Василец Евгений Петрович</i>	<i>Магистр, ғылыми қызметкер</i>
<i>Жакин Алмат Мауленулы</i>	<i>Магистр, ғылыми қызметкер</i>

References

- Sui Y., Gao S., Qi J., Abliz S., Chai L. Preparation and Performance Research of Pb(II)-Imprinted Acrylonitrile-Co-Acrylic Acid Composite Material with Modified Sand Particles as Carrier. *Polymers*. **2025**, *17*, 229. DOI: 10.3390/polym17020229
- Kaspate G., Ramanavicius A., Prentice U. Molecular Imprinting Technology for Advanced Delivery of Essential Oils. *Polymers*. **2024**, *16*(17), 2441. DOI: 10.3390/polym16172441
- He J., Wu M., Wang X., Xu R., Zhang S., Zhao X.. Development of Molecularly Imprinted Photonic Crystals Sensor for High-Sensitivity, Rapid Detection of Sulfamethazine in Food Samples. *Polymers*. **2025**, *17*(2), 160. DOI: 10.3390/polym17020160
- Meza F., Khan S., Picasso G., Sotomayor M.D.P.T. A novel highly sensitive imprinted polymer-based optical sensor for the detection of Pb(II) in water samples. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, *16*, 100497. DOI: 10.1016/j.enmm.2021.100497
- Meza F., Khan, S., Anchieta J., Picasso G., Sotomayor M.D.P.T. Systematic study on the synthesis of novel ion-imprinted polymers based on rhodizonate for the highly selective removal of Pb (II). *React. Funct. Polym.* **2021**, *159*, 104805. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104805
- Xue S., Hu Y., Wan K., Miao Z. Exploring Humic Acid as an Efficient and Selective Adsorbent for Lead Removal in Multi-Metal Coexistence Systems: A Review. *Separations*. **2024**, *11*(3), 80. DOI: 10.3390/separations11030080
- Das C., Panigrahi S., Saha V., Panda B., Dhak P., Dhak D., Pulhani V., Singhal P., Biswas G. Humic acid-nanoceria composite as a sustainable adsorbent for simultaneous removal of uranium(VI), chromium(VI), and fluoride ions from aqueous solutions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2024**, *31*, 67429–67441. DOI: 10.1007/s11356-024-32730-2
- Zhao P., Wang A., Wang P., Huang Z., Fu Z., Huang Z. Two recyclable and complementary adsorbents of coal-based and bio-based humic acids: High efficient adsorption and immobilization remediation for Pb (II) contaminated water and soil. *Chemosphere*. **2023**, *318*, 137963. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.137963
- Zhakina A.Kh., Arnt O.V., Vassilets Ye.P., Alzhankyzy A., Zhakin A.M. Synthesis, Characterization and Application of New Polymers Imprinted with Zinc (II) Ions. *Eur. J. Chem.* **2024**, *29*, 2(114), 45-53. DOI: 10.31489/2959-0663/2-24-14
- Vassilets Ye.P., Zhakina A.Kh., Arnt O.V., Alzhankyzy A., Zhivotova T.S., Gazaliev A.M., Muldakhmetov Z.M. Composite Materials Based on Aminated Humic Acids. *Solid Fuel Chem.* **2023**, *57*(5), 319-325. DOI: 10.3103/S0361521923040109