



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья
УДК 543.054:547.466
doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10993

Сорбция консервантов молекулярно-импринтированными полимерами

Ву Хоанг Иен^{1,2}, Александр Александрович Косинков¹,
Анастасия Геннадьевна Данковцева¹, Фам Тхи Гам³,
Као Ньят Линь⁴, Александр Николаевич Зяблов^{1✉}

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, alex-n-z@yandex.ru✉

²Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

³Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

⁴Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

Аннотация. Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) находят широкое применение в качестве сорбентов в процессах разделения веществ, а также при получении селективных датчиков. Поэтому для оптимизации условий синтеза МИП и совершенствования сенсорного определения веществ необходимо исследовать свойства этих полимеров. Цель работы состояла в исследовании молекулярно-импринтированных и неимпринтированных (полимеров сравнения) полимеров сорбировать бензоат натрия и сорбат калия из водных растворов. Эти материалы были синтезированы в две стадии (I – стадия при температуре 80°C, II – стадия при 180°C) методом нековалентного импринтинга. В качестве шаблонов использовали бензоат натрия (E211) и сорбат калия (E202). Получены изотермы сорбции консервантов МИПами и неимпринтированными полимерами методом прямой кондуктометрии. По кинетическим кривым сорбции, время установления равновесия для неимпринтированного полимера (полимера сравнения) и молекулярно-импринтированных полимеров МИП-E211 и МИП-E202 составляет 20-25 мин. Вид изотермы сорбции бензоата натрия, сорбата калия характерен для мономолекулярной адсорбции. Сорбция бензоата натрия и сорбата калия МИПами осуществляется преимущественно за счет образования водородных связей между карбоксильными группами сорбента и сорбата. По полученным результатам были определены степени извлечения (R), которые составили более 30% для импринтированных полимеров, а также коэффициенты распределения (D) и значения импринтинг-фактора (IF). При этом импринтинг-фактор для бензоата натрия составил 4.8; а для сорбата калия 2.5. В ходе работы установлена лучшая сорбционная способность полимеров импринтированных консервантами бензоатом натрия (МИП-E211) и сорбатом калия (МИП-E202), по сравнению с неимпринтированным полимером, при этом полимер с отпечатком бензоата натрия обладает большей сорбционной способностью, чем полимер с отпечатком сорбата калия. Таким образом, на основании проведенных исследований установлена возможность применения молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками консервантов бензоата натрия и сорбата калия в качестве селективного покрытия на поверхности электродов пьезосенсоров.

Ключевые слова: молекулярно-импринтированный полимер, полиимид, консерванты, сорбция, импринтинг-фактор.

Для цитирования: Ву Хоанг Иен, Косинков А.А., Данковцева А.Г., Фам Тхи Гам, Као Ньят Линь, Зяблов А.Н. Сорбция консервантов молекулярно-импринтированными полимерами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 56-61. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10993>



Original article

Sorption of preservatives by molecularly-imprinted polymers

Vu Hoang Yen^{1,2}, Alexander A. Kosinkov¹, Anastasiya G. Dankovtseva¹,
Pham Thi Gam³, Cao Nhat Linh⁴, Alexander N. Zyablov¹✉

¹Voronezh State University, Voronezh, Russia, alex-n-z@yandex.ru ✉

²Ho Chi Minh City University of Food Industry, Vietnam

³Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam

⁴Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam

Abstract. Molecularly imprinted polymers (MIPs) are widely used as sorbents for the separation of substances, as well as in the production of selective sensors. Therefore, it is necessary to study the properties of these polymers for the optimisation of the conditions for the synthesis of MIPs and improvement of the sensory determination of substances. The purpose of this study was the investigation of the ability of molecularly imprinted and non-impregnated (reference polymers) polymers to absorb sodium benzoate and potassium sorbate from aqueous solutions. These materials were synthesized in two stages (I – stage at a temperature of 80°C, II – stage at 180°C) using a non-covalent imprinting method. Sodium benzoate (E211) and potassium sorbate (E202) were used as templates. Sorption isotherms of preservatives by MIPs and non-imprinted polymers were obtained using direct conductometry. According to the sorption kinetic curves, the time of achieving equilibrium for non-impregnated polymer (reference polymer) and molecularly imprinted polymers MIP-E211 and MIP-E202 was 20-25 min. The shape of the sorption isotherm of sodium benzoate, potassium sorbate is typical for monomolecular adsorption. Sorption of sodium benzoate and potassium sorbate by MIPs is carried out mainly due to the formation of hydrogen bonds between the carboxyl groups of the sorbent and sorbate. Based on the results obtained, the recovery rates (R) were determined, which amounted to more than 30% for the imprinted polymers, as well as the distribution coefficients (D) and the values of the imprinting factor (IF). The imprinting factor for sodium benzoate was 4.8; and for potassium sorbate it was 2.5. In the course of the study, the best sorption capacity of polymers imprinted with sodium benzoate (MIP-E211) and potassium sorbate (MIP-E202) preservatives was established, compared to a non-imprinted polymer, while a polymer with an imprint of sodium benzoate has a greater sorption capacity than a polymer with an imprint of potassium sorbate. Thus, based on the studies performed, the possibility of using molecularly imprinted polymers with imprints of sodium benzoate and potassium sorbate preservatives as a selective coating on the surface of piezosensor electrodes has been established.

Keywords: molecularly imprinted polymer, polyimide, preservatives, sorption, imprinting factor.

For citation: Vu Hoang Yen, Kosinkov A.A., Dankovtseva A.G., Pham Thi Gam, Cao Nhat Linh, Zyablov A.N. Sorption of preservatives by molecularly-imprinted polymers. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(1): 56-61. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10993>

Введение

В последнее десятилетие перспективным в аналитической химии является использование в качестве сорбентов и селективных материалов сенсоров полимерных материалов – молекулярно-импринтированных полимеров (МИП). Впервые полимеры с отпечатками были получены Михаилом Владимировичем Поляковым в 1931 году [1]. Понятие «импринтинг» ввел австрийский этолог Конрад Лоренц в 1935 г., который изучал поведение птиц. Но бурное развитие ис-

следований в области молекулярного импринтинга началось с 70-х годов прошлого века поскольку появились теории, объясняющие формирование отпечатков. Кроме того, новые материалы – МИП обладают высокой способностью распознавать молекулы структурные аналоги соединениям, используемым при синтезе [2].

Молекулярно-импринтированные полимеры широко применяются в разных областях, в частности, в хроматографии, в методах концентрирования и разделения анализируемых веществ, в сенсорных

системах и др. Особое внимание уделяется применению МИП в качестве селективных материалов в сенсорных системах с возможностью проведения синтеза полимерных пленок прямо на поверхности электродов сенсоров [3].

Среди большого многообразия сенсорных систем следует выделить пьезосенсоры, хорошо зарекомендовавшие себя в экспресс-анализе [4]. Для модификации сенсоров молекулярно-импринтированными полимерами необходимо подобрать условия синтеза, а также исследовать их свойства. Цель работы исследование сорбции сорбата калия и бензоата натрия молекулярно-импринтированными и неимпринтированными полимерами из водных растворов.

Экспериментальная часть

Для получения полимеров с отпечатками консервантов готовили полимеризационную смесь на основе сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в N,N-диметилформамиде (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва) и консерванта (шаблона). Синтез проводили по стандартной методике [3, 5, 6]. В работе использовали консерванты сорбат калия (E202) и бензоат натрия (E211). Неимпринтированный полимер (НИП) или полимер сравнения (ПС) получали аналогично, но без шаблона (темплата) [3, 5, 6].

Для оценки сорбционной способности полимеров регистрировали изменение

концентрации растворов консервантов с помощью кондуктометра ССТ-3320Т (рис. 1) [3, 7]. В стакан помешали по (0.25 ± 0.001) г сорбента, добавляли по 25 см³ стандартного раствора консерванта и перемешивали, затем помещали в раствор электрод. Измерение проводили при 22°C и постоянном перемешивании. Исходные растворы консервантов с концентрацией 1000 мг/дм³ готовили по точной навеске, далее методом последовательного разбавления были получены стандартные растворы в диапазоне концентраций 5-500 мг/дм³.

Степень извлечения (R, %) рассчитывали по формуле:

$$R, \% = \frac{(C_o - C) \cdot 100}{C_o} \quad (1)$$

где C_o – концентрация определяемого вещества в растворе до сорбции, мг/дм³; C – концентрация раствора после сорбции, мг/дм³ [5, 6].

Расчет коэффициентов распределения (D) проводили следующим образом:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

где V – объем анализируемого раствора, л; m – масса полимера, г [8].

Для расчета импринтинг-фактора (IF) использовали формулу [9]:

$$IF = \frac{D_{\text{МИП}}}{D_{\text{ПС}}} \quad (3)$$

где $D_{\text{МИП}}$ – коэффициент распределения вещества для молекулярно-импринтированного полимера, $D_{\text{ПС}}$ – коэффициент

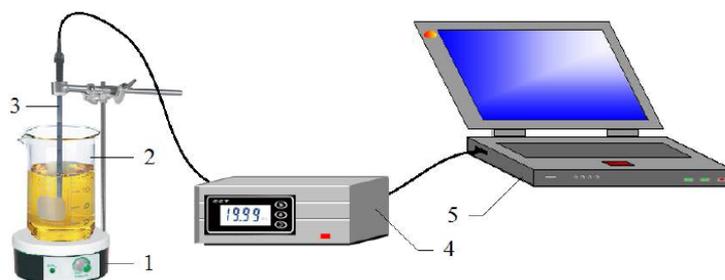


Рис. 1. Схема кондуктометрической установки [3, 7]

1 – электромагнитная мешалка; 2 – стакан с исследуемым раствором;

3 – электрод; 4 – кондуктометр; 5 – компьютер [3]

Fig. 1. Scheme of the conductivity installation [3, 7]: 1 – electromagnetic stirrer; 2 – beaker with test solution; 3 – electrode; 4 – conductometer; 5 – computer [3]

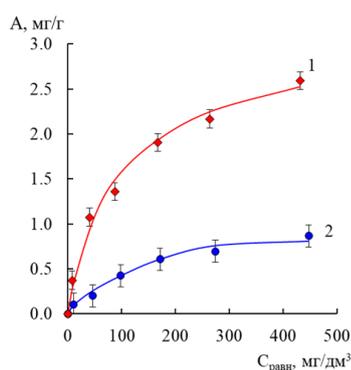


Рис. 2. Изотермы сорбции бензоата натрия МИП-E211 (1) и полимером сравнения (2)

Fig. 2. Sorption isotherms of sodium benzoate MIP-E211 (1) and reference polymer (2)

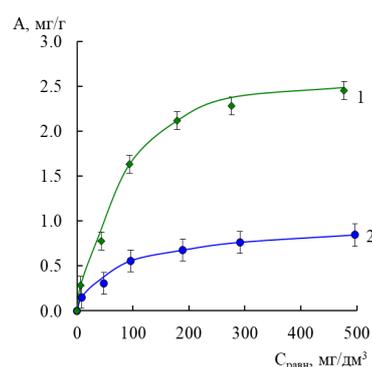


Рис. 3. Изотермы сорбции сорбата калия МИП-E202 (1) и полимером сравнения (2)

Fig. 3. Sorption isotherms of potassium sorbate MIP-E202 (1) and reference polymer (2)

Таблица. Сорбционные характеристики МИП и ПС (n=3, P=0.95)

Table. Sorption characteristics of MIP and RP (n=3, P=0.95)

Сорбент	Консервант	R, %	S _r , %	D, дм ³ /г	S _r , %	IF
ПС	E211	9.3±1.1	4.6	0.010±0.001	5.1	4.8
МИП-E211		32.4±3.9	4.9	0.048±0.009	7.3	
ПС	E202	16.2±1.6	4.1	0.019±0.002	4.9	2.5
МИП-E202		31.8±1.7	2.1	0.047±0.004	3.2	

распределения вещества для неимпринтированного полимера [5, 6, 8, 9].

Обсуждение результатов

В работе получены импринтированные полимеры с отпечатками бензоата натрия (МИП-E211) и сорбата калия (МИП-E202) и неимпринтированный полимер. Способность импринтированных и неимпринтированных полимеров сорбировать консерванты из жидкостей оценили с помощью кинетических кривых сорбции и изотерм сорбции. В работе получены кинетические кривые сорбции консервантов. Показано, что время установления равновесия для импринтированных полимеров с отпечатками консервантов составляет для МИП-E211 и МИП-E202 – 25 мин, для неимпринтированного полимера (ПС) – 20 мин.

Изотермы сорбции консервантов E211 и E202 полимерами представлены на рисунках 2 и 3. Показано, что вид изотермы сорбции неимпринтированных полимеров и импринтированных полимеров с отпечатками консервантов имеют сходный

характер. При этом кривая полностью соответствует изотерме мономолекулярной адсорбции (L-тип изотермы). В начале изотермы наблюдаются линейные участки, соответствующие линейной зависимости адсорбции от концентрации раствора. При увеличении концентрации изотерма стремится к выходу на плато (рис. 3), что свидетельствует о достижении максимальной адсорбции [10].

Для оценки сорбционных свойств импринтированных и неимпринтированных полимеров использовали степень извлечения (R, %) и коэффициент распределения (D) и импринтинг-фактор (IF) для максимального значения сорбции вещества (Таблица) [6].

Как было установлено, значения коэффициентов распределения для импринтированных полимеров выше, чем для неимпринтированных. Высокие значения R для импринтированных полимеров характеризуют высокую сорбционную способность МИП к целевым молекулам по сравнению с неимпринтированными полимерами.



Значения импринтинг-фактора (IF) показывают способность молекулярно-импринтированных полимеров распознавать молекулы-шаблоны по сравнению с чистым полимером. Из таблицы $IF_{МИП-E211}=4.8$ и $IF_{МИП-E202}=2.5$ и показано, что лучшая сорбционная способность наблюдалась для молекулярно-импринтированных полимеров с отпечатками консервантов, чем для неимпринтированных полимеров.

Кроме того, импринтинг-фактор для МИП-E211 больше, чем для МИП-E202, что свидетельствует о большей сорбционной способности полимера с отпечатком бензоата натрия.

Список литературы

1. Chen L., Xu S., Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications // *Chemical Society Reviews*. 2011. Vol. 40. P. 2922-2942.
2. BelBruno J.J. Molecularly Imprinted Polymers // *Chemical Reviews*. 2018. Vol. 119. P. 94-119.
3. Као Ньят Линь. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж. 2019. 128 с.
4. Steinem C., Janshoff A. Piezoelectric Sensors. Springer. 2007. 484 p.
5. Зяблов А.Н., Хальзова С.А., Селеменов В.Ф. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 42-47.
6. Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменов В.Ф. Сорбция карбоновых кислот молекулярно-импринтированными полимерами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 71-76.
7. Зяблов А.Н., Дуванова О.В. и др. Патент РФ, № 156900. 2015.
8. Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г. Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина // *Сорбционные*

Заключение

В ходе работы установлена лучшая сорбционная способность полимеров импринтированных консервантами E211 и E202, чем неимпринтированных полимеров. Проведенные исследования позволяют предположить механизм сорбции пьезосенсорами на основе МИП.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 6. С. 824-829.

9. Хальзова С.А., Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменов В.Ф., Козлов А.Т. Сорбция синтетических красителей полимерами с молекулярными отпечатками // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17, № 1. С. 156-160.

10. Нецкина О.В. Адсорбция из растворов на твердой поверхности. Новосибирск: РИЦ НГУ. 2015. 17 с.

References

1. Chen L., Xu S., Li J. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications. *Chemical Society Reviews*, 2011; 40: 2922-2942. <https://doi.org/10.1039/c0cs00084a>
2. BelBruno J.J. Molecularly Imprinted Polymers. *Chemical Reviews*, 2018; 119: 94-119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>
3. Bizina E.V., Farafonova O.V., Tarasova N.V., Ermolaeva T.N. Synthesis and application of magnetic molecularly imprinted with tetracycline polymer nanoparticles in a piezoelectric sensor. *Sorbtionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2021; 21(2): 177-186. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3352> (in Russ.)



4. Steinem C., Janshoff A. Piezoelectric Sensors. Springer, 2007, 484 p.
5. Zyablov A.N., Khalzova S.A., Selemenev V.F. Sorption of red food coloring polymers with molecular imprints. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2017; 60(7): 42-47. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5595> (in Russ.)
6. Cao Nhat Linh, Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenev V.F. Sorption of carboxylic acids by molecularly imprinted polymers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2020; 63(2): 71-76. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6071> (in Russ.).
7. Zyablov A.N., Duvanova O.V. et al. Patent RF, No 156900, 2015 (in Russ.).
8. Kudrinskaya V.A., Dmitrienko S.G. Influence of the solvent on the sorption properties of polymers with molecular imprints of quercetin. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2009; 9(6): 824-829. (In Russ.)
9. Khalzova S.A., Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenev V.F., Kozlov A.T. Sorption of synthetic dyes polymers with molecular imprints. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*, 2017; 17(1); 156-160. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.17/365> (in Russ.)
10. Netskina O.V. Adsorbtsiya iz rastvorov na tvordoy poverkhnosti. Novosibirsk : RITS NGU, 2015, 17 p. (in Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

Ву Хоанг Иен – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Воронеж; Преподаватель кафедры Менеджмента качества и безопасности пищевых продуктов, Пищевой Промышленный Университет Хошимина, Вьетнам

А.А. Косинков – студент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

А.Г. Данковцева – магистрант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Фам Тхи Гам – преподаватель фармацевтического факультета, Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

Као Ньят Линь – к.х.н., исследователь, Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

А.Н. Зяблов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Vu Hoang Yen – postgraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh; Lecturer Department of Food Safety and Quality Management, Ho Chi Minh City University of Food Industry, Vietnam, e-mail: yenvh@hufi.edu.vn

A.A. Kosinkov – student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: sasha.kosinkov@mail.ru

A.G. Dankovtseva – undergraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia, e-mail: dankovtseva.anastasya@yandex.ru

Pham Thi Gam – Lecturer, Faculty of Pharmacy, Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam, e-mail: gampham@mail.ru

Cao Nhat Linh – Ph.D. in Chemistry, Researcher, Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam, e-mail: cnlinh0812@vrtc.org.vn

A.N. Zyablov – Dr.Sci. (Chemistry), professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia. e-mail: alex-nz@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 07.02.2023; принята к публикации 08.02.2023.

The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 07.02.2023; accepted for publication 08.02.2023.