

УДК 543.544

## ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХСШИТОГО МАКРОСЕТЧАТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

А.В. Хрящевский, М.Б. Подловченко, П.Н. Нестеренко, О.А. Шпигун

(кафедра аналитической химии)

Изучена адсорбция ряда фенолов на новом полимерном сорбенте, представляющем собой сверхсшитый полистирол. Показано, что адсорбция фенолов описывается уравнениями Ленгмюра. Для изученных фенолов рассчитаны коэффициенты распределения в области Генри. Изучены условия динамического сорбционного концентрирования фенолов на патронах "Диапак-фенол/П", а также условия их десорбции. Предложена методика ВЭЖХ определения фенола, а также хлор- и нитропроизводных в водных растворах на уровне ПДК с предварительным сорбционным концентрированием на патронах "Диапак-фенол/П".

Фенол, а также его хлор- и нитропроизводные являются одними из наиболее широко распространенных органических веществ, загрязняющих воду, почву и другие объекты биосферы. Многие фенолы хорошо растворимы в воде и уже при концентрации порядка нескольких мкг/л придают воде неприятный запах и вкус, а при более высоких концентрациях делают ее токсичной, что вызывает необходимость определения фенолов на уровне ПДК, т.е. при концентрации порядка 1 мкг/л [1].

Большинство существующих методов, в том числе наиболее часто используемые спектрофотометрический и хроматографический с УФ-детектированием, не позволяют определять фенолы на уровне ПДК без предварительного концентрирования. В свою очередь концентрирование фенолов, и прежде всего незамещенного фенола, представляет достаточно сложную задачу из-за его хорошей растворимости в воде и низких значений коэффициентов распределения при экстракционном или сорбционном концентрировании, что не позволяет достичь приемлемой степени концентрирования для последующего определения на уровне ПДК.

В настоящее время для концентрирования фенолов из водных образцов наиболее широко применяется метод твердофазной экстракции как на химически модифицированных кремнеземах [2, 3], так и на различных полимерных сорбентах [3 – 6]. Наиболее полное извлечение фенолов и, что особенно важно, незамещенного фенола, достигается при использовании сополимеров стирола и дивинилбензола (Амберлит XAD-4), однако

существенными недостатками этих сорбентов являются значительное набухание в ряде органических растворителей и невысокая механическая прочность. Последнее обстоятельство исключает возможность получения мелких фракций сорбента, пригодных для заполнения концентрирующих патронов небольшого объема. Указанных недостатков лишены полимерные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола (ССПС) [7], характеризующиеся высокими значениями коэффициентов распре-

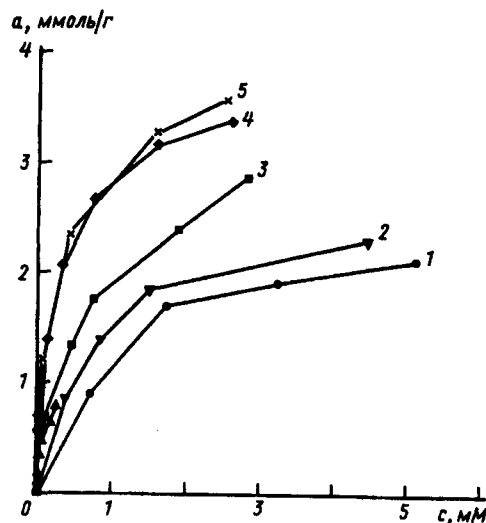


Рис. 1. Изотермы адсорбции фенолов из водного раствора на ССПС: 1 – фенол, 2 – *p*-крезол, 3 – *p*-нитрофенол, 4 – *o*-нитрофенол, 5 – 2,4-дихлорфенол

Таблица 1

Коэффициенты распределения фенолов между ССПС и водой, рассчитанные по уравнению(2) и степени извлечения фенолов концентрирующим патроном "Диапак-фенол/П" из 1 л водных растворов (с = 0,1 мг/л)

Фенол	D, л/г	R, %
Фенол	2.0 ± 0.3	96 ± 5
<i>n</i> -Нитрофенол	5.2 ± 0.7	99 ± 4
2,4-Динитрофенол	10.4 ± 1.5	95 ± 5
2,4-Дихлорфенол	24.7 ± 4.9	96 ± 6
<i>o</i> -Нитрофенол	21.7 ± 3.0	94 ± 5
<i>n</i> -Крезол	4.0 ± 0.5	98 ± 5

ления большинства органических веществ, легкостью и полнотой их десорбции небольшими объемами органических растворителей, хорошей кинетикой сорбции, практически отсутствием набухания в органических растворителях и легкостью получения мелких фракций, что позволяет использовать ССПС в качестве наполнителя концентрирующих патронов "Диапак-фенол/П". Сорбенты на основе ССПС хорошо зарекомендовали себя при динамическом сорбционном концентрировании алифатических аминов [8], а также ряда других приоритетных органических загрязнителей вод [7].

Целью настоящей работы было изучение сорбционных свойств нового полимерного сорбента на основе сверхсшитого полистирола и возможности его использования для динамического сорбционного концентрирования фенолов.

**Экспериментальная часть**

*Растворы и реагенты.* Исходные растворы фенола, *o*-нитрофенола, *n*-крезола, 2,4-динитрофенола, 2,4-хлорфенола, пентахлорфенола (все марки "ч."), *n*-нитрофенола ("ч.д.а.") готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде. Для приготовления элюентов использовали ацетонитрил ("ч."), диоксан (хроматографический "ч."), ледяную уксусную кислоту (хроматографическую "ч."). Все реагенты приготовлены на предприятии "Реахим" (Россия).

*Аппаратура.* Для концентрирования фенолов из водных растворов использовали концентрирующие патроны "Диапак-Фенол/П" (АО "Биохиммак", Москва). Масса сорбента в патроне объемом 1 см<sup>3</sup> составляет 0.2 г. Для заполнения патронов используются частицы ССПС с диаметром 75 – 125 мкм, удельная поверх-

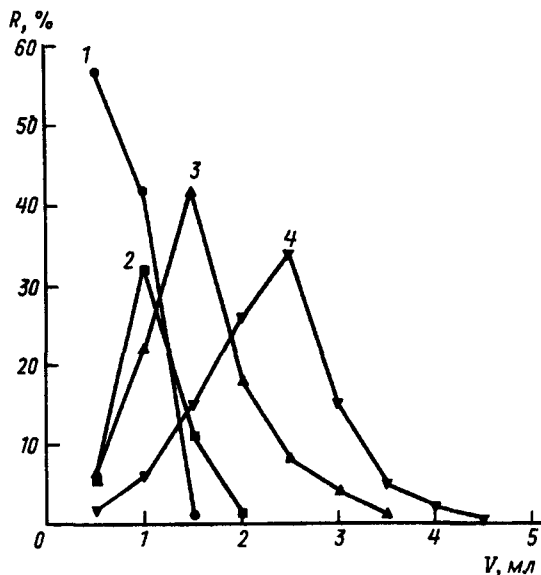


Рис.2. Кривые десорбции фенолов с патрона "Диапак-фенол/П" ацетонитрилом: 1 – фенол, 2 – *n*-нитрофенол, 3 – 2,4-дихлорфенол, 4 – пентахлорфенол (скорость элюирования 1 мл/мин)

ность сорбента 800 – 1000 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор 1.1 см<sup>3</sup>/г.

Водные растворы фенолов прокачивали через патроны при помощи перистальтического насоса "Zalimp Type-315" (Польша). Десорбцию фенолов с патрона осуществляли при помощи перистальтического насоса "LKB Bromma-2120" (Швеция).

Таблица 2

Результаты проверки правильности методики определения фенолов методом ОФ ВЭЖХ с предварительным сорбционным концентрированием на патроне "Диапак - Фенол/П" методом введено-найдено на образце водопроводной воды (n = 3, P = 0.9)

Фенол	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Фенол	0	0
	0.025	0.025 ± 0.005
<i>n</i> -Крезол	0	0
	0.025	0.025 ± 0.004
<i>o</i> -Нитрофенол	0	0
	0.025	0.026 ± 0,006
2,4-дихлорфенол	0	0
	0.05	0.051 ± 0.005

Таблица 3

Пределы обнаружения фенолов  
и предельно допустимые концентрации в питьевой воде

Фенол	Предел обнаружения, мг/л	ПДК, мг/л
Фенол	0.003	0.001
<i>n</i> -Крезол	0.005	—
<i>o</i> -Нитрофенол	0.002	0.06
2,4-Дихлорфенол	0.019	0.002
<i>m</i> -Нитрофенол	0.003	0.02
2,4-Динитрофенол	0.002	0.03

Для определения концентрации фенолов в водных растворах использовали хроматографическую систему, состоящую из насоса высокого давления "Beckman-114 M" (США), петлевого дозатора "Rheodyne-7125" (США) с объемом дозирующей петли 100 мкл, фотометрического детектора "Uvicord-2238" (LKB Bromma), самописца "LKB Bromma-6500" (Швеция), хроматографической колонки из нержавеющей стали 150×4 мм, заполненной сорбентом Диасорб-130-С-16-Т, размер частиц 9 мкм (АО "Биохиммак", Москва).

Для определения содержания фенолов в элюатах с патронов использовали жидкостной хроматограф "Милихром 1-А", со спектрофотометрическим детектором и хроматографической колонкой 2×120 мм, сорбент Диасорб-130-С-16-Т, размер частиц 9 мкм (АО "Биохиммак", Москва).

Для определения фенолов в водных растворах в качестве подвижной фазы (ПФ) применяли смесь, состоящую из 40% ацетонитрила, 59% воды и 1% ледяной уксусной кислоты. Перед использованием ПФ фильтровали и дегазировали при помощи вакуумной установки (Millipore, Франция). Детектирование осуществляли при длине волны 274 или 280 нм. Водные растворы фенолов фильтровали через мембранные фильтры "Нейлон-66" (Millipore, Франция) с размером пор 0.45 мкм.

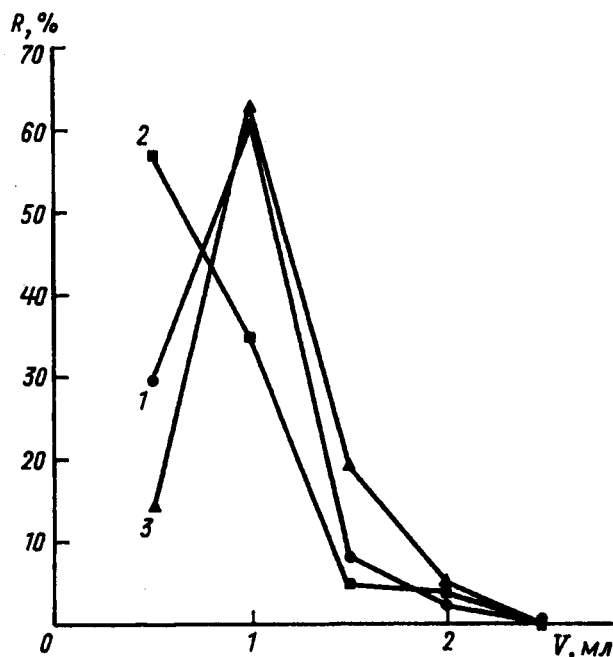


Рис. 3. Кривые десорбции фенолов с патрона "Дианап-фенол/П" диоксаном: 1 - фенол; 2 - 2,4-динитрофенол, 3 - 2,4-дихлорфенол (скорость элюирования 1 мл/мин)

*Методика изучения сорбции фенолов в статических условиях.* Точные навески (0.02г) сорбента (ССПС) помещали в пробирки с притертыми пробками емкостью 10 мл и добавляли 5 мл водного раствора индивидуального фенола. Пробирки герметично закрывали и встряхивали в течение 5 мин. После этого отделяли раствор от сорбента фильтрованием через мембранный фильтр при помощи шприца, содержание фенола в водной фазе определяли методом ОФ ВЭЖХ.

*Методика концентрирования фенолов на патронах.* Перед проведением эксперимента через патрон при помощи шприца пропускали последовательно 2 мл ацетонитрила и 5 мл дистиллированной воды. Содержащие фенолы пробы воды прокачивали через патрон с помощью перистальтического насоса при объемной скорости 3.5 мл/мин. Десорбцию фенолов проводили ацетонитрилом или диоксаном при помощи перистальтического насоса с объемной скоростью 1 мл/мин.

#### Результаты и их обсуждение

*Изучение адсорбции фенолов на ССПС в статических условиях.* Изучение кинетики адсорбции фенолов на ССПС в статических условиях показало, что при их использовании сорбционное равновесие устанавливается менее чем за 30 с. Это выгодно отличает ССПС от большинства полимерных сорбентов, применение которых позволяет достичь равновесия лишь за

несколько минут. Изотермы адсорбции фенолов на ССПС приведены на рис. 1. В диапазоне 0.01 – 5 мМ равновесных концентраций фенолов в водном растворе изотермы описываются уравнением Ленгмюра

$$a = \frac{a_m Kc}{1 + Kc},$$

где  $a$  – удельная адсорбция фенола, ммоль/г;  $c$  – равновесная концентрация фенола в водном растворе, мМ,  $K$  – константа Ленгмюра, мМ<sup>-1</sup>,  $a_m$  – сорбционная емкость, ммоль/г. При этом произведение  $a_m K$  представляет собой коэффициент распределения  $D$  в области Генри. Отметим, что для большинства фенолов область Генри лежит в области концентраций ниже 0.1 мМ. Для подтверждения соответствия полученных изотерм адсорбции уравнению Ленгмюра и расчета коэффициентов распределения зависимости  $1/a$  от  $1/c$  согласно линейной форме уравнения Ленгмюра

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \cdot \frac{1}{c}$$

были обработаны линейным МНК. Значения коэффициентов корреляции не менее 0.96 указывают на удовлетворительное соответствие изотерм уравнению Ленгмюра. Рассчитанные по уравнению (1) значения коэффициентов распределения в области Генри  $D$  приведены в табл. 1. Значение коэффициента распределения фенола для большинства полимерных сорбентов лежит в интервале 0.1 – 0.3 л/г [4], тогда как для ССПС оно в несколько раз выше (табл. 1). Коэффициенты распределения фенолов увеличиваются в ряду фенол <  $n$ -крезол <  $n$ -нитрофенол < 2,4-динитрофенол <  $o$ -нитрофенол < 2,4-дихлорфенол. Как и для большинства органических соединений, в этом же ряду уменьшается растворимость фенолов в воде. При этом резкое уменьшение растворимости  $o$ -нитрофенола по сравнению с фенолом связано с образованием в его молекуле внутримолекулярной водородной связи, резко снижающей растворимость его в воде.

*Извлечение фенолов из водных растворов при помощи концентрирующих патронов.* Высокие значения коэффициентов распределения фенолов при сорбции из водных растворов, высокая скорость установления сорбционного равновесия, а также легкость и полнота десорбции фенолов со ССПС позволяет использовать концентрирующие патроны «Диapak-Фенол/П» для динамического сорбционного концентрирования фенолов из больших (1000 мл и выше) объемов водных ра-

створов при достаточно высоких (до 4 мл/мин) объемных скоростях потока. Для подавления диссоциации нитрофенолов и увеличения их коэффициентов распределения водные растворы фенолов предварительно подкисляли соляной кислотой до значения рН 2.0 – 2.5. В табл. 1 представлены степени извлечения фенолов из 1 л водного раствора. Как видно из табл. 1, для всех изученных фенолов, в том числе и для самого фенола, что особенно важно, достигается практически количественное (95 – 100%) извлечение, чего не удается добиться при использовании таких распространенных полимерных сорбентов, как например, Амберлит “ХАD-2” и “ХАD-4”.

*Изучение десорбции фенолов с патрона “Диapak-фенол/П”.* Для изучения десорбции фенолов с патрона “Диapak-фенол/П” были получены кривые их элюирования чистыми ацетонитрилом (рис. 2) и диоксаном (рис. 3). Количественная десорбция наиболее сильно сорбируемых фенолов достигается при использовании 2.5 мл диоксана или 4.5 мл ацетонитрила. Порядок элюирования фенолов с патрона этими растворителями соответствует увеличению их коэффициентов емкости, рассчитанных для соответствующих хроматографических пиков. Хотя для количественной десорбции всех исследованных фенолов диоксана требуется почти вдвое меньше, чем ацетонитрила, с точки зрения последующего хроматографического определения для этой цели все же предпочтительнее использовать ацетонитрил, поскольку диоксан способен образовывать с молекулами фенолов более устойчивые ассоциаты, чем ацетонитрил, что должно приводить к большему размыванию хроматографических пиков и ухудшению эффективности разделения. В дальнейшем количественную десорбцию всех фенолов, являющихся приоритетными загрязнителями вод, осуществляли 5 мл ацетонитрила.

*Определение фенолов методом ОФ ВЭЖХ после десорбции с патронов “Диapak-фенол/П”.* Для хроматографического определения фенолов после десорбции с патронов “Диapak-фенол/П” использовали ОФ ВЭЖХ с фотометрическим детектированием при 274 нм, что соответствует максимуму поглощения фенола в элюенте. При непосредственном вводе концентрата фенолов в чистом ацетонитриле в колонку даже при объеме пробы 1 мкл наблюдается уширение пиков, связанное с образованием прочных ассоциатов фенолов с молекулами ацетонитрила. Для устранения этого эффекта и повышения чувствительности хроматографического определения фенолов за

счет увеличения объема пробы концентрат фенолов предварительно разбавляли водой в соотношении 1:1, что позволило увеличить объем вводимой в колонку пробы до 20 мкл.

Проведенные исследования позволили разработать методику хроматографического определения фенолов в водах с предварительным сорбционным концентрированием, позволяющую определять большинство изученных фенолов на уровне ПДК.

Концентрирующий патрон "Диапак-фенол/П" промывают последовательно 2 мл ацетонитрила и 5 мл дистиллированной воды. Предварительно отфильтрованную пробу воды объемом 1 л подкисляют раствором соляной кислоты до рН 2 – 2.5 и прокачивают через патрон "Диапак-Фенол/П" при помощи перистальтического или вакуумного насоса с объемной скоростью 2 – 5 мл/мин. После этого патрон промывают 5 мл дистиллированной воды и десорбируют фенолы 5 мл ацетонитрила с объемной скоростью не более 1 мл/мин. Полученный концентрат разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:1 и анализируют на хроматографе "Миличром-1" методом ОФ ВЭЖХ в следующих условиях: элюент – смесь, состоящая из 40% ацетонитрила, 59% воды и 1% ледяной уксусной кислоты, длина волны детектирования – 274 нм, объем пробы – 20 мкл. Содержание фенолов в пробе находят по градуировочному графику с учетом коэффициента концентрирования

100. Правильность методики проверена методом "введено-найдено" на образце водопроводной воды (табл. 2). Пределы обнаружения, рассчитанные по 3 $\sigma$ -критерию с учетом объема образца воды 1000 мл и соответствующие ПДК фенолов приведены в табл. 3.

Таким образом, концентрирующие патроны "Диапак-Фенол/П", заполненные ССПС, обеспечивают практически количественное извлечение ряда фенолов, в том числе незамещенного фенола, из водных образцов с коэффициентами концентрирования, позволяющими определять большинство исследованных фенолов на уровне ПДК методом ОФ ВЭЖХ на хроматографах "Миличром"

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. М., 1988.
2. *Frebortova J., Tatarkovicova V.* // *Analyst*. 1994. **119**. P.1519.
3. *Musmann P., Levsen K., Radeck W.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994. **348**. P.654.
4. *Miyangos F., Navarro A.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. **40**. P.875.
5. *Piangerelli V., Nerini F., Cavalli S.* // *Annal. Chim.* 1993. **83**. P.331.
6. *Gawdzik B., Gawdzik J., Czerwinska-Bil U.* // *J. Chromatogr.* 1990. **509**. P.135.
7. *Tsyurupa M.P., Maslova L.A., Andreeva A.I., Mrachkovskaya T.A., Davankov V.A.* // *React. Polym.* 1995. **25**. P.69.
8. *Хрящевский А.В., Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И., Шнигун О.А.* // *ЖАХ*. 1997. **52**. С. 485.

Поступила в редакцию 10.07.96