

ТВЕРДОФАЗНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАУ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Н.А.Бейгул, Ф.Х.Кудашева, В.Н.Майстренко, Э.Р.Валинурова
Башкирский государственный университет
450074, Уфа, Фрунзе, 32

Изучена возможность использования полимерных сорбентов МТ-49, -65 и синтетических цеолитов СаА-У и КА для концентрирования ПАУ из воды. Проведено извлечение фенола и его нитропроизводных на полимерных сорбентах Seragon марок BD, SDA и CHN из водных сред. Показана возможность разделения ПАУ и фенолов при их совместном концентрировании на твердой фазе.

Бейгул Наталья Александровна – аспирантка кафедры общей химической технологии и аналитической химии Башкирского государственного университета.

Область научных интересов: экоаналитическая химия.

Автор 2 публикаций.

Кудашева Флорида Хусаиновна – заведующая кафедрой общей химической технологии и аналитической химии Башкирского государственного университета, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: хроматография, аналитические исследования нефтяных остатков, объектов окружающей среды.

Автор 73 публикаций, 12 патентов.

Майстренко Валерий Николаевич – заведующий кафедрой неорганической химии Башкирского государственного университета, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: химия комплексных соединений, аналитическая химия, экоаналитическая химия.

Автор 155 публикаций и 3 монографий.

Валинурова Эльвира Рафиковна – доцент кафедры общей химической технологии и аналитической химии Башкирского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: экоаналитическая химия, хроматография.

Автор более 10 публикаций.

Важным этапом работы при хроматографической идентификации и определении следовых количеств полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) является пробоподготовка, которая во многом обуславливает пределы обнаружения, правильность и воспроизводимость получаемых результатов. Жидкостная экстракция, хотя и дает высокую эффективность извлечения соединений, не достаточно избирательна и не

всегда удобна для рутинного анализа [1]. Наиболее подходящим методом концентрирования примесей является твердофазная экстракция, основанная на специфическом взаимодействии выделяемого компонента с сорбентом при пропускании раствора через патрон со сравнительно малым количеством твердой фазы. Последующая десорбция извлеченных соединений осуществляется растворителями. В настоящей работе исследу-

дована возможность использования полимерных сорбентов МТ-49, -65, цеолитов марок СаА-У, КА для извлечения ПАУ. Separon различных марок для накопления фенолов и последующего их ВЭЖХ анализа.

Экспериментальная часть

В качестве индивидуальных ПАУ использовались нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, пирен, бенз(а)антрацен (фирма «Fulko», Швейцария), квалификации х.ч. Фенол, *p*-нитрофенол, *o*-нитрофенол и 2,6-динитрофенол марки х.ч. применяли без предварительной очистки.

Стандартные растворы смеси ПАУ с концентрацией 0,2 мг/мл готовили растворением навески чистого вещества в ацетоне. Стандартные растворы смеси фенолов с концентрацией фенола 2 мг/мл и нитрофенолов 1 мг/мл готовили растворением навески в этаноле. Водную пробу готовили непосредственно перед началом проведения процедуры концентрирования путем добавления аликвотной части стандартного раствора к 100 мл дистиллированной воды.

Концентрирование ПАУ из водных растворов проводили в соответствии с методикой, приведенной в [2].

Разделение модельных смесей ПАУ и фенолов осуществляли методом ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте на колонке с Separon C₁₈ (15x0,4 см) с УФ-детектором при $\lambda = 254$ нм для ПАУ и $\lambda = 290$ нм для фенолов. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил-вода (40:60 об. %). При разделении фенолов применяли смесь ацетонитрил-вода-уксусная кислота в объемном соотношении 35:64:1. Скорость элюирования составляла 0,6 мл/мин.

Полимерные сорбенты Separon BD (сополимер дивинилбензола с бутилметакрилатом), Separon SDA (сополимер дивинилбензола, стирола и акрилонитрила), Separon CHN 13 со слабополярной поверхностью (фирма Tessek, г. Прага), фракцией 0,15 мм и Полисорб-1 (сополимер стирола с дивинилбензолом; фракция 0,20-0,25 мм) предварительно очищали растворителями в аппарате Сокслета. Цеолиты марки СаА-У и КА перед концентрированием промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полимерные сорбенты МТ-49 (удельная поверхность $s_{уд} \sim 570$ м²/г) и МТ-65 ($s_{уд} \sim 1000$ м²/г) (г. Москва) использовали без предварительной очистки.

Результаты и их обсуждение

Исследована возможность использования полимерных гидрофобных сорбентов Separon марок

BD, SDA и CHN в качестве концентраторов ПАУ из водных матриц. Применяли следующий режим концентрирования: через стеклянную колонку размером 1x8 см, заполненную сорбентом массой 1 г, прокачивали водный раствор ПАУ со скоростью 3-5 мл/мин. Десорбцию ПАУ осуществляли последовательным элюированием небольшим количеством до 0,7 мл толуола (или бензола), который выдерживали в колонке с сорбентом до достижения равновесия, и затем диэтиловым эфиром. Максимально возможная десорбция ПАУ достигалась при использовании 3-5 мл растворителя (рис. 1).

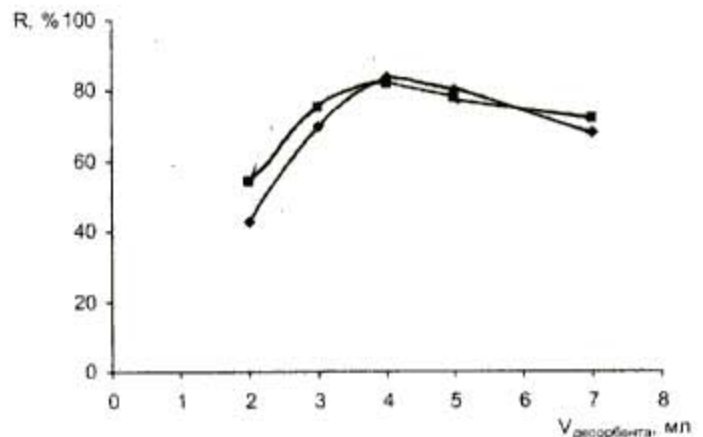


Рис. 1. Зависимость степени извлечения нафталина (1) и флуорена (2) от объема десорбента (масса сорбента Separon BD 0,7 г, десорбент - диэтиловый эфир, количество вещества 100 мкг)

Данный режим концентрирования был применен для извлечения ПАУ из водных матриц на полимерных сорбентах МТ-49 и -65 и синтетических цеолитах марок СаА-У и КА. В табл. 1 представлены значения степени извлечения ПАУ при их совместном концентрировании из воды на различных сорбентах. Полимерные сорбенты МТ-65 и, в несколько меньшей степени, МТ-49 достаточно хорошо извлекают ПАУ из воды. Для десорбции ПАУ с сорбентов МТ требуется большее количество растворителя, чем с сорбентов Separon. При первичной десорбции величина степени извлечения ПАУ составила от 20 до 60%. Повторное элюирование толуолом и затем диэтиловым эфиром позволило извлечь до 10% вещества, в случае фенантрена - до 20%. Суммарное значение степени извлечения ПАУ сорбентами МТ сопоставимо с эффективностью отечественного полимерного сорбента Полисорба-1 и несколько ниже величины степени извлечения сорбентом Separon BD. Цеолиты СаА-У и КА показали в ходе эксперимента наименьшее сродство по отношению к ПАУ.

Таблица 1

Степень извлечения (R, %) ПАУ из водных растворов при их совместном концентрировании сорбентами. Количество ПАУ по 20 мкг, масса сорбента 1 г (цеолитов 3 г), десорбент – толуол (бензол) и диэтиловый эфир ($n=5$, $P=0.95$, $S_r=0.01+0.10$)

Соединение	Сорбент							
	MT-65		MT-49		Цеолит CaA-Y	Цеолит KA	Separon BD	Полисорб-1
	1	2	1	2	1	1	1*	1
Нафталин	29	1	20	5	22	18	33	30
Флуорен	51	8	50	7	15	17	66	58
Фенантрен	56	19	48	14	37	37	83	73
Антрацен	43	10	31	8	41	41	61	43
Пирен	49	5	29	7	44	49	68	62
Бенз(а)антрацен	50	3	31	8	39	39	60	50

(1) – значения R (%) после первичной десорбции; (2) – после повторной десорбции; 1* – данные, представленные в [2]

В табл. 2 представлены значения степени извлечения фенола и его нитропроизводных на полимерных сорбентах Separon марок BD, SDA и CHN из водных растворов. Сорбенты Separon эффективно извлекают фенолы из воды: степень извлечения нитрофенолов не менее 90 %, фенола 30–60 %. Сорбент Separon SDA, представляющий собой сополимер стирола, дивинилбензола и акрилонитрила, обладает наибольшим сродством к фенолам. Использование такого тройного сополимера для накопления фенольных производных из воды дает более полное извлечение тестовых веществ по сравнению с сорбентом Полисорб-1 (сополимер стирола и дивинилбензола), который применяют для твердофазной экстракции фенолов из воды [3]. Таким образом, добавка акрилонитрила увеличивает адсорбционную емкость полимера по отношению к фенолам, что

хорошо согласуется с результатами, представленными в [4]. Эффективность концентрирования фенолов зависит от величины pH анализируемого водного раствора. Кислотность растворов варьировали добавлением HCl и контролировали pH-метром pH-121. В кислой среде степень извлечения фенолов на всех изученных сорбентах Separon увеличивается на 10–20 %. Максимально возможная степень извлечения фенолов наблюдается при pH 2.5, т. е. в той области кислотности, где их собственная диссоциация полностью подавляется. Поэтому перед концентрированием исследуемые водные растворы следует подкислять HCl до pH 2.5. Установлено, что изменение pH от 8.0 до 2.5 не оказывает влияния на эффективность извлечения ПАУ на сорбентах Separon. Это позволяет концентрировать на одном сорбенте ПАУ и фенолы из кислой среды.

Таблица 2

Степень извлечения (R, %) фенолов из водных растворов при их совместном концентрировании сорбентами. Количество фенола 0.2 мг, нитрофенолов по 0.1 мг, масса сорбента 1 г, десорбент – ацетонитрил ($n=5$, $P=0.95$, $S_r=0.04+0.20$)

Соединение	Сорбент							
	Separon BD		Separon CHN		Separon SDA		Полисорб-1	
	1	2	1	2	1	2	1	
Фенол	33	25	43	30	56	39	38	
<i>l</i> -нитрофенол	81	66	85	62	93	81	54	
<i>o</i> -нитрофенол	97	84	95	75	98	80	78	
2,6-динитрофенол	92	78	90	81	96	75	44	

(1) – pH 2.5; (2) – pH 5.5

Десорбцию фенолов с сорбентов осуществляли 2 мл ацетонитрила. Получаемый ацетонитрильный экстракт фенолов является удобным объектом для последующего анализа методом

ВЭЖХ, поскольку в этом случае отсутствует необходимость упаривания элюата при замене растворителя, исключая тем самым потери вещества при испарении. Низкая десорбирующая ак-

тивность ацетонитрила по отношению к ПАУ [2] позволяет использовать данный растворитель для разделения данных классов соединений.

Отработанный режим концентрирования тестовых ПАУ на сорбенте Separon BD был использован при анализе 16 приоритетных ПАУ в образцах снежного покрова. Известно, что ПАУ образуются, в основном, при сгорании топлива и поэтому вносятся в окружающую среду с выхлопными газами транспорта, отопительных систем, промышленных предприятий. Водную пробу объемом 1 л прокачивали через патрон с сорбентом без предварительного фильтрования, поскольку ПАУ большей частью кумулируются на твердых частицах при рассеивании атмосферных выбросов. Посторонние механические примеси из патрона с сорбентом после проведения концентрирования достаточно легко устраняются промыванием водой и просеиванием через сито. Резервуар и патрон с сорбентом после прокачивания водной пробы дополнительно промывали небольшим количеством смеси этанол-вода в объемном соотношении 40:60 с целью удаления сопутствующих ПАУ веществ в сложных по составу пробах. В качестве примера на рис. 2 приведена хроматограмма экстракта ПАУ, выделенного из талого снега и полученная на хроматографе HP 1090L «Хьюлетт-Паккард», оснащенного детектором с диодной матрицей, в режиме градиентного элюирования.

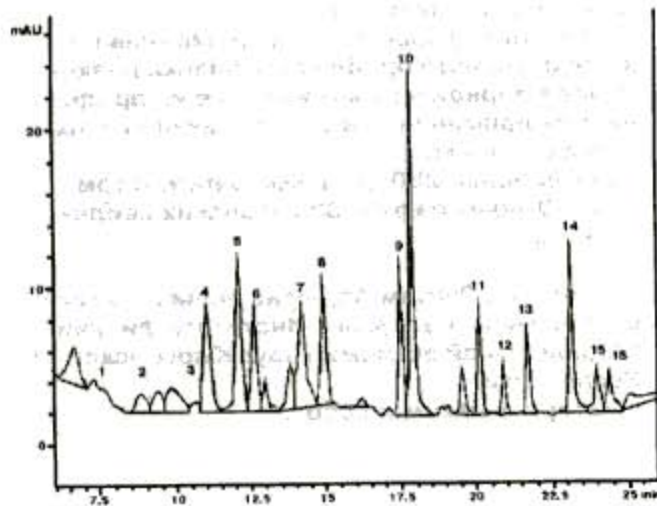


Рис. 2. Хроматограмма экстракта ПАУ, выделенного из пробы снега ($l = 236 \text{ нм}$): 1 - нафталин; 2 - аценафтилен; 3 - аценафтен; 4 - флуорен; 5 - фенантрен; 6 - антрацен; 7 - флуорантен; 8 - пирен; 9 - бенз(а)антрацен; 10 - хризен; 11 - бенз(б)флуорантен; 12 - бенз(к)флуорантен; 13 - бенз(а)пирен; 14 - дибенз(а, h)антрацен; 15 - бенз(г, h, i)перилен; 16 - индено(1, 2, 3, -cd)пирен

Результаты хроматографического определения

содержания ПАУ в реальных образцах приведены в табл. 3. В пробе 1 не обнаружены аценафтилен, аценафтен, флуорен и антрацен. Высокие концентрации низкомолекулярных соединений (нафталина, аценафтилена, флуорена) отмечены в пробе 2. Содержание ПАУ с числом конденсированных колец более 4 соизмеримо в различных образцах снега.

Таблица 3
Содержание ПАУ (нг/л) в пробах снега

№ п/п	Определяемые ингредиенты	Проба 1	Проба 2
1	Нафталин	128	1500
2	Аценафтилен	-	614
3	Аценафтен	-	-
4	Флуорен	-	1060
5	Фенантрен	402	309
6	Антрацен	-	250
7	Флуорантен	103	86
8	Пирен	81	86
9	Бенз(а)антрацен	108	84
10	Хризен	104	46
11	Бенз(б)флуорантен	48	44
12	Бенз(к)флуорантен	17	16
13	Бенз(а)пирен	29	28
14	Дибенз(а, h)антрацен	44	44
15	Бенз(г, h, i)перилен	57	57
16	Индено(1, 2, 3, -cd)пирен	38	40

Выводы

Показано, что полимерные сорбенты МТ-49 и -65, в отличие от цеолитов СаА-У и КА, могут быть использованы для твердофазного концентрирования ПАУ из воды при соответствующей оптимизации условий концентрирования. Обнаружено, что полимерные сорбенты Separon различных марок обладают высоким сродством по отношению к фенолу и его нитропроизводным. Показана возможность разделения ПАУ и фенолов при их совместном концентрировании сорбентами Separon марок BD, SDA и CHN.

ЛИТЕРАТУРА

1. Realini R. A. // J. Chromat. Science. 1981. V. 19. P. 124.
2. Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н., Бейгул Н.А., Валинурова Э.Р. // Баш. хим. ж. 1999. Т.6, № 2-3. С. 81.
3. Коренман Я.И., Алымова А.Т., Кобелева Н.С. // Журн. аналит. химии. 1983. Т.38, № 9. С. 1294.
4. Wojaczynska M., Kolarz B.N. // J. Chromatogr. 1980. V. 196. P. 75.