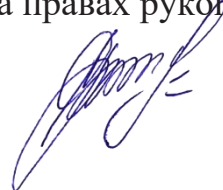


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕНОЛОГИЙ»**

На правах рукописи



Сышко Ксения Сергеевна

**МАГНИТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ФЕНОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ**

1.4.2 Аналитическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
Кандидат химических наук, доцент
Губин Александр Сергеевич

Воронеж, 2024

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Общая характеристика объектов исследования.....	11
1.2. Методы извлечения и концентрирования дихлорфеноксикарбоновых кислот	18
1.2.1. Извлечение и концентрирование феноксикарбоновых кислот активными углями	18
1.2.2. Извлечение и концентрирование феноксикарбоновых кислот биоуглями и материалами на их основе	23
1.2.3. Извлечение и концентрирование феноксикарбоновых кислот биочарами (Biochar).....	39
1.3. Методы определения хлорфеноксикарбоновых кислот.....	43
1.3.1. Хроматографические методы.....	43
1.3.2. Спектроскопические методы определения ФКК.....	51
1.3.3. Электрохимические методы определения ФКК	51
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	55
2.1. Приборы, реактивы и материалы	55
2.2. Синтез магнитных угольных сорбентов	57
2.3. Сорбционное концентрирование хлорфеноксикарбоновых кислот	59
2.4. Получение шипучих таблеток для концентрирования хлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов	61
2.5. Оценка эффективности сорбционного концентрирования.....	64
2.6. Определение феноксикарбоновых кислот и их метаболитов.....	65
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	67
3.1. Исследование физико-химических свойств магнитных сорбентов на основе растительного сырья	67
3.2. Выбор условий сорбционного концентрирования. Возможные механизмы сорбции.....	74

3.3. Изотермы сорбции	79
3.4. Выбор условий для сорбционного концентрирования хлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов с применением шипучих таблеток.....	82
3.5. Выбор магнитного сорбента	86
ГЛАВА 4. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	87
4.1. Установка для динамического он-лайн концентрирования.....	87
4.2. Он-лайн автоматизированная система для сорбционного концентрирования в динамических условиях.....	88
4.3. Заполнение колонки сорбентом (Fe_3O_4/C).....	91
4.4. Работа автоматизированной системы в различных режимах.....	92
4.5. Выходные кривые сорбции	96
ГЛАВА 5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРФЕНОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ	98
5.1. Применение шипучих таблеток в сочетании с ГХ-МС для определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в речных водах.....	98
5.2. Определение 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола в почве. Мониторинг распределения пестицида и его метаболита в почве	104
5.3. Исследование распределения метаболитов пестицида «Балерина» по почвенному профилю.	109
5.4 Применение системы динамического концентрирования для определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных объектах.....	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	140
ПРИЛОЖЕНИЯ	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Активное применение гербицидов в сельском хозяйстве способствует их значительной эмиссии в почву и водные объекты. Чаще всего для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними двудольными сорными растениями применяют феноксикарбоновые кислоты (ФКК): 2,4-дихлорфеноксимасляная (2,4-ДМ), 2,4-дихлорфеноксипропионовая (2,4-ДП) и 2,4-дихлорфеноксиуксусная (2,4-Д) кислоты. Наиболее широко в России и в мире используют 2,4-Д, ее соли и сложные эфиры. Для 2,4-Д установлены нормативы содержания в почвах и воде на уровне соответственно 0,1 мг/кг и 0,0002 мг/л. 2,4-Д деградирует на токсичные метаболиты: 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) и 4-хлорфенол (4-ХФ), которые нормируются в России в водных объектах различного назначения и почвах. Основной проблемой определения ФКК и их метаболитов в окружающей среде являются низкие ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения (для 2,4-Д – 0,0002 мг/л) и многокомпонентность анализируемых матриц.

Рисовая шелуха (РШ), лузга подсолнечника (ШП), шелуха гречихи (ГШ) и стебли лаванды (СЛ) являются многотоннажными отходами сельского хозяйства. В результате переработки риса и подсолнечника в Краснодарском крае ежегодно образуется около 180 – 200 тыс. тонн РШ и 130 – 150 тыс. тонн ШП (по данным на 2023 г.). Валовый сбор гречихи в Ставропольском и Краснодарском краях составляет около 500 тыс. и 1,1 млн тонн соответственно. Количество неиспользуемой РШ, ШП и ГШ превышает количество утилизируемой в 40 раз. С каждым годом возрастает потребность фармакологических и косметологических предприятий в лавандовом эфирном масле. Поля лаванды в Краснодарском крае и на Ставрополье занимают площадь около 120 га, что соответствует 850 тонн культуры. Стебли лаванды не являются целевым объектом производства в связи с низким содержанием в них эфирного масла. Объем отходов достигает около 30 тонн. Площадь посева риса,

подсолнечника, гречихи и лаванды в Краснодарском и Ставропольском краях с каждым годом увеличивается.

Углеродные сорбенты (УС) – одни из наиболее изученных, эффективных и широко применяемых материалов для извлечения и концентрирования различных химических соединений. Получение новых сорбентов из доступных природных источников, способных эффективно извлекать целевые вещества, является одной из актуальных и важных задач мониторинга объектов окружающей среды при определении в них токсикантов на уровне микро- и ультрамикроколичеств. Преимущества УС из растительного сырья состоят в доступности, низкой стоимости и высокой сорбционной емкости.

Одним из направлений концентрирования является применение магнитных сорбентов, внутри которых есть ядро (или ядра) из железа, Fe_2O_3 или Fe_3O_4 . Магнитные сорбенты сочетают химические и магнитные свойства в одном материале, что позволяет легко отделять жидкую фазу с помощью внешнего магнитного поля, упрощая процесс по сравнению с фильтрацией, мембранным разделением или центрифугированием. Применение магнитных сорбентов возможно в статических условиях и в режиме динамической on-line сорбции.

Степень разработанности темы исследования. Углеродные сорбенты с наночастицами магнетита, полученные из различного природного сырья, эффективны для концентрирования и извлечения различных аналитов. Известны исследования в этом направлении с применением графитизированных углей в статических и динамических условиях (работы Статкуса М.А. и Цизина Г.И.). Использование магнитных сорбентов в режимах динамической on-line сорбции ограничено из-за низкой намагниченности насыщения и практически не отражено в результатах научных исследований в области аналитической химии.

Цель работы. Разработка новых подходов и способов извлечения и концентрирования феноксиуксусных кислот и их метаболитов из водных сред и почвы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– синтез и исследование свойств магнитных сорбентов на основе активных углей из растительного сырья, обеспечивающих эффективное концентрирование аналитов;

– изучение закономерностей сорбции ФКК и их метаболитов в зависимости от условий синтеза, способа концентрирования и природы сорбатов; выбор наиболее эффективного сорбента для концентрирования в статическом режиме;

– разработка экспресс-способа концентрирования с применением шипучих таблеток;

– разработка способов сорбционного концентрирования в динамических условиях с применением автоматизированной on-line системы;

– разработка способов определения ФКК и их метаболитов в водных средах и почвах, сочетающих сорбционное концентрирование и анализ концентратов методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии.

Научная новизна работы. Разработан способ синтеза магнитных сорбентов из рисовой и гречишной шелухи, шелухи подсолнечника и стеблей лаванды. Установлены закономерности сорбции феноксикарбоновых кислот и их производных из водных сред магнитными сорбентами на основе растительного сырья. Проведено систематическое исследование условий выбора сорбента, способа концентрирования и определения объектов исследования в концентрате после извлечения из водных сред и почвы.

Обоснован состав шипучих таблеток, обеспечивающих в статических условиях практически полное извлечение и высокие коэффициенты концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных сред.

Впервые предложены способ формирования неподвижного слоя магнитного сорбента в стеклянной колонке с помощью конусовидных неодимовых магнитов и автоматизированная установка динамического концентрирования аналитов из водных сред.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности сорбции феноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных сред магнитными сорбентами на основе растительного сырья. На основании

ИК-Фурье спектроскопии, параметров изотерм сорбции и значений дзета-потенциала интерпретированы механизмы сорбции аналитов магнитными угольными сорбентами. Проведено систематическое исследование условий выбора сорбента, способов концентрирования и определения объектов исследования в концентратах после извлечения из водных сред и почв. Разработаны новые способы синтеза сорбентов из растительного сырья – рисовой и гречишной шелухи, шелухи подсолнечника и стеблей лаванды с наночастицами магнетита и выбраны условия сорбции, обеспечивающие высокую кратность концентрирования. Полученные сорбенты обладают высокой эффективностью по отношению к феноксиуксусным кислотам и хлорфенолам.

Предложен способ концентрирования ФКК и их метаболитов с применением шипучих таблеток на основе магнитного угля, упрощающий процедуру концентрирования и позволяющий использовать в полевых условиях.

Разработан новый способ сорбционного концентрирования для извлечения ФКК и их метаболитов из водных сред и почвы магнитным угольным сорбентом в автоматизированной динамической установке, позволяющий определять аналиты в концентратах на уровне микро- и ультрамикроколичеств. Способ применим для мониторинга ФКК и метаболитов в различных типах почв.

Методология и методы исследования. Методами просвечивающей и сканирующей микроскопии исследована структура синтезированных сорбентов, установлены размеры и формы частиц. Удельная площадь поверхности сорбентов и размер пор изучены методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота и методом БЭТ. Функциональные группы на поверхности идентифицировали с применением ИК-Фурье спектроскопии. Элементный состав сорбентов устанавливали с помощью CHNS-анализаторов и рентгенодифракционного анализа.

Для выбора условий сорбционного концентрирования объектов исследования изучено влияние на степень извлечения массы сорбента, pH раствора, продолжительности сорбции и десорбции. При установлении механизмов сорбции также оценивали заряд поверхности сорбента (дзета-потенциал). Для сорбции в

динамических условиях разработана оригинальная автоматизированная установка. Обоснован состав шипучих таблеток, обеспечивающих необходимое время перемешивания раствора (за счет выделения CO_2) и pH до и после сорбционного концентрирования. Определение равновесных концентраций аналитов проводили методами капиллярного электрофореза. Феноксисукусные кислоты и их метаболиты в концентратах из модельных и реальных объектов определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Положения, выносимые на защиту:

1. Условия синтеза, установленные на основании комплексного исследования физико-химических характеристик магнитных сорбентов, полученные из природного растительного сырья, обеспечивающие высокие значения намагниченности насыщения и удельную площадь поверхности. Условия сорбционного концентрирования ФКК и их метаболитов (масса сорбента, продолжительность сорбции и десорбции, интервал pH), позволяющие достичь максимального извлечения аналитов.

2. Экспрессный способ концентрирования с применением композиции, в процессе растворения которой активно выделяется CO_2 , позволяющий исключить механическое перемешивание в процессе сорбции.

3. Автоматизированная система для *online* концентрирования в динамических условиях, позволяющая регулировать степени заполнения концентрирующих патронов сорбентом, проведение процессов сорбции, десорбции и регенерации.

4. Предложенные способы подготовки к анализу реальных и модельных проб почв и природных вод и порядок проведения анализа концентратов ФКК и их метаболитов нивелирующие матричные эффекты.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность полученных результатов обеспечена выполнением экспериментальных исследований на высоком техническом уровне с применением современного аналитического поверенного и сертифицированного оборудования. Обработку результатов экспериментов производили с использованием методов математической

статистики. Полученные результаты характеризуются высокой прецизионностью и согласуются с известными работами в области исследований. Правильность полученных результатов по определению ФКК и их метаболитов в почве подтверждена анализом стандартных образцов, сопоставлением результатов с результатами, полученными независимым методом анализа или с применением метода «введено-найдено».

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на следующих научных мероприятиях: VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2021), XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 2022), VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы», посвященной памяти д.х.н. В.В. Лукова (Ростов-на-Дону, 2022), Региональной научно-практической конференции «Актуальные проблемы модернизации ресурсной базы производств территории опережающего социально-экономического развития «Невинномысск»» (Невинномысск, 2022), IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022), Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022» (Воронеж, 2022), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023), IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2023), Всероссийской конференции и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях» (Севастополь, 2023).

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК-2021». Договор о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ и оценку перспектив коммерческого использования

результатов в рамках реализации инновационного проекта №17218ГУ/2021 (код 0071978) от 22.12.2021 г.).

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, опубликованы в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Scopus и (или) Web of Science, перечень ВАК К1. Результаты работы доложены на конференциях различного уровня и опубликованы в 12 тезисах докладов. Получено 2 патента РФ на изобретения.

Личный вклад автора. Автором проведен сбор и анализ литературных данных по теме работы, синтезированы сорбенты на основе растительного сырья, выполнены исследования по сорбционному концентрированию фенокси-карбоновых кислот и хлорфенолов в статическом и динамическом режимах из модельных растворов и реальных образцов вод и почв. Методы определения ФКК и их метаболитов в концентратах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии разработаны с участием научного руководителя и соавторов публикаций. В обсуждении полученных результатов и подготовка их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы и приложений. Результаты изложены на 156 страницах машинописного текста, включающего 29 таблиц, 46 рисунков, список литературы из 153 наименований и 4 приложения.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Общая характеристика объектов исследования

В настоящее время в сельском хозяйстве широко используются гербициды на основе феноксикарбоновых кислот (ФКК) и их производных [1]:

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д);

2,4-дихлорфеноксимасляная (2,4-ДМ);

2,4-дихлорфеноксипропионовая (2,4-ДП);

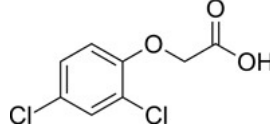
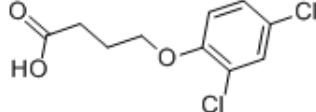
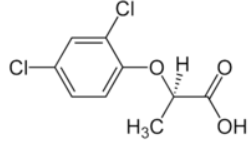
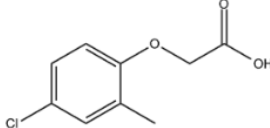
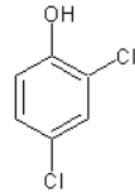
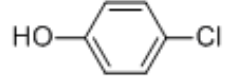
2-метил-4-хлорфеноксиуксусная (МЦПА).

Наличие атомов галогенов в молекулах хлорфеноксиуксусных кислот повышает гербицидную активность. Благодаря присутствию в ФКК атомов хлора в бензольном кольце увеличивается активность гербицидов [2].

Физико-химические свойства и структурные формулы часто применяемых гербицидов и величины контролируемых концентраций в воде приведены в Табл. 1.1. ФКК токсичны. Наряду с остаточными количествами гербицидов в различных объектах важно определять продукты их деградации, многие из которых способны оказывать негативное воздействие на окружающую среду. Продуктами деградации ФКК являются 4-хлорфенол (4-ХФ) и 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) [3].

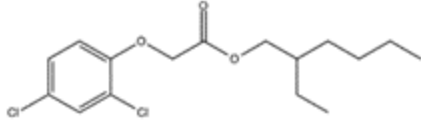
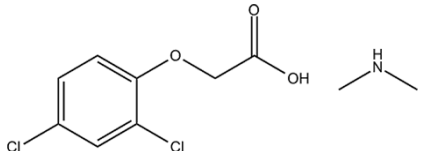
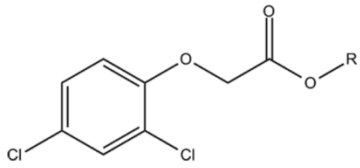
Формы препаратов на основе дихлорфеноксикарбоновых кислот, используемых в качестве гербицидов, их структурные формулы и физико-химические свойства приведены в Табл. 1.2 [4].

Таблица 1.1 – Физико-химические свойства и структурные формулы феноксикарбоновых кислот и их метаболитов

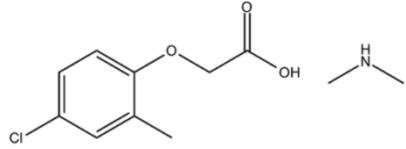
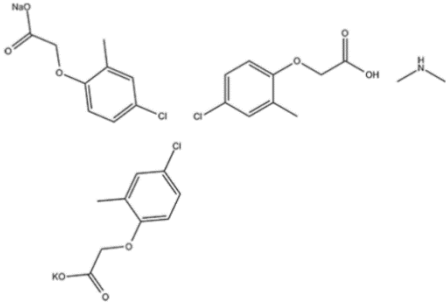
№	Вещество	Структурная формула	Мол. масса, г/моль	T _{пл} , °C [3]	pK _a [3]	Растворимость в воде при 20 °C, г/л [3]	ПДК в воде, мг/л [3]	Класс опасности [6]
1	2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота		221,04	140	2,64	0,540	0,03*	2
2	2,4-дихлорфеноксимаслянная кислота		249,09	117-119	4,8	0,053	0,01*	2
3	2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота		235,1	117-119	3,0	0,35	0,50* 0,62**	3
4	2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота		200,5	118-120	3,07	1,5	0,02**	2
5	2,4-дихлорфенол		163,01	43-45	7,9	4,5	0,002**	4
6	4-хлорфенол		128,56	40-50	9,2	2,71	0,001**	4

* в питьевой воде; ** в природной воде.

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства препаратов на основе дихлорфеноксикарбоновых кислот

№ п/п	Форма ФКК	Структурная формула	Мол. масса, г/моль	T _{пл} , °С	Растворимость в воде, мг/дм ³	Класс опасности	Применение
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2,4-Д (2-этилгексилвый эфир)		333,3	-37	0,086 (при 25 °С)	2	Подавляет однолетние и ряд многолетних двудольных сорняков в посевах кукурузы, пшеницы яровой, пшеницы озимой, проса, ржи, сорго, ярового ячменя.
2	2,4-Д (диметилламинная соль)		266,1	85-87	42·10 ⁵ (при 20 °С)	2	Участки, идущие в будущем году под посев яровой зерновой культуры, обрабатываются гербицидом в послеуборочный период.
3	2,4-Д (малолетучие эфиры C7-C9)		–	–	–	2	Гербицид избирательного действия, применяющийся в борьбе с двудольными сорняками в посевах кукурузы, многолетних злаковых трав, зерновых культур.
4	2,4-Д (смесь аминных солей)	Смесь производных арилоксиалкилкарбоновых кислот (производных хлорфеноксисуксусной кислоты)	–	85–87	42·10 ⁵ (при 20 °С)	2-3	Гербицид избирательного действия, применяющийся в период всходов сорной растительности и для обработки зерновых культур в фазе кущения.

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	5	6	7	8
Феноксикарбоксилаты на основе МЦПА							
5	МЦПА (диметил-аминная соль)		245,7	—	—	2	Гербицид, применяющийся для борьбы с однолетними двудольными сорными растениями в фазе кущения. Используют для опрыскивания посевов пшеницы, ржи, ячменя и овса.
6	МЦПА (диметил-аминная+калиевая+натриевая соли)		—	—	—	2	Селективный гербицид системного действия. Используют в сельском хозяйстве против двудольных сорняков в посевах зерновых колосовых, гороха, картофеля, льна и других культур.

2,4-Д – хлороорганическое соединение, которое используют как гербицид в сельском хозяйстве. Является синтетическим ауксином. Применение 2,4-Д в небольших концентрациях способствует ускорению роста растений. При внесении 2,4-Д в больших количествах резко подавляются процессы роста и развития у многих двудольных широколистных сорных растений в посевах зерновых культур. Применяется также в виде эфиров и солей. 2,4-Д – кристаллы белого цвета, без запаха, плохо растворимы в воде [5].

4-(2,4-Дихлорфенокси)-масляная кислота – селективный системный ауксиновый гербицид; аналог 2,4-Д. Применяется для борьбы со многими однолетними и многолетними широколиственными двудольными сорняками [6]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 2,4-ДМ в воде водоемов санитарно-бытового пользования 0,01 мг/л. По другим показателям препарат близок к 2,4-Д. Остаточное содержание в продуктах питания не допускается.

2-(2,4-Дихлорфенокси)-пропионовая кислота – бесцветное кристаллическое вещество без запаха. В сельском хозяйстве используют относительно редко. Основная область применения – борьба с широколиственными сорняками на чистых и смешанных с зерновыми посевами люцерны [7].

2-Метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота – кристаллическое вещество белого цвета, без запаха, но иногда возможен запах хлоркрезола, так как около 0,3 % этого вещества содержится в техническом продукте. МЦПА – системный гербицид, применяемый в посевах зерновых культур. Препарат весьма эффективен при борьбе с сорными растениями. В небольших концентрациях контролирует рост растений и используется в качестве действующего вещества в препаратах многих гербицидов. Действующее вещество плохо растворяется в воде, хорошо в бензоле, спирте, эфире и других органических растворителях. Период полураспада в почве препаратов на основе МЦПА 14 суток. МЦПА малотоксична для животных, птиц и пчел (третий класс опасности), умеренно опасен для человека (второй класс опасности), может иметь выраженное кожно-резорбтивное действие [4].

2,4-Дихлорфенол и 4-хлорфенол – промежуточные продукты в синтезе фунгицидов и гербицидов. Это бесцветные кристаллы с характерным запахом практически не растворимы в воде, но растворимы в щелочах [8].

Наиболее широко среди ФФК применяется 2,4-Д. Практически полное уничтожение различных видов двудольных сорных растений можно достичь при внесении 0,4-2,0 кг/га. Гербициды на основе 2,4-Д хорошо растворимы в воде (600 мг/л при 25 °С), поэтому после применения легко переносятся в подземные воды и далее в водоемы [9]. Помимо кислотной формы, на мировом рынке представлены три рецептуры гербицида на основе 2,4-Д: неорганические, аминные и сложные эфиры солей (табл.1.2). Гербициды и их метаболиты в стоках с полей могут содержать от 500 до 600 мг/л фенола, от 600 до 800 мг/л 2,4-Д и от 800 до 1200 мг/л 2,4-ДХФ [10]. Сорными растениями поглощается небольшая часть применяемого гербицида. Значительная часть адсорбируется на почвенных коллоидах. Остаточные количества транспортируются в разные части окружающей среды (Рис. 1.1) [11]. Гербициды на основе 2,4-Д могут подвергаться процессам разложения и превращаться в другие продукты или метаболиты с различными химическими и физическими свойствами. Основным метаболитом - 2,4-ДХФ, в меньших количествах обычно образуется 4-ХФ. Оба метаболита более токсичны, чем их исходные гербициды. Так, 2,4-ДХФ образуется при распаде боковой цепи и последующем гидроксировании кольцевой части. Оба метаболита являются относительно консервативными соединениями, их деградация протекает с низкой скоростью в природных средах.

На процесс деградации 2,4-Д оказывают влияние различные внешние факторы среды. Разложение гербицида происходит в результате химических реакций, которым способствуют абиотические или биотические факторы окружающей среды: деградация под действием УФ-излучения, химический гидролиз, биологическое разложение и другие (Рис. 1.2) [9].

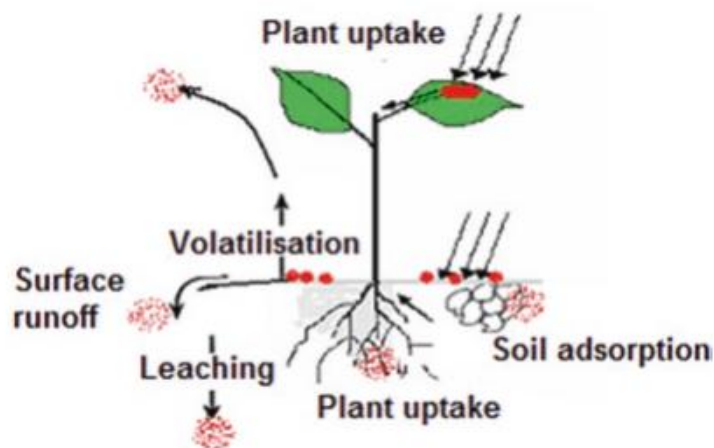


Рисунок 1.1. Распределение гербицидов в окружающей среде [11]

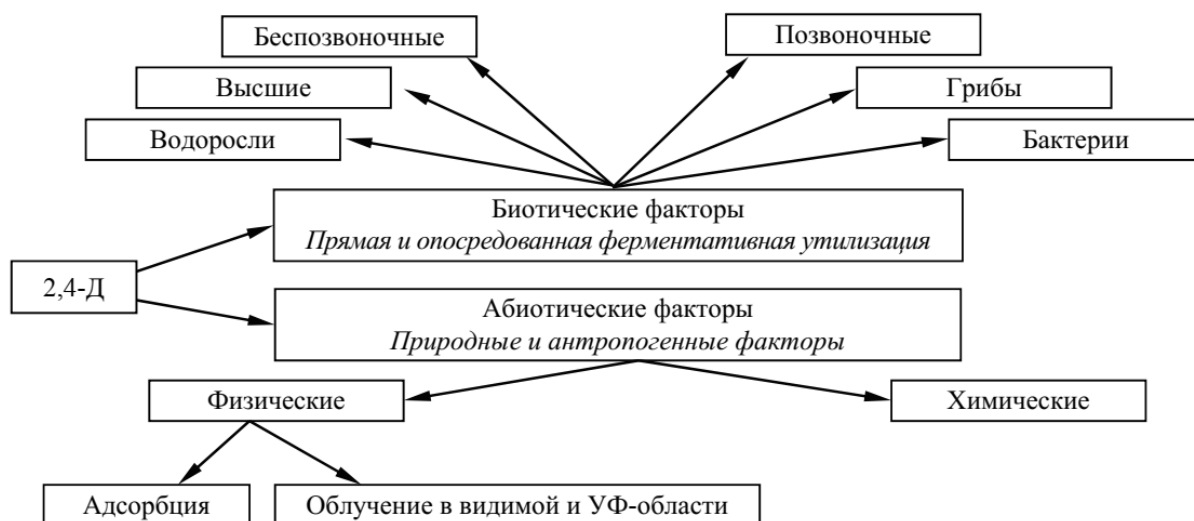


Рисунок 1.2. Факторы, способствующие процессу деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

Химическое разложение. 2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота трудно подвергается химической деградации. В щелочной среде эфиры 2,4-Д легко гидролизуются до спиртов и кислоты. Помимо этого, соли 2,4-Д способны диссоциировать с образованием кислоты и остатков соли [9].

Фоторазложение. 2,4-Д поглощает УФ составляющую солнечного света и подвергается прямому фотолизу с периодом полураспада 23,6 мин [12]. Основными фотопродуктами, образующимися при облучении 2,4-Д поверхности почвы, являются 2,4-дихлорфеноксиацетилхлорид и 2,4-дихлорфенол [11].

Микробная деградация. Микробная деградация 2,4-Д в почвах существенно зависит от рН среды. При $\text{pH} > 7$ 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота быстро преобразуется в анионную форму, которая более восприимчива к фотодegradации и микробному метаболизму. При $\text{pH} < 4$ микробная деградация ингибируется и 2,4-Д сохраняет молекулярную форму, таким образом становясь устойчивей к деградации [12].

Адсорбция. Главными факторами, способствующими адсорбции 2,4-Д являются органические вещества, содержащиеся в почве и рН среды. С увеличением количества органического вещества и уменьшением рН адсорбция возрастает.

Деградация в растениях. 2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота способна к преобразованию в растениях в нетоксичные производные, что является одним из преимуществ при ее использовании в сельском хозяйстве. В результате декарбоксилирования 2,4-Д образуется CO_2 и дихлорфенол, который далее разрушается в результате деградации бензольного кольца [9].

Таким образом, широкое применение гербицидов с образованием токсичных метаболитов в окружающей среде требует постоянного мониторинга остаточных количеств препарата и их метаболитов почв и природных вод. С учетом низких значений нормативов ПДК в природных объектах требуется проведение процедуры предварительного концентрирования.

1.2. Методы извлечения и концентрирования дихлорфеноксикарбоновых кислот

1.2.1. Извлечение и концентрирование феноксикарбоновых кислот активными углями

Сорбционные углеродные материалы весьма разнообразны и включают активные угли, биоугли, материалы на основе графена, многослойных углеродных нанотрубок и другие материалы на основе углерода (графеноподобный нитрид углерода, оксид графена, хитозан, нитрид углерода).

Активный уголь (АУ) является наиболее эффективным и широко используемым сорбционным материалом для извлечения и концентрирования органических веществ из водных сред благодаря высокоразвитым поверхностным свойствам (пористость, площадь поверхности и ее химический состав). Типичная частица АУ в порошковой или гранулированной форме имеет пористую структуру, состоящую из сети взаимосвязанных макропор, мезопор и микропор, которые обеспечивают хорошую способность адсорбировать органические молекулы [13].

Изучена сорбция фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола гранулированным активным углем (GAC) фирмы Merck [14]. Порядок сорбции 2,4-ДХФ > 4-ХФ > 2-ХФ > фенол подтвердил, что чем выше молекулярная масса и количество атомов галогена в молекуле, тем большее количество соединения сорбируется АУ. Более низкая электронная плотность в ароматических кольцах 4-ХФ по сравнению с 2-ХФ увеличивает сродство АУ к этому соединению.

Промышленный активный уголь R3-ех (Norit, Нидерланды) деминерализовали концентрированными HF и HCl, нагревали в атмосфере аргона при 1500 и 1800 °C и применяли для сорбции фенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола из водных растворов. Установлено, что при термической обработке и возрастанием температуры нагрева уменьшается удельная поверхность и объем микропор [15].

Изучена сорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты порошкообразным АУ (Japan) при 283 – 313 К [2], гранулированным АУ Filtersorb 300 (GAC F300) (Calgon Carbon Asia, Singapore) [13] и гранулированным АУ (Wasserchemie, Germany) [16], а также АУ в присутствии микроорганизмов [17]. Эффективность сорбции 2,4-Д снижается при наличии биологического загрязнения. Для исключения появления микроорганизмов в углях проводят предварительную обработку, для этого предпочтительны различные типы мембранного разделения. Максимальная сорбционная емкость (мг/г) АУ составила 5,9, 76,8, 124,0, 173,1 и 177,6 в присутствии *Acidovorax avenae subspavenae* LMG 17238, *Gracilaria verrucosa*, группа изолированных в аквариуме микроорганизмов, *Spirulina platensis* и при отсутствии микроорганизмов соответственно [17].

Оценена эффективность извлечения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, 4-хлорфеноксиуксусной кислоты и 2-хлорфеноксиуксусной кислоты активным углем Filtrasorb 300 (Chemviron Carbon, Feluy, Belgium). Установлено существенное влияние структуры и физико-химических свойств сорбатов на сорбционное равновесие и меньшее влияние на кинетику сорбции [1].

Изучена сорбция 2,4-Д и МЦПА из их индивидуальных водных растворов и бинарных смесей, содержащих 25/75, 50/50 или 75/25 2,4-Д и МЦПА, гранулированным АУ Filtrasorb 400 (Chemviron Carbon, Feluy, Belgium) [18]. Сорбция описана изотермами Фрейндлиха. Установлено, что МЦПА сорбируется эффективнее 2,4-Д.

Изучена сорбция феноксиуксусной кислоты и 2,4-Д в воде активными углями на основе углеродного синтетического материала «Сибунит» (Институт переработки углеводородов, Сибирский филиал РАН) [19]. Поверхность сорбента образована частицами неправильной формы размером 20-200 нм, вероятно, что поверхностные каналы, образовавшиеся при соединении этих частиц, ответственны за мезо- и макропористость материала.

Кинетика сорбции 2,4-Д из водной среды исследована на микросферических нанопористых углеродных материалах (МНПКМ-1 и МНПКМ-2). В качестве сырья использовали технический углерод (ТУ) марки П-145. Для получения сорбентов ТУ обрабатывали пропан-бутановой смесью при 850-900 °С. Карбонизированные образцы обрабатывали водяным паром при 850-900 °С, при варьировании времени активации в среде водяного пара. Образец МНПКМ-2 выдерживали еще в течение 1,5 ч (850 °С) после основного времени активации (МНПКМ-1). Увеличение времени активации водяным паром приводит к изменению объема пор в сторону уменьшения мезопор размером более 10 нм на 70 % и увеличения объема мезопор размером менее 10 нм на 30-50 % (при сохранении значения удельной поверхности). Благодаря дополнительному времени паровой активации сорбента наблюдается увеличение сорбционной емкости образца МНПКМ-2 по отношению к 2,4-Д [20].

Для получения более развитой поверхности и увеличения числа функциональных групп сорбенты активируют физическими или химическими метода-

ми [21]. В физической активации участвуют две стадии: карбонизация в инертной атмосфере при температуре ниже 700 °С и затем активация в присутствии пара, диоксида углерода и/или воздуха при 800-1000 °С. В отличие от физической активации, химическая активация проводится в одну стадию при 400-800 °С в присутствии дегидратирующих агентов ($ZnCl_2$, H_3PO_4 и KOH). Преимущества химической активации – низкая стоимость энергии из-за более низкой температуры процесса и высоком выходе продукта [22].

Новый композит синтезирован путем соосаждения на АУ магнетита (Fe_3O_4). После синтеза композита удельная поверхность активного угля из-за высокой доли магнетита снизилась на 67,6 %. Сорбент применен для магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) 2,4-дихлорфенола из воды [23].

Определение условий, оценку кинетики и механизма сорбции 2,4-Д из воды проводили на активном угле (размер частиц 1,5 мм), модифицированном 0,1 М HCl . Сорбция увеличивалась при снижении исходной концентрации 2,4-Д и увеличении дозы сорбента. Степень извлечения при pH 3 и времени контакта 60 мин более 68 % [24].

Композит с иммобилизованным коммерческим АУ (Norit @ type Norit W35, CAS No. 7440-44-0 на основе торфа, площадь поверхности по БЭТ: 712 m^2/g , диаметр пор 4,01 нм, объем пор 0,73 m^2/g , насыпная плотность: 250-550 kg/m^3 , Sigma-Aldrich, Germany) приготовлен с использованием поливинилового спирта (Fluka (UK) для извлечения 2,4-Д из воды. Пероксодисульфат аммония и диоксид кремния использованы в качестве катализатора и функционализированного наполнителя. Полученный композит имеет площадь поверхности по БЭТ 202 m^2/g , объем микропор 20,8 cm^2/g , средний размер пор 4,4 нм и может повторно применяться до 4 раз. Максимальная сорбционная емкость составила 55,9 мг/г [25].

Сравнение активности сорбентов на основе АУ приведено в Табл. 1.3.

Таблица 1.3 – Эффективность сорбции 2,4-Д и феноксикарбоновых кислот активными углями

Сорбаты	Сорбенты	a_p^{\max} , мг/г	R, %	Метод определения сорбата	Литература	
1	2	3	4	5	6	
Сорбция немодифицированными АУ						
Фенол	Гранулированный активный уголь (Merck) и CO ₂ в качестве регенератора	1.579 моль·кг ⁻¹	–	Спектрофотометрия	[14]	
2-ХФ		1.960 моль·кг ⁻¹	–			
4-ХФ		2.621 моль·кг ⁻¹	–			
2,4-ДХФ		2.067 моль·кг ⁻¹	–			
Фенол	Немодифицированный активный уголь (Norit, Нидерланды)	226,6	–		[15]	
4-ХФ		382,6	–			
2,4-ДХФ		628,5	–			
Фенол	АУ R3-ех, деминерализованный HF, HCl и нагретый до 1500 °С // 1800 °С	154,0//62,9	–		[15]	
4-ХФ		260,1//143,2	–			
2,4-ДХФ		474,3//357,0	–			
2,4-Д	Коммерческий порошкообразный АУ (Japan) при: 283 К	178,571	–	ВЭЖХ	[2]	
		293 К	175,439			–
		303 К	175,439			–
		313 К	163,934			–
	Коммерческий гранулированный АУ Filtersorb 300 (GAC F300) (Calgon Carbon Asia, Singapore)	181.82	–	Спектрофотометрия	[13]	
2-СРА*	АУ Filtrasorb 300 (Chemviron Carbon, Feluy, Belgium)	2.25	–	[1]		
4-СРА**		3.34	–			
2,4-Д		3.69	–			
2,4-Д//МЦПА	Гранулированный АУ Filtrasorb 400 (Chemviron Carbon, Feluy, Belgium). Соотношение исходных молярных концентраций компонентов в растворе:	100 % 2,4-Д // 0 % МЦПА	2,235//–	ВЭЖХ	[18]	
		75 % 2,4-Д // 25 % МЦПА	1,393//0,973			–
		50 % 2,4-Д // 50 % МЦПА	1,266//1,492			–
		25 % 2,4-Д // 75 % МЦПА	1,190//1,701			–
		0 % 2,4-Д // 100 % МЦПА	–//3,521			–
2,4-Д	Углеродный синтетический материал «Сибунит» (Институт переработки углеводородов, Сибирский филиал РАН)	194	–	Спектрофотометрия	[19]	
Феноксиуксусная кислота		121	–			

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
2,4-Д	Технический углевод марки П-145, обработанный пропан-бутановой смесью Образец МНПКМ-1 - активации в среде водяного пара (850-900 °С)	225	–	Спектрофотометрия	[20]
	Образец МНПКМ-2 – активации в среде водяного пара (H ₂ O, 850-900 °С) с дополнительным временем активации 1,5 ч (850 °С)	268,7	–		
2,4-Д	Гранулированный АУ (Wasserchemie, Germany)	445	–		[16]
2,4-Д	Гранулированный АУ в присутствии биологических загрязнителей: отсутствие микроорганизмов	192,40	–		[17]
	<i>Spirulina platensis</i>	219,30	–		
	Изолированный консорциум микроорганизмов в аквариуме	148,20	–		
	Красная макроводоросль <i>G. verrucosa</i>	101,40	–		
	Штамп бактерий <i>Acidovorax avenae</i> subsp. <i>Avenae</i> LMG 17238	558,10	–		
Сорбция модифицированными активными углями					
2,4-ДХФ	АУ (Synth), модифицированный Fe ₃ O ₄	100,04	55	ВЭЖХ	[23]
2,4-Д	Гранулированный АУ, модифицированный HCl	0,644	51,3 3-68	ВЭЖХ	[24]
	Композит коммерческий АУ (Norit @ type Norit W35, CAS №. 7440-44-0 на основе торфа) - поливиниловый спирт (AC-PVA)	55,9	94,1 - 95,5	ВЭЖХ	[25]

*2-хлорфеноксиуксусная кислота; **- 4-хлорфеноксиуксусная кислота.

1.2.2. Извлечение и концентрирование феноксикарбоновых кислот биоуглями и материалами на их основе

Разработка недорогого и экологически безопасного сорбента является сложной задачей [25]. Коммерчески доступные активные угли дороги, при этом, чем выше их качество, тем выше стоимость. Получение АУ, в частности

из сельскохозяйственного сырья для замены существующих АУ, остается актуальным и в настоящее время [22]. Биоугли обычно получают из природных материалов, например, скорлупы кокосового ореха, древесины и других [26].

Для извлечения 2,4-дихлорфенола из водного раствора применяют АУ, полученный из плодовой грозди масличной пальмы и химически активированный фосфорной кислотой [22], карбонизированный АУ из жмыха сахарного тростника [27] и бамбуковой оболочки (*Dendrocalamus hamiltonii*) [28], активированный 1 М КОН, АУ из жмыха плодов масличной пальмы [29], модифицированный с использованием водного раствора аммиака. При модификации АУ аммиаком при 30 °С его сорбционная способность увеличивается на почти на 23 %, что обусловлено возрастанием числа основных поверхностных функциональных групп.

Получен композит на основе полипиррола и жмыха сахарного тростника для извлечения 2,4-Д из водного раствора в проточном режиме в зависимости от высоты слоя (2, 3 и 4 см), скорости потока (1,8, 3,6 и 5,4 мин/л) и концентрации 2,4-Д (0,005, 0,006 и 0,007 %) [30].

Сорбция 2,4-Д из водного раствора на АУ, полученном из ствола [31] и листьев масличной пальмы [32], исследована в статическом и динамическом вариантах, соответственно. АУ активируют обработкой гидроксидом калия и газификацией диоксидом углерода [33]. Наилучшими условиями приготовления АУ из листьев масличной пальмы являются температура активации (750 °С) и время 2 ч. Аналогично активируют угли, полученные из кукурузных початков [34] и стеблей банана [35]. АУ из скорлупы семян тыквы [36] и биоотходов сои [37] активируют КОН и с помощью микроволн.

Наноактивированный уголь (DPC-AC) на основе отходов финиковой пальмы (DPC) синтезирован карбонизацией в присутствии КОН и газификации азотом. Для синтеза угля биомассу пропитывали 16 часов 1 М раствором КОН (массовое соотношение 1:1,5), сушили при 105 °С, карбонизировали и активировали 2 ч в трубчатой печи при 650 °С в потоке азота с расходом 10 мл/мин. Полученный сорбент DPC-AC промывали 1 М раствором HCl, а затем дистил-

лированной водой, до нейтральной среды. DPC-AC сушили 2 ч при 110 °С, измельчали и хранили в герметичных склянках. Схематическое представление обработки DPC и синтеза DPC-AC показано на Рис. 1.3 [38].

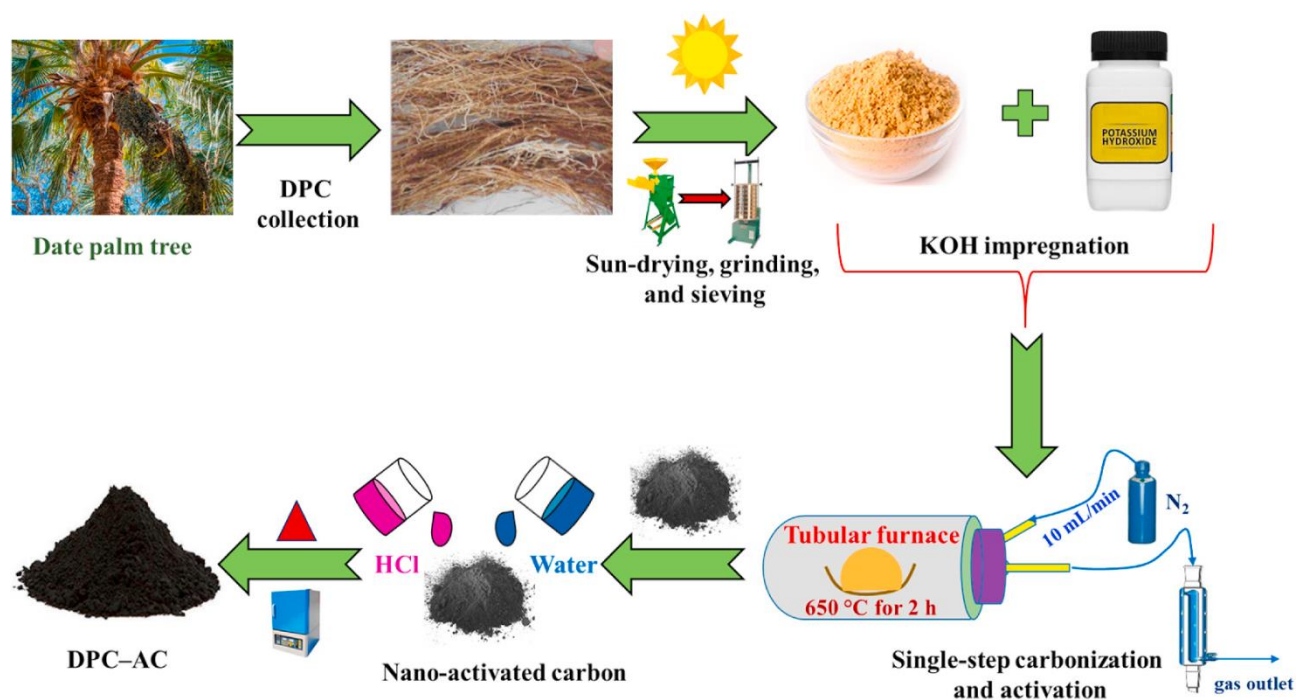


Рисунок 1.3. Схематическое изображение синтеза наносорбента DPC-AC

Общие результаты по данным равновесного, кинетического и термодинамического анализов и адсорбционного поведения 2,4-Д на поверхности DPC-AC, позволяют сделать вывод, что явления адсорбции связаны со сложными физико-химическими изменениями. На Рис. 1.4 представлен предполагаемый механизм, включающий электростатическое притяжение, π - π -взаимодействия, водородные связи и слабые силы Ван-дер-Ваальса в адсорбционной системе. При $\text{pH} < 5$ молекулы 2,4-Д существуют преимущественно в нейтральной форме, поверхностный заряд DPC-AC положительный. Это индуцировало электростатические взаимодействия между молекулами 2,4-Д и поверхностью DPC-AC. Отрицательно поляризованная C–O группа гербицида электростатически притягивалась к положительно заряженным активным центрам поверхности DPC-AC. Помимо явления электростатического притяжения, возникали π - π -взаимодействия между ароматическим углеродом адсорбата и графитовой поверхностью адсорбента, а также межмолекулярные водородные связи между

водородом 2,4-Д и функциональными центрами, богатыми кислородом. Эффективной адсорбции 2,4-Д на DPC-AC способствовали слабые Ван-дер-Ваальсовы силы между атомами углерода объемной и твердой фаз. Таким образом, различные поверхностные функциональные группы (такие как C–O, C=O, C–N и O–H) nanoактивированного угля играли значительную роль на стадии адсорбции.

В щелочной среде 2,4-Д депротонирована, поэтому поверхность DPC-AC отрицательно заряжена. В результате сильного отталкивания между адсорбатом и адсорбентом разрываются межфазные связи между 2,4-Д и DPC-AC, что приводит к десорбции гербицида [38].

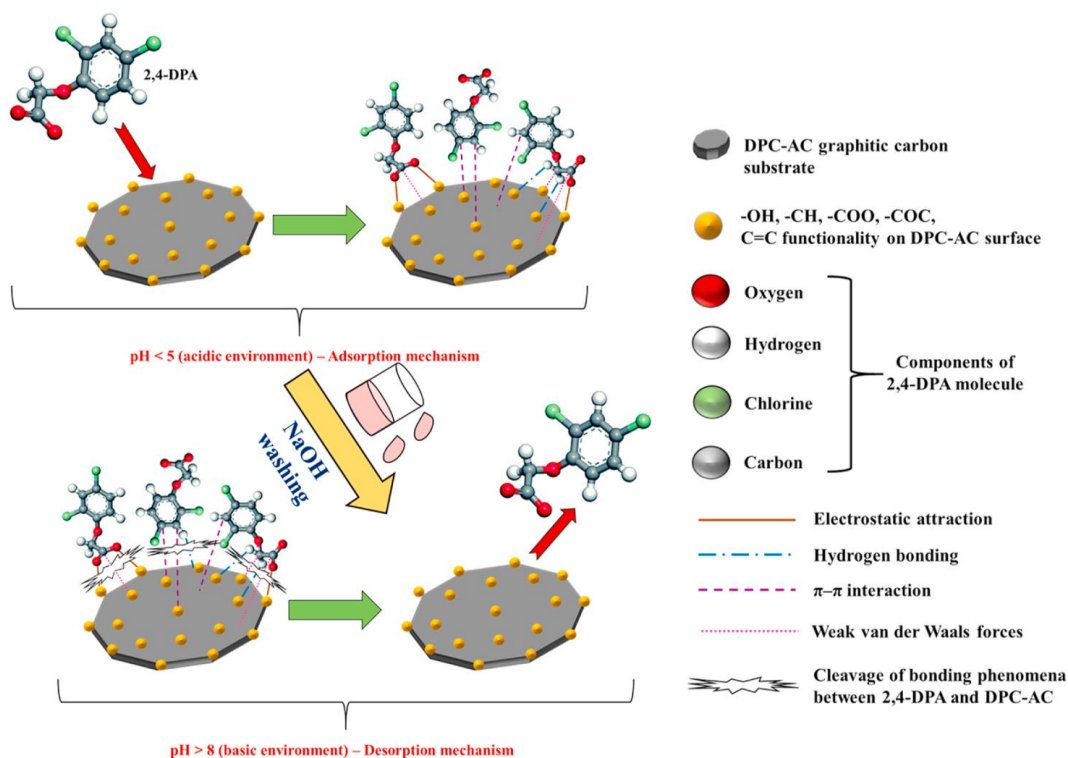


Рисунок 1.4. Механизм адсорбции/десорбции 2,4-Д на поверхность DPC-AC

Изучена сорбция ФКК активными углями на основе скорлупы кокосового ореха [39], биомассы кунжутных стеблей, активированные хлоридом цинка [40] и из зеленой скорлупы кокосового ореха без активации [41]. АУ получают также из кожуры (Langsat) [42], стеблей канолы [43]. Адсорбцию загрязняющих веществ можно разделить на три основные этапа массопереноса: массоперенос между фазой раствора и внешней поверхностью твердых частиц, внутренняя

диффузия через поры твердой фазы и химическая реакция на поверхности частиц (Рис. 1.5). Эти механизмы переноса массы обычно называются внешним переносом массы, внутренней диффузией и поверхностной реакцией соответственно [43].

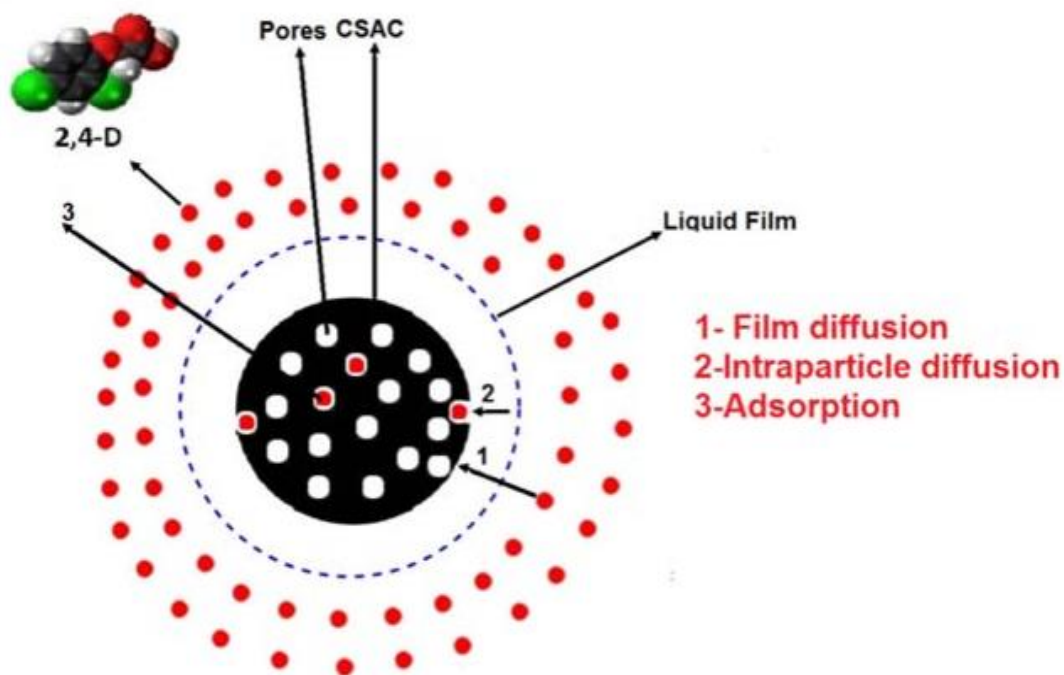


Рисунок 1.5. Основные этапы массообмена в адсорбционном процессе

Получен новый сорбент из жома сахарного тростника, модифицированный хлоридом цетилпиридиния [44] и магнитно-активный уголь/нанокомпозит Fe_2O_3 (AC/ Fe_2O_3 NC) изготовленный с использованием листьев яблони Цитеры (*Spondias dulcis*) [45]. Синтез магнитного нанокомпозита AC/ Fe_2O_3 представлен на Рис. 1.6. К дистиллированной воде добавляли измельченные листья *S. dulcis* и при нагревании до 90 °C в течение 30 минут, получали экстракт светлокоричневого цвета. Экстракта смешивали с 0,1 М раствором FeSO_4 и нагревали в термостате 1,5 ч при 90 °C при pH 11. Образование черной коллоидной взвеси свидетельствует об успешном синтезе наночастиц Fe_2O_3 . Сорбционная эффективность AC/ Fe_2O_3 NC 98,12 % получена при pH 2,05, начальной концентрации 32 ppm, времени контакта 100 мин, скорости перемешивания 130 об/мин, температуре 30 °C, дозировке 0,2 г/л.



Рисунок 1.6. Схема синтез магнитного нанокompозита AC/Fe₂O₃

АУ из скорлупы ядра пальмы получают микроволновым пиролизом в сочетании с паровой активацией (Рис. 1.7). Скорлупу ядер пальмы помещали в кварцевом реакторе в микроволновую печь для проведения пиролиза. Перед началом пиролиза использовался вакуумный насос для удаления воздуха внутри микроволновой печи. Включали микроволновую мощность на 30 мин при различной мощности микроволн (500, 600 и 700 Вт) для пиролиза сырья. Затем проводили паровую активацию в микроволновой печи с использованием пара в качестве активирующего агента со скоростью нагрева 10 °С/мин [46].

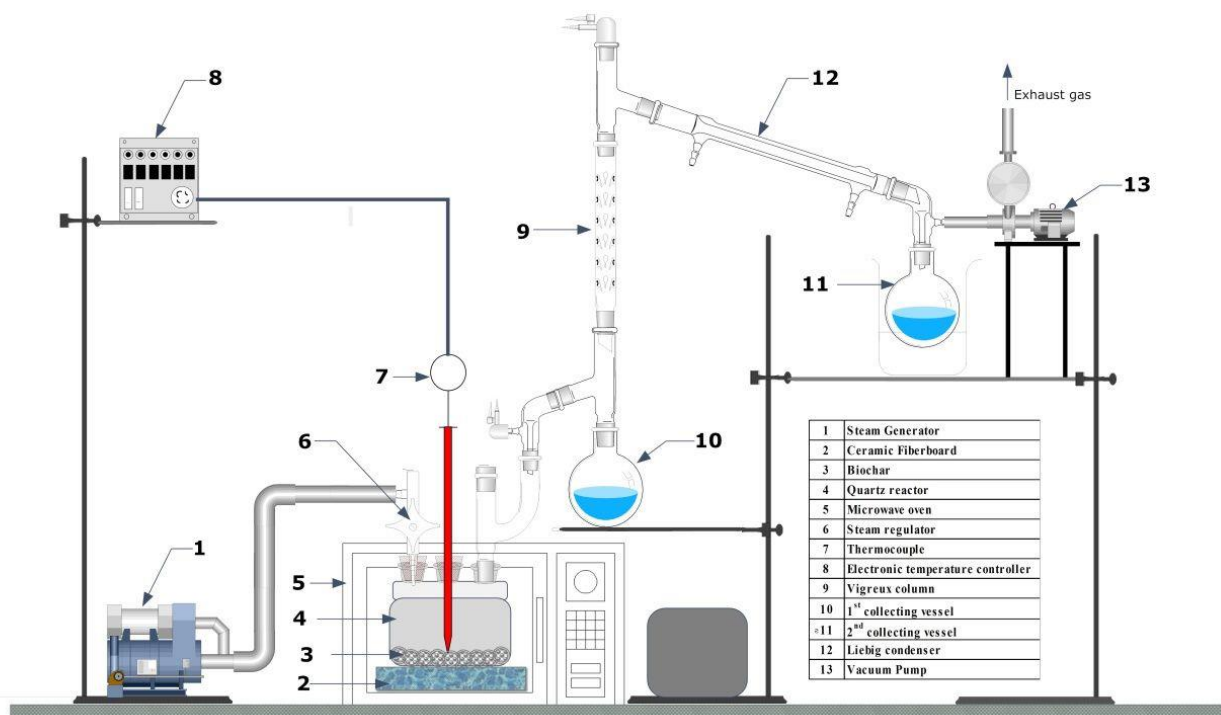


Рисунок 1.7. Схема системы микроволнового пиролиза и паровой активации

Более сложный синтез сорбента выполняют из кожуры граната и последующем введением его в сетку композиционного гидрогеля на основе поли(2-диметиламино)-этилметакрилата [47].

АУ на основе отходов переработки чечевицы синтезирован путем химической активации K_2CO_3 с помощью микроволн и затем преобразован в композит феррошпинели с внедрением наночастиц $CuFe_2O_4$ [48].

Изучена сорбция хлорфеноксиуксусной кислоты из воды АУ из кожуры апельсина, полученной методом одностадийного пиролиза (Рис. 1.8) [49]. Установлено, что сорбция возрастает с повышением температуры. Сорбционная емкость составила 515,46 мг/г.

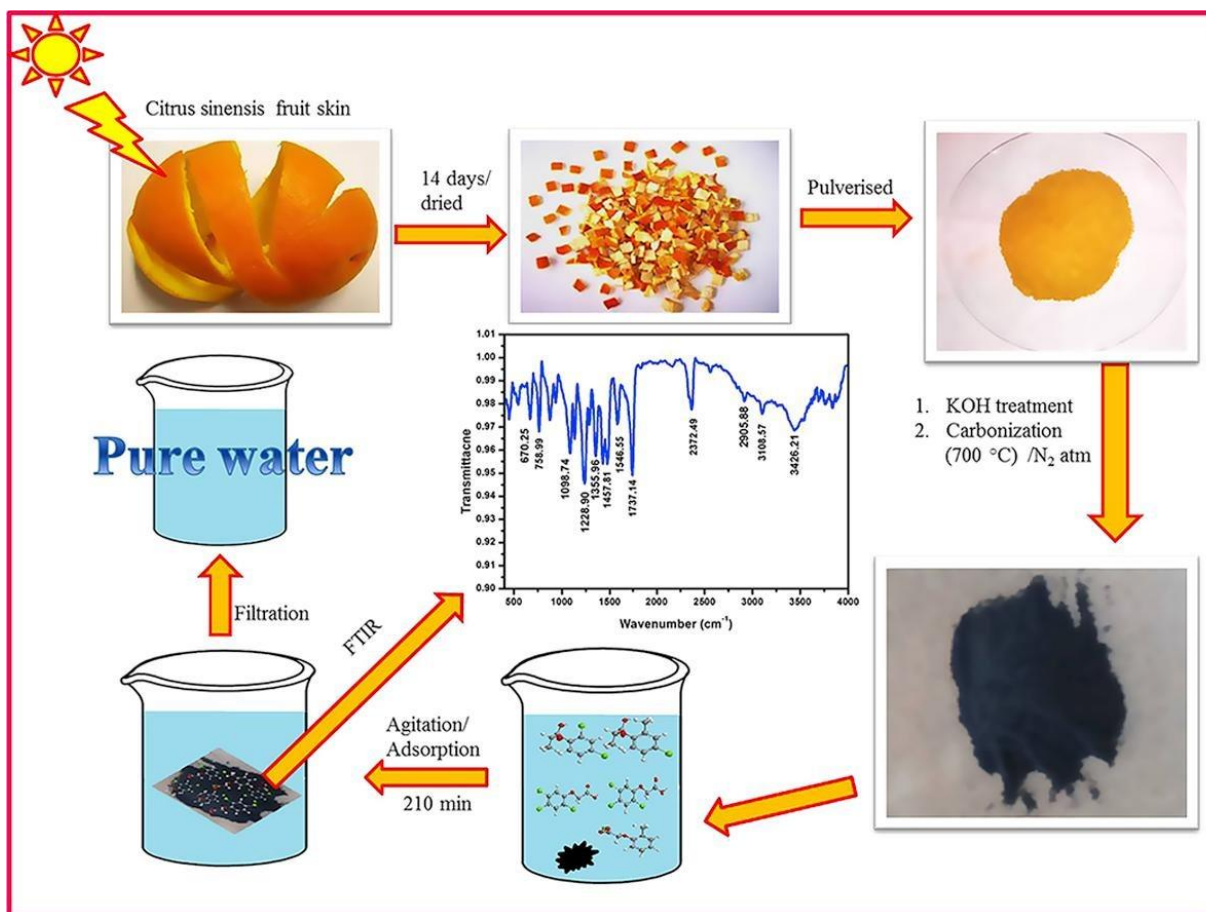


Рисунок 1.8. Схема синтеза сорбента, сорбции 2,4-Д и результаты ИК-Фурье спектроскопии

Предложен эффективный сорбент для извлечения 2,4-Д с использованием скорлупы арахиса (GS). Изучены сорбенты, полученные из скорлупы арахиса, различными методами: зола сжигания (GSA), биоуголь, полученный путем пиролиза (GSC) и активный уголь после химической активации KOH (GSAC). Постепенное увеличение площади поверхности БЭТ отмечено с изменением методов подготовки: GSA (8 м²/г), GSC (43 м²/г) и GSAC (709 м²/г). Сорбционная способность GSA, GSC и GSAC составляет 0,87, 3,02 и 250 мг/г, время достижения равновесия 60, 120 и 240 мин соответственно. С увеличением площади поверхности сорбционная способность увеличивается в порядке GSAC > GSC > GSA. С возрастанием pH раствора степень извлечения 2,4-Д уменьшается. Сорбционное равновесие при применении GSAC достигается за большее время, чем для GSA и GSC [50].

Пиролизом с использованием газообразного азота, химической активацией хлоридом цинка и экстракцией 10 М HCl получен АУ из гриба (*Agaricus bisporus*) [51] и эндокарпа (внутриплодник) плодов королевской пальмы (*Syagrus romanzoffiana*) [52]. АУ из гриба получены при 400 и 500 °С (ABRAC 400 и ABRAC 500). Предполагаемый механизм адсорбции 2,4-Д на ABRAC 500 представлен на Рис. 1.9. Удельная поверхность и сорбционная способность ABRAC 400 больше по сравнению с ABRAC 500. Эффективность сорбции не изменяется до 9 циклов регенерации щелочью [51]. Сорбционная емкость АУ из плодов королевской пальмы не изменяется при 7-кратном повторении циклов сорбция – десорбция [52].

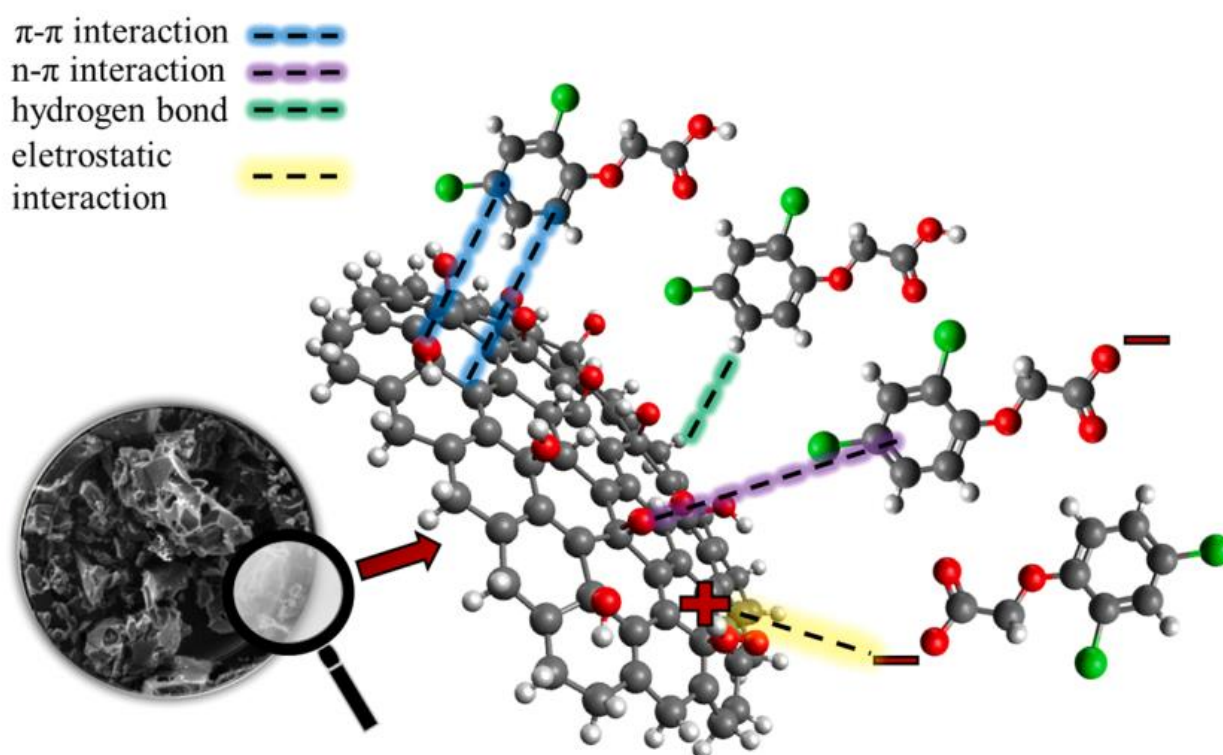


Рисунок 1.9. Механизм адсорбции 2,4-Д на ABRAC 500

Шелуху пшеницы (*Fagopyrum esculentum*) [53], кожуру арахиса (*Arachis hypogaea*) [54] и чашечку физалиса перуанского (*Physalis peruviana*) [55, 56] модифицировали обработкой серной кислотой и использовали в качестве сорбента для извлечения 2,4-Д из водных растворов. Эффективность сорбции возрастает с понижением температуры.

Исследована эффективность извлечения 2,4-Д АУ из скорлупы арахиса, в том числе в системе проточно-инжекционного анализа (FIA), предназначенной для автоматического проведения твердофазной экстракции (ТФЭ) (Рис. 1.10). Концентраты получали при соблюдении оптимизированных параметров. Колонку (внутренний диаметр 3,2 см × 0,4 см) заполняли 100 мг сорбентом и соединяли с системой FIA после инъекционного клапана (IV) [57].

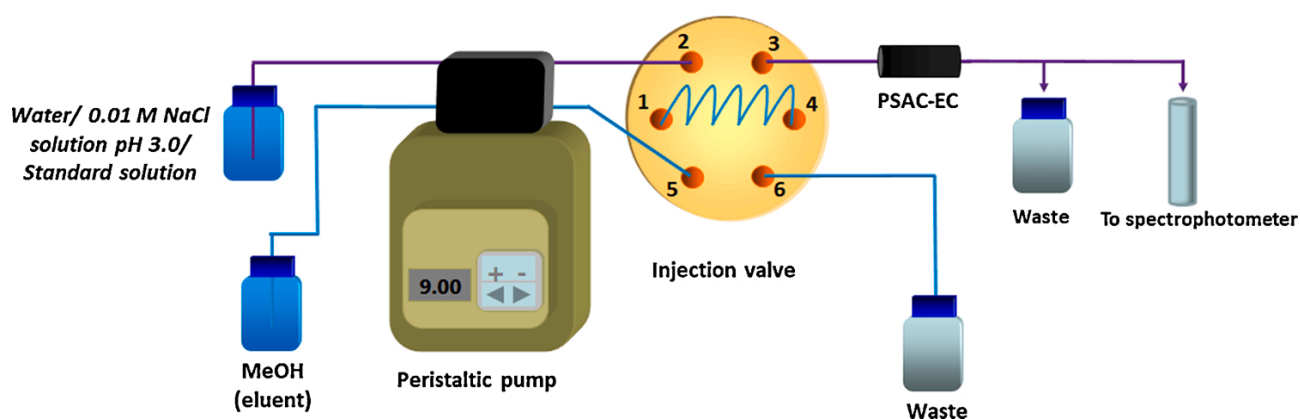


Рисунок 1.10. Система FIA, используемая для процедуры ТФЭ

Сорбцию 2,4-Д в уплотненном слое проводили с использованием золы рисовой шелухи. Для сорбции 2,4-Д в динамических условиях изготовлена стеклянная колонка (высота 30 см, внутренний диаметр 1,2 см) с четырьмя выходами (три выхода на расстоянии 3 см друг от друга, один на расстоянии 9 см от дна для сбора элюента). Навеску сорбента в соответствии с высотой слоя помещали между двумя слоями стекловаты (Рис. 1.11). Перед проведением эксперимента бидистиллированную воду прокачивали перистальтическим насосом вверх для удаления воздуха и выдерживали 24 часа. При постоянной скорости, температуре (30 ± 2 °C) и pH 3,5 пробы пропускали через колонку и периодически отбирали через выходы. При концентрации 2,4-Д в исходном растворе 50-400 мг/л, скорости потока 1-10 мл/мин и высоте слоя 7-13 см установлено, что для более крупных частиц рисовой шелухи (0,500-0,354 мм) характерны большая площадь поверхности, меньшее соотношение диоксида кремния и углерода и высокая сорбционная способность. При начальной концентрации 50 мг/л,

скорости потока 7 мл/мин и высоте слоя 9 см степень извлечения 2,4-Д составляет 53,86 %. [58].

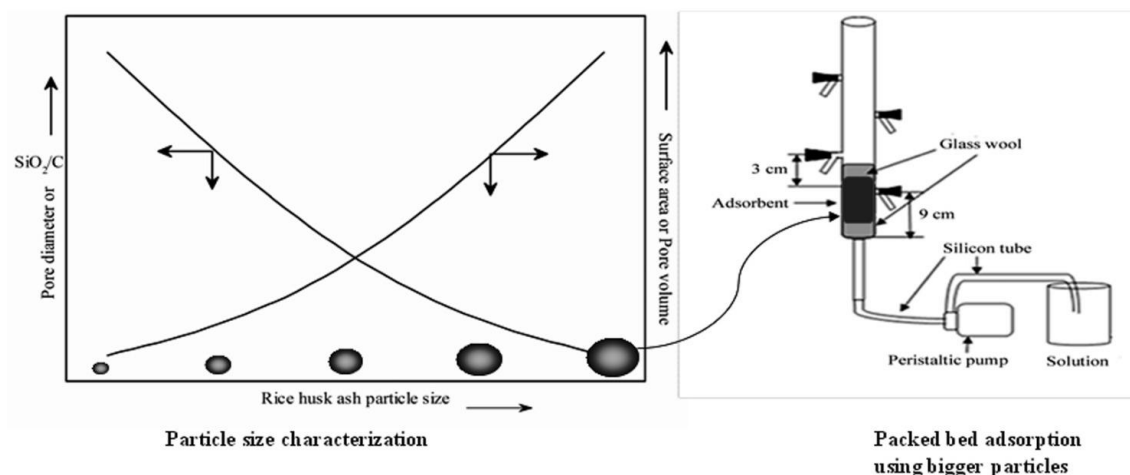


Рисунок 1.11. Система для проведения сорбции в динамических условиях

Аналогично периодическую и непрерывную сорбцию 2,4-Д в слое проводят с использованием золы из жома. Максимальная степень извлечения 2,4-Д (37 %) достигается при исходной концентрации 50 мг/л, скорости потока 1,2 мл/мин и высоте слоя 6,5 см [59]. Для сорбции МЦПА использовали рисовую шелуху. Степень извлечения зависит от содержания кремнезема, углерода и площади поверхности. Эффективнее извлечение МЦПА и 2,4-Д достигается при применении более крупных частиц. Сорбционная емкость составляет 3019 мг/л [60].

Практически полное извлечения 2,4-Д из водного раствора достигается применением наноразмерной рисовой шелухи при pH 5,0, 30 °C, дозе сорбента 1,5 г/л, начальной концентрации 2,4-Д 100 мг/л и времени контакта 60 мин [61].

Для извлечения 2,4-Д из сточных и дренажных вод изучены гранулированный АУ (GAC) (Merck, Germany), биоуголь из рисовой шелухи, карбонизированный в атмосфере очищенного азота (BRH) и многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT). Увеличение дозы и температуры сорбента, снижение pH и исходной концентрации 2,4-Д приводит к увеличению эффективности сорбции 2,4-Д GAC и BRH. Время достижения равновесия для MWCNT, GAC и

BRH достигнуто через 5, 70 и 80 минут соответственно, что обусловлено быстрым поглощением 2,4-Д MWCNT в течение первых 5 мин [62].

Для извлечения 2,4-Д из водных растворов использовали золу рисовой шелухи, модифицированную наночастицами магнитного мезопористого кремнезема (SH-magMCM-41) и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (тиол). При концентрации гербицида 20 мг/л, дозе сорбента 0,2 г/л, времени контакта 30 мин и pH 6 извлекается 83,44 % 2,4-Д [63].

Изучена сорбция 2,4-Д из водного раствора на золе уноса бурого угля [64], золе хлопчатника и угле хлопчатника [65], прицветниках араукарии узколистной (*Araucaria*), сырых и обработанных кипячением [66], золе горчицы [67]. Максимальная сорбция (более 90 % 2,4-Д сорбентом на основе золы горчицы) достигается при pH 2-4.

Для извлечения 2,4-Д предложен гидроуголь, полученный путем гидро-термальной карбонизации пищевых отходов: листья салата, таро (Колоказия) и арбузная кожура. Синтез проведен при 180-240 °С. Гидроуголь, полученный из салата, характеризуется сорбционной емкостью в интервале 77,4-88,4 мг/г. Гидроуголь, полученный из таро при 200 °С, проявляет сорбционную способность до 73,5 мг/г. Эффективность сорбции гидроуглями, полученными из кожуры арбуза, зависит от содержания углеводов и клетчатки в исходном для синтеза сырье [68].

Сравнение эффективности сорбции сорбентов на основе активных углей из растительного сырья приведено в Табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Эффективность сорбции 2,4-Д и хлорфеноксикарбоновых кислот сорбентами на основе АУ из природных материалов

Сорбаты	Сорбенты	a_p^{max} , мг/г	R, %	Метод анализа	Литера- тура
1	2	3	4	5	6
Сорбция АК, полученными из природных материалов					
2,4-ДХФ	АУ из грозди масличной пальмы, активированный фосфорной кислотой	232,560	–	Спектро- фотомет- рия	[22]
	Карбонизированный АУ из жмыха сахарного тростника, активированный 1 М КОН.	2,45 ммоль/г	–		[27]

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
	АУ из биомассы бамбуковой оболочки (<i>Dendrocalamus hamiltonii</i>)	37,29	95,5		[28]
	АУ из шрота плодов масличной пальмы активированный фосфорной кислотой и модифицированный водным раствором аммиака. Сорбция при: 30 °С	285,71	97,24		[29]
	40 °С	303,03			
	50 °С	312,50			
2,4-Д	АУ из жмыха сахарного тростника	6,1 (модель Томаса)	–		[30]
	Композит на основе полипиррола и жмыха сахарного тростника	8,63 (модель Томаса)			
	АУ из стволов масличной пальмы. Сорбция при: 25 °С	420.43	93,24		[31]
	35 °С	401.63			
	45 °С	383.55			
	АУ из листьев масличной пальмы. Сорбция при: 30 °С	352,89	–		[32]
	40 °С	208,3			
	50 °С	175,5			
	АУ из кукурузного початка, активированный ортофосфорной кислотой Сорбция при: 30 °С	300,17	69,10		[34]
	40 °С	304,61	69,58		
	50 °С	334,77	73,86		
	АУ из стеблей банана, активированный КОН. Сорбция при: 30 °С	196,33	85,4- 98,4		[35]
	40 °С	178,60			
	50 °С	166,7			
	АУ из скорлупы семян тыквы, активированный КОН и микроволновым нагревом. Сорбция при 30 °С	260,79	65,07- 98,28		[36]
	АУ из биоотходов сои, активированный КОН и микроволновым нагревом	253,17	69,42- 79,31		[37]

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6	
	АУ из отходов финиковой пальмы	50,25	98,6		[38]	
	АУ из скорлупы кокосового ореха	620	96		[39]	
2,4-Д	АУ из апельсиновой кожуры, активированный КОН	515.46	–	ВЭЖХ	[49]	
2,4-ДП		215.51				
МЦПА		414.93				
4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота		416.66				
2- (2-Метил-4-хлорфенокси)-пропионовая кислота		574.71				
2,4-Д	АУ из кожуры лангсата (Langsat), активированный ортофосфорной кислотой Сорбция при:	30 °С	–	Спектрофотометрия	[42]	
		40 °С				261,2
		50 °С				315,1
		АУ из скорлупы арахиса, полученный сжиганием(GSA)	0,87	85		[50]
		АУ из скорлупы арахиса, полученный пиролизом (GSC)	3,02	94		
		АУ из скорлупы арахиса, полученный активацией КОН (GSAC)	250	76		
		АУ из остатков съедобного гриба (<i>Agaricus bisporus</i>), активированный ZnCl ₂ , полученный пиролизом и промытый HCl. АУ, приготовленный при температуре 500 °С. Температура сорбции:	298 К	88,04		[51]
	308 К		241.7			
	318 К		250.8			
	328 К		247.4			
			239.3			
		АУ из эндосарпа (внутриплодник) плодов королевской пальмы (<i>Syagrus romanzoffiana</i>), активированный ZnCl ₂ , полученный пиролизом и промытый HCl. Сорбция при:	298 К	95,4		[52]
	308 К		355.08			
	318 К		358.00			
		365.54				

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
	328 К	367.77			
	АУ из шелухи пшеницы (Fagopyrum esculentum), обработанный H ₂ SO ₄ . Сорбция при:		76,3		[53]
	298 К	140.2			
	308 К	139.5			
	318 К	135.2			
	328 К	128.7			
	АУ из кожуры арахиса (Arachis hypogaea), обработанный H ₂ SO ₄ . Сорбция при:		72		[54]
	298 К	246,72			
	308 К	244,78			
	318 К	243,14			
	328 К	242,04			
	АУ из чашечки физалиса перуанского (Physalis peruviana), обработанный H ₂ SO ₄ . Сорбция при:		86		[55]
	298 К	244.21			
	308 К	219.61			
	318 К	204.82			
	328 К	189.65			
	АУ из чашечки физалиса перуанского (Physalis peruviana), обработанный H ₂ SO ₄	209	–		[56]
	АУ из скорлупы арахиса сорбция при pH 3	K _F 1.957	–		[57]
	АУ из стеблей кунжута Сорбция при:		72,3		[40]
	20 °С	49.02			
	30 °С	166.67			
	40 °С	1250.00			
	50 °С	714,28			
	АУ из зеленой скорлупы кокосового ореха	–	–		[41]
	АУ из стеблей канолы, активированный водяным паром	101,7	88,26	ВЭЖХ	[43]
	АУ из жома сахарного тростника, модифицированный хлоридом цетилпиридиния Сорбция при:	66,5 ± 3.5	74,5	Спектрофотометрия	[44]
	293 К				
	303 К	63,2 ± 5.4			
	313 К	59,4 ± 2.8			

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
	Наноккомпозит (АС/Fe ₂ O ₃ NC) из листьев яблони Цитеры (Spondias dulcis)	255,10	98,12		[45]
	Полимерный композиционный гидрогель, полученный введением активных углей из кожуры граната в поли ((2-диметиламино)этилметакрилат) сетку	68,805	63,24 5		[47]
	Композит с наночастицами CuFe ₂ O ₄ из АУ на основе отходов переработки чечевицы, активированный K ₂ CO ₃ . Сорбция при:		–		[48]
	298 К	263,16			
	308 К	370,37			
	318 К	400			
	АУ из скорлупы ядра пальмы	11	–		[46]
	Зола рисовой шелухи	7,07 (модель Томаса)	53,86		[58]
	Зола из жома Сорбция при:		90		[59]
	303 К	5,63			
	318 К	6,40			
	328 К	7,14			
МЦПА	Зола рисовой шелухи Сорбция при:		89-95		[60]
	303 К	1,681			
	318 К	1,521			
	328 К	1,490			
2,4-Д	Наноразмерная рисовая шелуха	76,92	96,87		[61]
	Гранулированный АУ (Merck, Germany)	271	97,32		[62]
	Биоуголь из рисовой шелухи, карбонизированный в атмосфере азота	246	96,8		
	Многослойные углеродные нанотрубки	219	95,99		
	Зола рисовой шелухи, модифицированная наночастицами магнитного мезопористого кремнезема (SH-magMCM-41) и 3-меркаптопропилтриметоксисиланом (тиол)	127	83,44		[63]
	Зола уноса бурого угля	0,0183 mmol/g	87,2	ВЭЖХ	[64]
	Зола хлопчатника	0,64	80		[65]
	Уголь хлопчатника	3,93	95		

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
	Прицветники араукарии узколистной (<i>Araucaria</i>) сырые	109,81	89,43-92,36	Спектрофотометрия	[66]
	Прицветники араукарии узколистной (<i>Araucaria</i>), обработанные кипячением	126,27	89,32-91,64		
	Зола горчицы	0,76	90		[67]
	Гидроуголь, полученный гидротермальной карбонизацией салата	88,4	–	ВЭЖХ	[68]
	Гидроуголь, полученный гидротермальной карбонизацией таро (Колоказия)	73,5			
	Гидроуголь, полученный гидротермальной карбонизацией арбузной кожуры	–			

1.2.3. Извлечение и концентрирование феноксикарбоновых кислот биочарами (Biochar)

Biochar (биочар, ВС) – хороший источник углерода, получаемый из биомассы с помощью термических или гидротермальных процессов при высоких температурах с низким или нулевым содержанием кислорода в атмосфере. ВС дополнительно активируются для получения модифицированных ВС с целью увеличения их площади поверхности, пористости, функциональности, взаимодействия. Некоторые из биочаров можно рассматривать как активный уголь, потому что очень трудно отличить образованный продукт от биоугля или активного угля [21].

Получены изотермы и изучена кинетика сорбции 2,4-Д на биочаре початков кукурузы в водном растворе. Пиролиз проводили при ограничении кислорода при 600 °С в течение 4 ч, полученный продукт промывали 0,1 М HF. Удельная поверхность биочара составила 298,01 м²·г⁻¹, наибольшая эффективность удаления наблюдалась при pH=2 [69].

Изучена адсорбция 2,4-Д на биочарах из кукурузных початков, бамбука и древесной щепы, полученные пиролизом при 400-700 °С. Отношения Н:С и О:С уменьшались с увеличением температуры и продолжительностью пиролиза,

площадь поверхности увеличивалась более 500 м²/г. Увеличение интенсивности пиролиза за счет увеличения температуры и продолжительности нагревания положительно влияет на выход адсорбционной способности во всем диапазоне изученных условий. Сорбционная способность 2,4-Д снижалась в ряду: древесная щепа > бамбук > кукурузные початки [70].

Биоуголь из соснового сырья, предварительно обработанный NaOH при рН 9 и 11 и щелочноземельными металлами (ААЕМ) Na, K, Ca и Mg 1 М использовали для адсорбции 2,4-Д из вод (Рис. 1.12). Предварительная обработка щелочью позволяет увеличить площадь поверхности микропор (диаметр менее 2 нм). Предварительная обработка ААЕМ вызвала расширение пор, увеличение площади поверхности внутри пор (более 2 нм в диаметре). Каталитическая активность ААЕМ, оцениваемая по образованию площади поверхности без микропор, уменьшалась в ряду: Ca > K > Na > Mg [71].

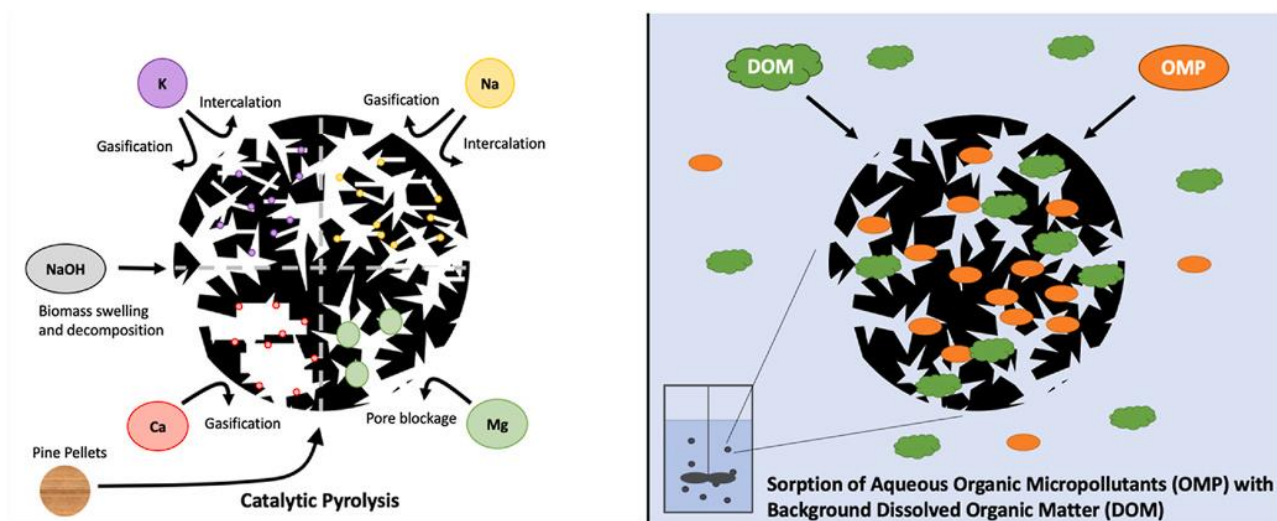


Рисунок 1.12. Сорбция 2,4-Д биоуглем из соснового сырья

Биочар, полученный пиролизом из проса прутьевидного использовали для удаления 2,4-Д и МЦПА из водных растворов. Максимальная адсорбционная способность при рН 2 для 2,4-Д и МЦПА составляла 134 и 50 мг/г, соответственно. Низкая удельная площадь поверхности (1,1 м²/г) сорбента способствует наиболее эффективной адсорбции МЦПА на единицу измеренной площади поверхности (45 мг/м²), чем коммерческий активный уголь с большой площа-

дью поверхности (1050-1150 м²/г), который поглощает только 0,08-0,11 мг/м² [72].

Влияние модификации поверхности на свойства пористого биоугля из кукурузной соломы изучали при адсорбции 2,4-Д. Результаты показали, что модификация поверхности значительно повлияла на поверхностные и адсорбционные свойства сорбента. Биоуголь из кукурузной соломы, активированный K₂CO₃, модифицировали поверхностным окислением, аминированием, нанольвалентным железом и нано-оксигидроксидом железа. Модификация поверхности повлияла на структуру пор (особенно микропор), на кислородсодержащие функциональные группы, амина и металл-О. Она также изменила диффузию 2,4-Д на поверхности биоугля. Таким образом, структурная активация, поверхностное аминирование и поверхностное окисление могут улучшить комплексные свойства биоугля [73].

В качестве адсорбента 2,4-Д использовали пшеничную солому (WS) – стебель и листья. Биомасса WS была термически обработана в присутствии и отсутствии кислорода для получения золы из пшеничной соломы (WSA) и полуккокса из пшеничной соломы (WSC) соответственно. Постепенное увеличение площади поверхности по БЭТ было отмечено изменением методов подготовки: WSA (37 м²/г) и WSC (96 м²/г) [74].

Биочары из биомасс лигноцеллюлозных отходов – дуба и яблони, полученные пиролизом при 900 °С в среде N₂ или CO₂ и при микроволновой обработке, применены для сорбции 2,4-Д из воды. При синтезе в присутствии CO₂ биоуголь характеризуется большим количеством ароматических групп и степенью карбонизации. При этом создается иерархическая пористая структура сорбента, увеличивается его гидрофильность, полярность и кислотность. Биочар, полученный без СВЧ-облучения, за 1 мин обеспечивает 52,6 % извлечения 2,4-Д. С использованием СВЧ-облучения возрастает степень графитизации продукта изменяется его микропористость и достигается 81,6 % извлечение 2,4-Д [75].

ВС, полученный пиролизом древесины смеси из 80 % лиственных пород (в основном березы) и 20 % ели европейской, применен для адсорбции МЦПА.

Синтез при 450 °С позволяет получить ВС с высокой удельной поверхностью, гидрофильностью и высокой сорбционной активностью по отношению к МЦПА [76].

Сравнение сорбционной активности различные сорбентов на основе биочаров приведено в Табл. 1.5.

Таблица 1.5 – Эффективность сорбции 2,4-Д и хлорфеноксикарбоновых кислот сорбентами на основе биочар

Сорбат	Сорбент	a_p^{\max} , мг/г	R, %	Метод анализа	Литература
1	2	3	4	5	6
2,4-Д	Биочар из початков кукурузы модифицированный HF	37,40	95	Спектрофотометрия	[69]
	700 °С Биочар из древесной щепы Температура и продолжительности пиролиза:	19,5K _f	90	ВЭЖХ	[70]
	400 °С 4 ч	0,31			
	500 °С 4 ч	1,14			
	600 °С 4 ч	2,84			
	700 °С 4 ч	8,72			
	600 °С 96 ч	42,7			
350 °С 6 ч	1,55				
500 °С 6 ч	1,64				
2,4-Д и МЦПА	Биочар из бамбука Температура пиролиза 500 °С	0,36	90	–	[71]
	600 °С	1,65			
	Биочар из кукурузных початков Температура пиролиза 600 °С	1,06			
2,4-Д и МЦПА	Биочар из соснового сырья, предварительно обработанный щелочью NaOH при pH 9 и 11 и щелочноземельными металлами Na, K, Ca и Mg 1M	–	90	Спектрофотометрия	[72]
	2,4-Д 133 МЦПА 38,31	25 °С			
	2,4-Д 134 МЦПА 50,01				
2,4-Д 129 МЦПА 50,01					
2,4-Д	Биочар из кукурузной соломы Биочар без модифицирования	8,54	–		[73]
	Биочар активированный K ₂ CO ₃	19,80			

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5	6
2,4-Д	Модифицированный biochar, полученный поверхностным аминированием	22,84	–	ВЭЖХ	[73]
	Модифицированный biochar, полученный поверхностным окислением	12.87			
	Модифицированный biochar содержащий наногидроксильный оксид железа (nHIO@KBC)	6.53			
	Модифицированный biochar содержащий нано-нуль-валентное железо (nZVI@KBC)	3.03			
	Биочар из пшеничной соломы Биомасса термически обработанная в присутствии кислорода WSA	1,89	90	Спектрофотометрия	[74]
	Биомасса термически обработанная в отсутствие кислорода WSC	2,02	86		
	Биочары из древесных отходов дуба (ОВС-900N, ОВС-900С) и яблони (АВС-900N и АВС-900С), где N / С соответствует продувке N ₂ /CO ₂	–	81,6	ВЭЖХ	[75]
МЦПА	Биочар из древесного угля, полученного из смеси 80 % древесины лиственных пород, в основном березы (<i>Betula sp.</i>) и 20 % древесины ели европейской (<i>Picea abies</i>)	K _F – 160	–	Спектрофотометрия	[76]

1.3. Методы определения хлорфеноксикарбоновых кислот

1.3.1. Хроматографические методы

Методы хроматографического определения феноксикарбоновых кислот, их метрологические характеристики, условия детектирования, используемые подвижные и неподвижные фазы приведены в Табл. 1.6.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [2, 23, 24, 70, 18, 25, 49, 64, 68, 75] определяют 2,4-Д, МСРА, 2,4-ДХФ и другие феноксигербициды после предварительного концентрирования с помощью немодифицированного и модифицированного коммерческого АУ, АУ из природного материала, гидроугля и биочар.

Предел обнаружения на уровне 1 нг/л достигается сочетанием концентрирования с применением твердофазной экстракции в картридже и определение 2,4-Д методом ВЭЖХ [24].

Определение ФКК в воде осуществляют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и тандемной масс-спектрометрии. Предварительное концентрирование осуществляют с использованием твердофазной экстракции на картриджах Oasis HLB (6 см³/500 мг, 60 мкм, Waters Corporation, США) [77], дисперсионной твердофазной экстракции на металлоорганических каркасных материалах (MIL-101) [78], дисперсионной мембранной экстракции на матричной мембране (МММ) на основе MOF, функционализированный аминогруппами [79], магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) с применением многослойных углеродных нанотрубок с аминогруппой (NH₂-MWCNT), смешанные с магнитными наночастицами Fe₃O₄ [80] и гидрогелевого композита, состоящего из альгината, аминофункционализированного металлоорганического каркаса (MIL-101 (Cr)-NH₂) и наночастиц магнетита (Fe₃O₄) [81].

Разработан быстрый и чувствительный способ одновременного определения гербицидов феноксикарбоновых кислот в природных водах. Способ предусматривает концентрирование аналитов октил- и аминофункционализированным магнитным мезопористым кремнеземом (mOAS) и последующее определение методами ВЭЖХ/МС и МС. Градуировочные функции линейны в широком диапазоне концентраций (R² от 0,9888 до 0,9966), пределы обнаружения составляют 0,005–0,02 нг/мл. Сорбент mOAS с извлеченными из водных проб гербицидов извлекают с применением внешнего магнитного поля [82].

Микроэкстракция эмульгирования ультразвуком и микро-твердофазная экстракция (μ-ТФЭ) применены для предварительного концентрирования 2,4-Д и 2,4-ДП из природных вод. В качестве сорбента применен металлоорганический сорбент MIL-101 (Cr), характеризующийся высокой пористостью и большой площадью поверхности. Концентраты анализируют методом ВЭЖХ-МС-МС. Пределы обнаружения (LOD) и пределы определения (LOQ) соответственно составляют (нг/л) от 23,0 до 58,1 и от 76,8 до 194 [83].

Супрамолекулярный растворитель (SUPRAS) синтезирован и использован в качестве экстрагента для жидкофазной микроэкстракции 2,4-Д и МЦПА. SUPRAS получен при комнатной температуре путем смешения додецилсульфата натрия и бромид тетрабутиламмония в соотношении 1:4 в присутствии $AlCl_3$. SUPRAS стабилен в течение 30 суток, одну партию можно использовать для экстракции 12 раз [84]. Концентраты анализируют методом ВЭЖХ.

В присутствии неорганических ионов предложен способ определения 2,4-Д в водах методом ионной хроматографии. Процесс проводят в колонке (4 × 100 мм), заполненной анионитом КАНК-Аст, и подавляющая (6 × 200 мм) с катионитом КУ. Рабочий интервал концентраций 0,015–1,5 мг/л с нижней границей определяемых концентраций на уровне 0,01 мг/л [85].

Для определения ФКК, после предварительного сорбционного концентрирования различными материалами (биочары [73], углеродные нанотрубки MWCNT [86, 87], нанокompозиты на основе графена [88, 89], смолы MIEХ [90]) применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию с диодно-матричным и УФ детекторами [91, 92, 93, 94].

Для концентрирования 2,4-ДХФ методом твердофазной микроэкстракции применен композит полипиррол/графен. Определение 2,4-ДХФ в концентрате осуществляли методом газовой хроматографии. Градуировочные кривые линейны в интервале от 10 до 1000 мг/л. Пределы обнаружения варьируются в пределах 0,34-3,4 мг/л [95].

Таблица 1.6 – Определения ФКК хроматографическими методами

Аналит	Метод определения, детектор (λ , нм)	Неподвижная фаза	Подвижная фаза и условия элюирования	ДОК	Предел определения	Литература
1	2	3	4	5	6	7
2,4-Д	ВЭЖХ	–	Подвижная фаза: АСН: Н ₂ О: уксусная кислота = 50:49:1 (об.), длина волны: $\lambda = 280$ нм, поток скорость: 1 мл/мин	–	–	[2]
2,4-ДХФ	ВЭЖХ (285 нм)	Колонка Intertsil C18 (5 мкм, 250 × 4,6 мм)	Смесь метанола и воды (1:1 об.) при рН=3. Скорость потока 1 мл/мин. Объем впрыска - 20 мкл	1-6 мг/мл	0,293 мг/мл	[23]
2,4-Д	ВЭЖХ (244 нм)	Колонка C18 (частицы 5 мкм, длина 250 мм и внутренний диаметр 4,6 мм)	Вода и ацетонитрил (соотношение 8:92)		1 нг/л	[24]
2,4-Д	ВЭЖХ (229 нм)	Колонка C18	Соотношение элюентов 70:30 по объему, 25 мМ ацетат аммония: ацетонитриловый буфер при рН 5	–	–	[70]
2,4-Д, МЦПА	ВЭЖХ с УФ (283 и 278 нм для 2,4-Д и МЦПА соответственно)	Колонка Phenomenex Luna C18, 4,6 9 150 мм, 3 мкм (Торранс, Калифорния, США)	Ацетонитрил и вода, рН доведен до 3,0 с помощью уксусной кислоты. Скорость потока – 0,7 см ³ /мин	–	–	[18]
2,4-Д	ВЭЖХ с УФ (230 нм)	Колонка Supelcosil C18 (Supelcosil, Германия, 25 см × 4,6 мм, 5 мкм)	Смесь 50 % сверхчистой воды, 50 % ацетонитрила и 0,2 % уксусной кислоты. Скорость потока 1 мл/мин.	–	–	[25]
2,4-Д 2,4-ДП МЦПА 2,4,5-Т МСРР	ВЭЖХ с УФ (200-900 нм)	Колонка C18	Смесь ацетонитрила и воды (50:50), добавляли 0,05 % (об./об.) фосфорной кислоты. Скорость потока элюирования – 1,0 мл/мин, объем впрыска – 10 мкл.	–	–	[49]

Продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
2,4-Д	ВЭЖХ с УФ (281 нм)	Колонка Phenomenex Luna C18, 4,6 x 150 мм, 3 лм (Torgance, California)	Ацетонитрил/вода, доведенная до рН 3,0 уксусной кислотой (50/50, об.). Скорость потока 0,25 мл/мин	0,001 до 1,0 ммоль/л	–	[64]
2,4-Д	ВЭЖХ с УФ (280 нм)	Колонка C- 18 (5 мкм, 4,6 × 250 мм).	Ацетонитрил (35 % об.) и 5 % мас. уксусной кислоты (65 %, об./об.). Скорость потока 1 мл/мин, объем ввода 10 мкл	0-500 мг/л	0,1 мг/л	[68]
2,4-Д	ВЭЖХ с УФ (280 нм)	Колонка ODS-2 (150 мм × 4,6 мм, 5 мкм)	Смесь 60 % (об./об. %) ацетонитрила, 38 % (об. %) UW и 2 % (об. %) уксусной кислоты. Скорость потока 0,5 мл/мин	–	0,1 мг/л	[75]
2,4-Д	ВЭЖХ с УФ (230 нм)	Колонка C18 (4,6 150 мм, размер частиц 5,0 мм), (Thermo Fisher Scientific Inc).	Ацетонитрил/вода/уксусная кислота 50/50/0,2 (об.). Скорость потока – 0,5 мл/мин.	–	0,2-0,3 мг/л	[91]
2,4-ДХФ	ВЭЖХ с Двухканальный УФ-детектором (290 нм)	Колонка OptimaPak C18 (5 мкм, 250,0 × 4,6 мм, внутренний диаметр, RStech Corporation, Тэджон, Корея)	Ацетонитрил–вода (3:2, об. /об.). Скорость потока – 0,8 мл/мин.	–	–	[92]
2,4-Д	ВЭЖХ с УФ (227 нм)	Колонка VP-ODS (C18, 250 мм×2,0 мм внутренний диаметр, размер частиц 5 мкм), GL Science (Токио, Япония)	Ацетонитрил (растворитель А) и 0,1 % водная фосфорная кислота (растворитель В). Скорость потока - 0,4 мл/мин	2,8-140 мг/л	0,2 мг/л	[93]
2,4-ДП				3,2-160 мг/л		
2,4-Д, МЦПА	ВЭЖХ с УФ (280 нм)	Колонка Nucleodur Sphinx RP (250×4,6 мм, MZ-1 PerfectSil, Германия)	Смесь NaH ₂ PO ₄ (50 mM, рН=3):ацетонитрил (1:1; об./об.). Скоростью потока 1,0 мл/мин.	–	0,5 мг/л	[94]
2,4-Д, МЦПА	ВЭЖХ- МС/МС	Колонка Waters ACQUITY UPLC HSS T3 (1,8 мкм, 2,1 мм × 100 мм, Waters, Milford, MA, США)	(А) 0,0005 % муравьиная кислота в воде и (В) ацетонитрил с градиентным элюированием	0,01-50 нг/мл	0,01 нг/л	[77]

Продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
Феноксисукусная кислота	ВЭЖХ-МС/МС	Колонка SB C18 (2,1 мм × 50 мм, 1,8 мкм, Agilent, США)	(А) 5 % ацетонитрил, содержащий 0,1 % муравьиной кислоты, (В) 0,1 % муравьиная кислота в ацетонитриле. Объем впрыска – 0,5 мкл при постоянной скорости потока 0,2 мл/мин.	5-1000 нг/л	0,18 нг/л	[78]
МЦПА					0,64 нг/л	
2,4-Д					0,88 нг/л	
2,4-ДМ					0,22 нг/л	
МЦПА	ВЭЖХ-МС/МС	Колонка Phenomenex Kinetex F5 (50×3,0 мм, 2,6 мкм)	Элюент А – сверхчистая вода, содержащая 0,1 % муравьиной кислоты, В – чистый ацетонитрил. Скорость потока – 0,4 мл/мин, объем вводимой пробы 5 мкл .	0,4-400 нг/л	0,036 нг/л	[79]
2,4-Д					0,031 нг/л	
2,4-ДМ					0,59 нг/л	
2,4-Д	ВЭЖХ – МС/МС	Колонка Waters ACQUITY UPLC @ ВЕН C18 (100 × 2,1 мм, 1,7 мкм) (Waters, Zellik, Бельгия)	MeOH (А) и H ₂ O, содержащая 0,01 % HCOOH и 0,05 % NH ₄ OH (В). Скорость потока 0,3 мл / мин	0,1 до 20 нг/мл	0,02 нг/мл	[80]
МЦПА					0,01 нг/мл	
2,4-ДМ					0,02 нг/мл	
2,4-Д	ВЭЖХ – МС/МС	Колонка Gemini-NX C18 110 Å (фаза 3,0 мкм; 2,0 мм × 50 мм) (Phenomenex, Торранс, Калифорния, США)	(А) 0,1 % муравьиная кислота в 40 % АСN и (В) 0,1 % муравьиная кислота в сверхчистой воде. Скорость потока – 0,2 мл/мин.	100-20000 нг/л	15,9 нг/л	[81]
2,4-ДП					1,44 нг/л	
2,4-Д	ВЭЖХ – МС/МС	Колонка ACQUITY UPLC@ВЕН C18 (100 × 2,1 мм, 1,7 мкм) (Waters, Zellik, Бельгия)	Вода с 0,01 % муравьиной кислотой и 0,05 % NH ₄ OH (А) и метанол (В). Скорость потока – 0,3 мл/мин, объем впрыска - 1 мкл.	0,1 до 100 нг/мл	0,02 нг/мл	[82]
МЦПА					0,02 нг/мл	
2,4-ДМ					0,005 нг/мл	
2,4-Д	ВЭЖХ – МС/МС	Колонка Gemini-NX C18 110 Å (размер частиц 3,0 мкм, внутренний диаметр 2,0 мм и длина 5 см) (Phenomenex, Торранс, Калифорния, США)	(А) 40 % ацетонитрил с 0,1 % муравьиной кислоты и (В) 99,9 % ацетонитрил с 0,1 % муравьиной кислоты. Скорость потока – 0,2 мл/мин	200-100 нг/л	58,1 нг/л	[83]
2,4-ДП					23,0 нг/л	

Продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
2,4-Д МЦПА	ВЭЖХ с диодной матрицей (DAD) (230 нм)	Колонка Zorbax Eclipse XDB-C18 (5 мкм, 4,6 × 150 мм) с Исследуемые феноксикислотные гербициды контролировали при	Элюирование в изократическом режиме с использованием ACN и 0,1 % (об.) уксусной кислоты в соотношении 35:65. Скорость потока – 1 мл/мин, объем впрыска – 20 мкл.	10-100 мг/л	2 мг/л 1 мг/л	[84]
Феноксиуксусная кислота МЦПА	ВЭЖХ с диодной матрицей (SPD-M20A) (200 нм)	Колонка Hypersil C18 (250 мм × 4,6 мм внутренний диаметр, размер частиц 5 мкм).	0,1 % (об.) водной фосфорной кислоты (растворитель А) и ACN/метанол (2/3, об.) (Растворитель В). Отношение растворителя А к растворителю В – 55/45 (об.). Скорость потока – 1,0 мл/мин	1-200 мг/л	0,12 мг/л 0,11 мг/л	[89]
2,4-Д	ВЭЖХ с диодной матрицей (PDA-детектор) (284 нм)	Колонка ShimPack VP-ODS, 250 мм × 4,6 мм, C18.	Смеси ацетонитрил/сверхчистая вода (70/30, об., 1 мл муравьиной кислоты добавляют к 1000 мл сверхчистой воды перед смешиванием). Скорость потока – 1 мл/мин, объем введенного образца – 20 мкл.	–	–	[90]
2,4-Д	Ионообменная хроматография с кондуктометрическим детектором Цвет-3006	Колонка длиной 100 мм внутренним диаметром 4 мм. Подавляющая колонка размером 6×200 мм заполнена катионитом КУ-2. Наполнители разделяющей колонки – анионообменные сорбенты низкой емкости ХИКС-1, КАНК-Аст, АН-1.	Элюенты – растворы Na ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ – КОН, Na ₂ CO ₃ – NaHCO ₃ . Пробу вводили дозирующей петлей объемом 50 мкл, скорость элюирования – 1,3 мл/мин	0,015-1,5 мг/л	0,01 мг/л	[85]
2,4-Д	ВЭЖХ-УФ (220 нм)	Колонка C18 (5 мм, 4,6×250 мм)	60:40 (об.) метанола и раствора фосфорной кислоты (рН ≥ 3) при скорости потока 1 мл / мин и температуре колонки 25 °С.	–	–	[73]

Продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
2,4-ДХФ	ВЭЖХ-УФ	Колонка NuPurity C18 (200 мм × 4,0 мм, 5 м, Elite, Китай)	А (метанол) / В (вода, содержащая 1 % уксусной кислоты), 50:50 (об.), скорость потока - 0,9 мл/мин.	10-1000 нг/мл	3 нг/мл	[86]
2,4-Д	ВЭЖХ-УФ (230 нм)	Колонка Purospher® STAR RP-18 endcapped (5 мкм), Li-ChroCART® (150 мм × 4,6 мм ID)	Ацетонитрил (А) и 25 мМ фосфатный буфер (рН 3) (В). Скорость потока 1,0 мл/мин, объем вводимой пробы 10 мкл	65-1000 нг/мл	20 нг/мл	[87]
МЦПА				50-1000 нг/мл	15 нг/мл	
2,4-Д	ВЭЖХ-УФ (280 нм)	Колонка Supelcosil LC-18 (25 см × 4,6 мм внутренний диаметр, 5 мкм) (Supelco, Bellefonte, PA, США)	(А) вода, содержащая 0,5 % уксусной кислоты, и (В) ацетонитрил. Скорость потока 1,0 мл/мин	5,0-500 мкг/л	1,7 мг/л	[88]
2,4-ДХФ	ГХ	Колонку DB-5 с внутренним диаметром 0,25 мм (J&W Scientific)	Поток колонки, N ₂ (1,32 мл/мин). Детектор (FID), 30 мл/мин для азота (добавочный газ), поток H ₂ (40 мл/мин), поток воздуха (400 мл/мин)	10-1000 мг/л	4.1 мг/л	[95]

1.3.2. Спектроскопические методы определения ФКК

Для определения фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола [14] и 2,4-дихлорфеноксисукусной [16, 22, 32, 36, 39, 20] и феноксисукусной кислот [19] применена УФ-спектрофотометрия. Для установления максимума поглощения фенола, 2-хлорфенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола длину волны при анализе варьировали от 191 до 900 нм. Максимальная длина волны для 2,4-Д составила 284 нм.

Определение концентрации фенола, 2-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола в воде проводили при максимальных пиках поглощения с помощью спектрофотометра UV-Vis при длинах волн 269, 278 и 281 нм. Градуировочные графики для фенольных соединений линейными в тестируемых диапазонах (от 0,05 до 1,5 ммоль/л) с коэффициентами корреляции (R^2) 0,997 [15]. Концентрацию 2,4-Д в растворах определяли аналогично при 284 нм [13, 42, 50, 69, 58, 67, 30].

Адсорбцию 2-ХФ, 4-ХФ и 2,4-Д проводили с использованием спектрофотометра UVeVis Cary 100 (Varian Inc., Австралия) с проточной ячейкой при длинах волн 1272 нм (2-ХФ), 1277 нм (4-ХФ), 1278 нм (2,4-Д) [1].

1.3.3. Электрохимические методы определения ФКК

Определение фенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола в водной среде осуществляли вольтамперометрическим методом (ВАМ) в термостатированной трехэлектродной стеклянной ячейке объемом 0,04 л при комнатной температуре. В качестве рабочего использовался электрод из углеродной пасты. Электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод, противоэлектрод – платиновая проволока. Дифференциальные импульсные вольтамперометрические измерения выполнены с применением потенциостата/гальваностата AutoLab (PGSTAT 20, Eco Chemie B.V., Утрехт, Нидерланды). Электрод из углеродной пасты приготовлен путем смешивания порошка графита и парафинового масла. Электроды из модифицированной угольной пасты приготовлены таким же пу-

тем смешивания навески (5 и 10 мас. %) активированного угля (АС-NM, АС1500 или АС1800) с графитовым порошком и парафиновым маслом. Смесь выдерживали при 25 °С трое суток в эксикаторе. После этого пастой заполняли полость электрода (2 мм) диаметром 3 мм. Перед каждым использованием поверхность электрода протирали бумагой до получения гладкой поверхности. Пиковые потенциалы фенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола составляли 0,73-0,74, 0,75-0,76 и 0,78-0,79 В соответственно [15]. Пределы обнаружения составили: 0,042-0,056, 0,032-0,054, 0,021-0,038 ммоль/л для фенола, 4-хлорфенола и 2,4-дихлорфенола, соответственно. Диапазоны градуировочных графиков составляли 0,05-0,5 ммоль/л для всех соединений. LOD и LOQ уменьшались с возрастанием температуры модифицирования. По сравнению с немодифицированным электродом все новые пастообразные электроды показали значительно большую чувствительность при определении фенолов. Наименьшие LOD и LOQ установлены для электрода из углеродной пасты, модифицированного АС-NM. Предел определения 4-хлорфенола оказался равным 0,032 ммоль/л и намного меньше, чем при применении электрода, модифицированного мезопористым кремнеземом SBA-15 (1,4 мкмоль/л) и SBA-15-NH₂ (0,4 мкмоль/л) [96].

Циклическая ВАМ применена для определения 2,4-Д в электрохимической ячейке из боросиликатного стекла. Ячейка включает рабочий стеклоуглеродный электрод площадью 76,96 мм², электрод сравнения (Ag/AgCl-KCl 3,0 моль/л) и вспомогательный платиновый электрод [97].

Разработан электрохимический косвенный способ определения 2,4-Д (путем нитрования и, соответственно, получения электроактивной формы). Модификация электрода проводилась с использованием одноступенчатого электроосаждения висмутовой пленки на угольных электродах, напечатанных трафаретной печатью. Динамический линейный диапазон концентраций продукта нитрования 2,4-Д в буферном растворе с рН 11 составляет от 11,1 до 74,3 мкМ ($R^2 = 0,9988$). Пределы обнаружения и определения составили 3,15 и 10,5 мкМ соответственно. Способ применен для определения 2,4-Д в почве и воде [98].

Для определения диурана (ДИ), 2,4-Д и тебутиурана (ТБ) в природной воде применена дифференциальная импульсная вольтамперометрия с алмазным электродом легированный бором. Градуировочные графики для ДИ и 2,4-Д линейны в диапазоне 1,0 – 9,0 моль/л, для ТБ – 2,5 – 22,5 мкмоль/л. Пределы обнаружения 0,035, 0,12 и 0,34 мкмоль/л для ДИ, 2,4-Д и ТБ соответственно [99].

В результате анализа крупнейших поисковых систем springer.com, onlinelibrary.wiley.com, sciencedirect.com и pubs.rsc.org (Рис. 1.13) выявлено, что число упоминаний активных углей в качестве сорбентов ФКК в период с 2012 по I квартал 2022 гг. ежегодно увеличивается.



Рисунок 1.13. Число упоминаний активных углей в качестве сорбентов ФКК в научных системах с 2012 по 2022 гг.

Таким образом, можно сделать вывод, что для определения ФКК применяются современные инструментальные методы, такие как: хроматография (57,7 %), спектрофотометрия (32,7 %) и электрохимические (9,6 %) методы.

Углеродные адсорбенты применяются в различных отраслях промышленности. Традиционными потребителями являются: очистка воды и воздуха, медицина и фармацевтика, пищевая промышленность и другие.

В качестве сырьевых материалов для синтеза активных углей в последнее время наиболее широко используются каменные угли и другие горючие ископаемые, древесное сырье. Сохраняется интерес к использованию для аналитического извлечения и концентрирования материалов растительного происхождения, в особенности отходов их переработки [100].

Новым направлением в применении угольных сорбентов является разработка способов магнитной твердофазной экстракции. Развитие этого метода для аналитической экстракции сдерживается тем, что при синтезе большинства углеродных сорбентов получают композиты, где магнитные частицы расположены в порах, сообщающихся с окружающей средой, т.е. не покрыты сплошной оболочкой [101]. Этот фактор ухудшает десорбцию, ограничивает применение в кислых и агрессивных средах. Поэтому количество работ, в которых угольные сорбенты используют для МТФЭ достаточно мало.

В настоящей работе предлагаются новые направления развития магнитной твердофазной экстракции с применением угольных сорбентов, получаемых из растительного сырья: экстракция с применением шипучих таблеток, он-лайн экстракция в динамических условиях. Также предлагаются способы синтеза магнитных сорбентов, обеспечивающие возможность применения сорбентов в кислых и агрессивных средах.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Приборы, реактивы и материалы

Модельные растворы объектов исследования готовили с применением стандартных образцов 2,4-Д (ГСО 9105-2008, Эколан РФ), 2,4-ДМ, 2,4-ДП, 2,4-ДХФ и 4-ХФ (не менее 98 % чистого вещества, Merck, США) и дистиллированной воды.

Растительное сырьё – рисовую (РШ) и гречневую шелуху (ГШ), лузгу подсолнечника (ШП) и стебли лаванды (СЛ) (Краснодарский край) сжигали в муфельной печи ПМ-10 (ОАО «Электроприбор», РФ). Полученный уголь измельчали на планетарной мельнице с двумя держателями Pulverisette 5 classic line (Fritsch, Германия). При измельчении сорбента использовали изопропиловый спирт (Промхим, Россия), поливинилпирролидон (ПВП) (average mol wt 10.000, Sigma-Aldrich) и шары из оксида циркония, легированные оксидом иттрия (Fritsch, Германия).

Для модифицирования сорбента использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., Ленреактив, РФ), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ос.ч, Merck, США), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ленреактив, Россия). Все растворы готовили в бидистиллированной воде. Для интенсификации синтеза сорбента применяли озвучивание в ультразвуковой ванне Branson B1510 ultrasonic bath при частоте 22 кГц. Синтез магнитного сорбента проводили с применением верхнеприводной мешалки ES8300 (EKROSKHIM, Russia). Нагревание реакционной системы проводили в термостате RE 415 GLCK 1911 thermostat (LAUDA, Germany). Магнитный сорбент отделяли неодимовым магнитом (1.49 Тл, ПО «Альт», РФ).

Гранулометрический анализ полученного сорбента осуществляли при помощи лазерного анализатора размера частиц (Analysetta 22 MicroTec plus) (оксигидраты с УЗ – 60 сек, количество сканов – 5 раз). Удельную поверхность сорбента (S , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) определяли методом БЭТ на анализаторе 3Flex (Micromeritics, США). Кривые намагниченности получали с применением виб-

рационного магнитометре Lake Shore 7407 VSM (LakeShore Cryotronics, Inc, США). ИК-спектры сорбентов получали с применением ИК-Фурье спектрометра Инфралюм ФТ-08 (Люмэкс, РФ).

Для десорбции сорбента применяли ацетонитрил (ч.д.а., Ekos-1, Russia), ацетон (ч.д.а., Ленреактив, РФ), изопропиловый спирт (ч.д.а., Ленреактив, Россия) и NaOH (ч.д.а., Ленреактив, РФ). Для подкисления и подщелачивания применяли NaOH и HCl (ч.д.а., Ленреактив, РФ).

Взвешивание проводили на весах лабораторных ВЛТЭ-510Т (Весовые Технологии, РФ) и аналитических Vibra AF 225DRCE (Vibra, Япония). Для фильтрования применяли тефлоновые фильтры Текнокрома (Испания).

Для изготовления таблеток использовали винную кислоту, карбонат и гидрокарбонат натрия (ч.д.а., Ленреактив, РФ). Дзета-потенциал измеряли на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd., Великобритания).

Отбор проб почв с полей Ставропольского края осуществляли с помощью тростевого бура (Элтемикс, РФ). Модельные образцы почв – чернозем, выщелоченный из фоновой зоны с минимальным антропогенным влиянием, отбирали из заказника «Озеро Барково» (Белгородская область). Дериватизацию анализов проводили хлорангидридом уксусной кислоты или уксусным ангидридом (ос.ч., Fisher Chemical, США). Дериваты экстрагировали n-гексаном (х.ч. Экос-1, РФ). Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (ГОСТ 58144-2018, Тимерхан, РФ). Перемешивание проб в процессе дериватизации осуществляли с помощью орбитального шейкера OHAUS SHRK07AL1 (OHAUS, США).

Упаривание концентратов выполняли на испарительном концентраторе в токе азота EvaPor (Пущинские Лаборатории, РФ).

Определение равновесных концентраций при изучении сорбции проводили методом капиллярного электрофореза с помощью системы «Капель-104Т» (Люмэкс, РФ). Анализ проб проводили методом ГХ-МС с применением хроматографа Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD. Объем инжектированной пробы составил 1.0 мкл, деление потока 30:1. Использовали

неполярную колонку: HP-5MS UI (30 м x 0,250 мм x 0,25 мкм), фаза – (5 % фенил)-метилполисилоксан. В качестве газа-носителя применен гелий, со скоростью движения 1.0 мл/мин. Температура узла ввода пробы – 270 °С, температура MSD 250 °С. Электронная ионизация выполнялась электронами с энергией 70 эВ.

Общая схема научных исследований представлена на Рис.2.1.

2.2. Синтез магнитных угольных сорбентов

Получение угля из растительного сырья. Исходное сырье – рисовую шелуху, шелуху подсолнечника, стебли лаванды, шелуху гречихи сжигали в муфельной печи в течение 3 часов при 600 ± 20 °С. Далее смешивали 10 г полученного угля со 150 г изопропилового спирта, 1 г поливинилпирролидона и 300 г циркониевых шаров, легированных оксидом иттрия, диаметром 2 мм. Далее уголь измельчали на лабораторной планетарной мельнице с 2 держателями при 250 об/мин в течение 40 мин. Угольный сорбент промывали до pH 7 и просеивали через микропрецизионные сита (размер ячеек 5 мкм). Гранулометрический анализ проводили с помощью лазерного анализатора размера частиц (оксигидраты с УЗ – 60 сек, количество сканов – 5).

Синтез магнитного угольного сорбента. Полученный активный уголь из растительного сырья массой 3,3 г добавляли к 300 мл бидистиллированной воды. Далее суспензию озвучивали ультразвуком в течение 10-15 минут при частоте 22 кГц и 70 °С. Сорбент перемещали в колбу, перемешивали (500 об/мин) при нагревании до 70 °С.

К 50 мл бидистиллированной воды, нагретой до 70 °С добавляли по отдельности $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,7 г) и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1,4 г), а затем одновременно по 4-6 мл вносили в колбу с суспензией активного угля. Далее суспензию перемешивали в течение 10 минут при 1000 об/мин и добавляли 11 мл 25 % раствора NH_4OH . Перемешивали осуществляли еще в течение 2-х часов. Полученный магнитный угольный сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ извлекали магнитом, промывали дистил-

лированной водой до pH 7 и консервировали в бидистиллированной воде. Таким образом получали образцы сорбентов РШ-1, ШП-1, ГШ-1, СЛ-1 [102].



Рисунок 2.1. Схема получения сорбентов и их применение для сорбционного концентрирования

Пиролиз магнитного угля. Активный уголь, модифицированный наночастицами магнетита, переносили в тигель и нагревали в среде азота до 650 ± 20 °C в течение 3 часов. Получали сорбенты РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-2.

Общая схема синтеза сорбента представлена на Рис. 2.2.

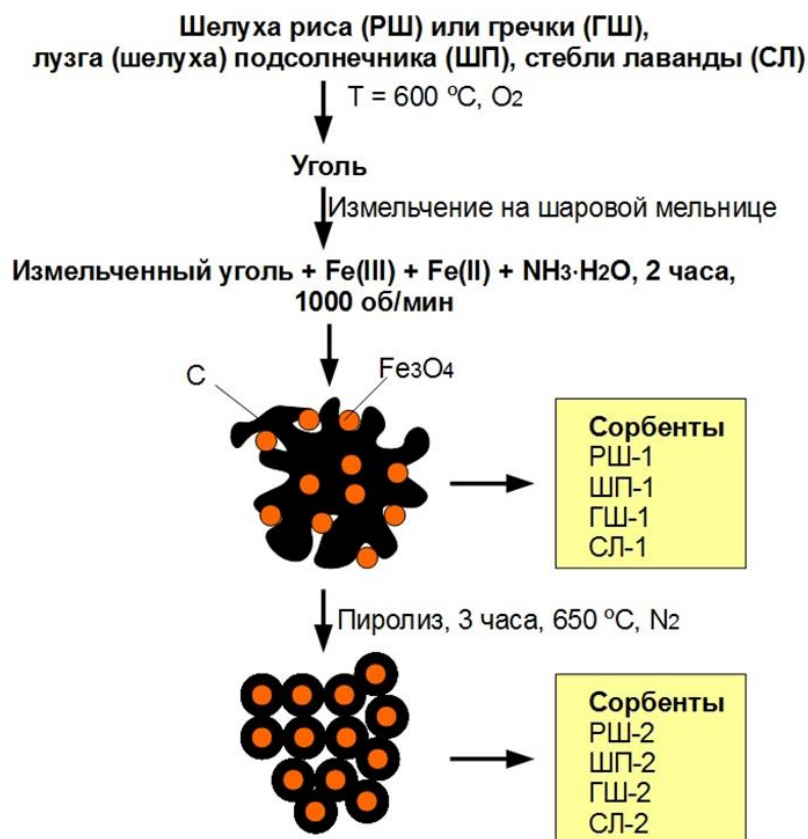


Рисунок 2.2. Общая схема синтеза магнитных сорбентов

2.3. Сорбционное концентрирование хлорфеноксикарбоновых кислот

Выбор массы сорбента. К 20 см³ раствора сорбата с концентрацией 1 мкг/л добавляли 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 г магнитного сорбента. Суспензию перемешивали в течение 30 мин с помощью верхнеприводной мешалки. Сорбент отделяли от раствора неодимовым магнитом.

Продолжительность сорбции. К 20 см³ раствора сорбата с концентрацией 1 мкг/л добавляли 0.02 г магнитного сорбента. Суспензию перемешивали в течение 1; 2; 3; 4; 5; 10 и 20 минут. Продолжительность сорбции определяли как выход кривой зависимости степени извлечения от времени на плато.

Выбор pH раствора. К 20 см³ раствора сорбата с концентрацией 1 мкг/л добавляли 0.02 г магнитного сорбента. pH суспензии варьировали от 1 до 10 путем добавления концентрированного раствора HCl или NaOH. Суспензию перемешивали в течение 30 мин.

Сорбция в статических условиях и построение изотерм сорбции. К 20 см³ раствора сорбата с рН 3 и исходной концентрацией (c_0) 1 – 800 мг/дм³ добавляли 0.02 г магнитного сорбента. Суспензию перемешивали в течение 5 мин. Сорбент отделяли от раствора неодимовым магнитом. Определяли равновесную концентрацию вещества в растворе. По полученным данным рассчитывали степени извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D) и значения предельной сорбции (Q , мг/г) [102].

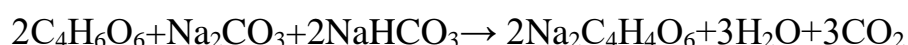
Изучение десорбции и возможности регенерации сорбентов. К 10 см³ раствора сорбата с концентрацией 1 мкг/л, добавляли 0.02 г магнитного сорбента. Сорбционное концентрирование проводили в течение 30 мин. После извлечения сорбента неодимовым магнитом проводили десорбцию раствором щелочи NaOH, ацетонитрила или изопропилового спирта. Возможность повторного использования сорбента оценивали по снижению степени извлечения после 5 циклов сорбции-десорбции.

При выборе параметров сорбционного концентрирования, обеспечивающих максимальные степени извлечения аналитов (масса сорбента, рН, продолжительность процесса), изучении сорбции в статических условиях и десорбции равновесные концентрации определяли методом капиллярного электрофореза. В остальных исследованиях использовали метод газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.

Устойчивость магнетита в составе магнитных сорбентов в кислой среде. К суспензии магнитного угольного сорбента добавляли раствор концентрированной HCl до рН 0; 1; 2; 3; 4; 5 и 6. Растворение наночастиц магнетита контролировали, измеряя концентрацию общего железа в растворе фотометрическим методом с 1,10-фенантролином перед добавлением кислоты и далее каждый час в течение 12 часов.

2.4. Получение шипучих таблеток для концентрирования хлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов

Для повышения эффективности извлечения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов, сокращения времени проведения анализа, в том числе в полевых условиях разработан способ сорбции концентрирования с помощью шипучих таблеток (ШТ). В основе действия шипучих таблеток находится реакция:



Таблетки получали формованием шипучей композиции с магнитным углем. Сущность метода заключается в том, что таблетка, помещенная в раствор, распадается. При этом за счет выделения углекислого газа раствор перемешивается, а плавающий, за счет выделения газа сорбент, извлекает аналиты из раствора [103]. Общая схема применения таблеток в качестве экспресс-метода сорбционного концентрирования представлен на Рис. 2.3. Процедура концентрирования включает следующие этапы:

I – шипучую угольную таблетку (или на основе другого материала) помещали в анализируемый раствор;

II – перемешивание раствора за счет выделения CO_2 ;

III – отделение сорбента неодимовым магнитом;

IV – перенос сорбента в сосуд для десорбции;

V – десорбция органическим растворителем и отделение сорбента;

У – упаривание концентрата;

VI – инъектирование пробы с последующим определением методом ГХ-МС.

Шипучая таблетка на
основе магнитного
угля

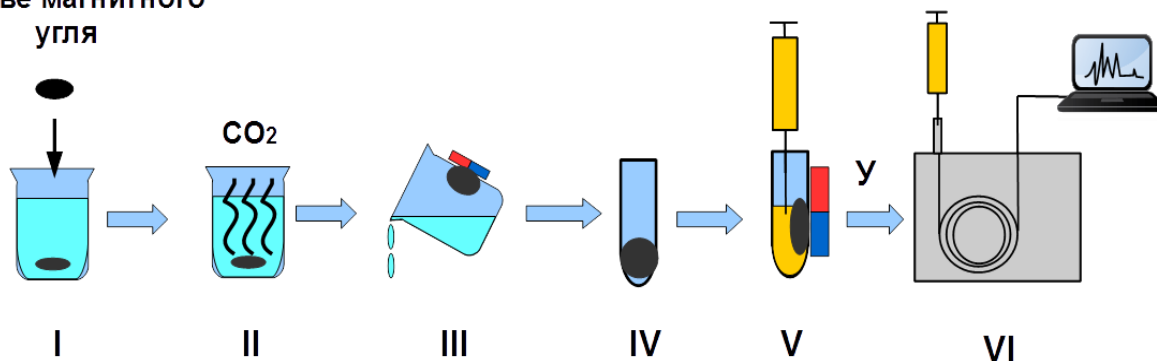


Рисунок 2.3. Схема выполнения анализа водных растворов с применением шипучих таблеток

Для получения шипучих таблеток магнитный активный уголь из РШ смешивали с порошкообразными $C_4H_6O_6$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $NaHCO_3$ в различных соотношениях (Табл. 2.1). Масса углеродного сорбента установлена по п.2.2 и составляет 0.02 г.

Таблица 2.1 – Состав шипучих таблеток

№	Состав таблетки (г)			
	Fe_3O_4/C	Винная кислота	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	$NaHCO_3$
1	0.02	0.45	0.20	0.25
2	0.02	0.49	0.20	0.22
3	0.02	0.54	0.20	0.17
4	0.02	0.57	0.20	0.15
5	0.02	0.61	0.20	0.12

Порошкообразные исходные вещества спрессовывали с помощью механической пресс-формы (Рис. 2.4 а) в таблетки диаметром 10 мм и высотой 5 мм (Рис. 2.4 б). Параллельно аналогичным образом готовили таблетки из немагнитного угля в соотношениях, указанных в Табл. 2.1.

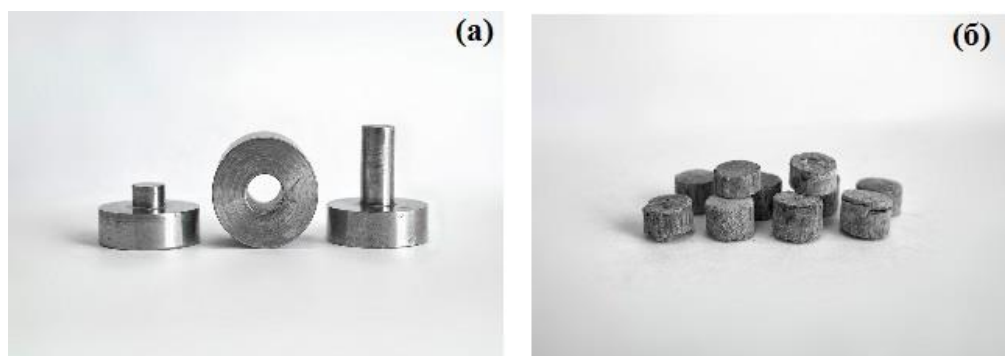


Рисунок 2.4. Приготовление шипучих таблеток для сорбции ФКК и их метаболитов: форма для выбивания таблеток (а); внешний вид шипучих таблеток на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (б)

Подготовка модельных проб для анализа. Природную воду предварительно пропускали через тефлоновый фильтр с размером пор 0.22 мкм. Модельные растворы для сорбции готовили добавлением известных концентраций ФКК и их метаболитов к 20 мл проб природной воды. Доводили рН раствора до нейтральной среды (рН 7.0).

Для анализа пробы почвы ее выдерживали в сушильном шкафу при 30 °С до воздушно-сухого состояния. Навеску почвы (20 г) помещали в стакан, добавляли 20 мл 0.1 М раствора щелочи и перемешивали в течение 10 мин. Раствор отделяли и доводили концентрированной HCl до рН 7.0.

Установление продолжительности сорбции. Шипучую таблетку помещали в раствор с нейтральной реакцией среды. Мгновенно происходило интенсивное перемешивание за счет выделения CO_2 и дополнительно происходил эффект высаливания за счет образования тартрата натрия (образуется при протекании реакции 1). После прекращения выделения CO_2 и полного растворения шипучей таблетки измеряли рН раствора. Анализировали продолжительность выделения углекислого газа и эффективность извлечения аналитов. Далее магнитный уголь извлекали неодимовым магнитом и осуществляли десорбцию путем добавления 1 мл ацетона. Определение концентрации ФКК и их метаболитов осуществляли методом ГХ-МС. Строили зависимости площади хроматографических пиков от времени сорбции [104].

Так как pK_a ДХФК составляет от 2.64 до 4.8 (Табл. 1.1), то состав шипучей таблетки должен обеспечивать pH раствора после сорбции около 3.0, а также максимально длительное выделение CO_2 .

2.5. Оценка эффективности сорбционного концентрирования

Эффективность сорбционного концентрирования оценивали по степени извлечения (R , %), коэффициентам распределения (D , мл/г), а также рассчитывали показатели равновесной сорбции (a_p , ммоль/г):

$$R = 100 \times (c_0 - c) / c_0, \quad (2.1)$$

$$D = R V / [(100 - R) m], \quad (2.2)$$

$$a_p = [(c_0 - c) \times V] / m, \quad (2.3)$$

где c_0 и c – концентрации аналита в растворе до и после сорбционного концентрирования соответственно, ммоль/мл, V – объем водного раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Сорбцию аналита в конкретный момент времени (a_t , ммоль/г) вычисляли по уравнению:

$$a_t = [(c_0 - c_t) V] / m, \quad (2.4)$$

где c_t – концентрация вещества в заданный момент времени, ммоль/мл.

Для сорбции в динамических условиях изучали эффективность сорбции в зависимости от скорости пропускания раствора аналита. Контроль проводили, отбирая порции раствора аналита после выхода из колонки. Далее определяли концентрацию аналита в пробе. Строили выходные кривые сорбции в координатах $c/c_0 = f(V)$, где c и c_0 – концентрации аналита на выходе из колонки и на входе в нее соответственно; V – объем пробы, пропущенный через колонку, мл.

Устанавливали объем до проскока $V_{10\%}$ (мл) и коэффициент концентрирования K :

$$K = c_{ТВ} / c_0, \quad (2.5)$$

где c_0 и $c_{ТВ}$ – концентрация аналита в водном растворе и в объеме сорбента (мг/мл) к моменту достижения 10 %-ного проскока соответственно (2.2). За ве-

личину $V_{10\%}$ принимали объем пробы (V , мл), пропущенный через колонку, который соответствует 95 – 100 % извлечению аналита [105].

$$c_{\text{ТВ}} = m/V_{\text{ТВ}}, \quad (2.6)$$

Масса 1 см³ угля растительного происхождения составляет 0,2 г. При эксперименте использовали навеску углей объемом 2,0 – 2,5 см³ и объем раствора аналита 100 см³. Выходные кривые получали на прототипе установки (Рис. 4.1, Глава 4).

2.6. Определение феноксикарбоновых кислот и их метаболитов

Определение методом капиллярного электрофореза. Капиллярный электрофорез использовали при определении аналитов при построении изотерм сорбции и обосновании условий сорбционного концентрирования. При этом использовали растворы в бидистиллированной воде и практически отсутствовали мешающие влияния.

Анализ выполняли с применением системы капиллярного электрофореза «Капель-105Т». Перед определением капилляр (длина – 60 см, внутренний диаметр – 75 мкм) промывали последовательно растворами HCl, NaOH, бидистиллированной водой, затем рабочим буферным раствором в течение 10 мин. Работоспособность системы проверяли, снимая электрофореграмму в отсутствии аналита. Критерий готовности системы – стабильность базовой линии.

Электрофоретическое разделение и определение проводили при следующих условиях: длина волны детектора – 275 нм, рН 10.8 (боратный буферный раствор), приложенное напряжение +25 кВ, давление инжектирования пробы – 30 мбар, время инжектирования пробы 5 сек. Электрофореграмма смеси аналитов представлена на Рис. 2.5.

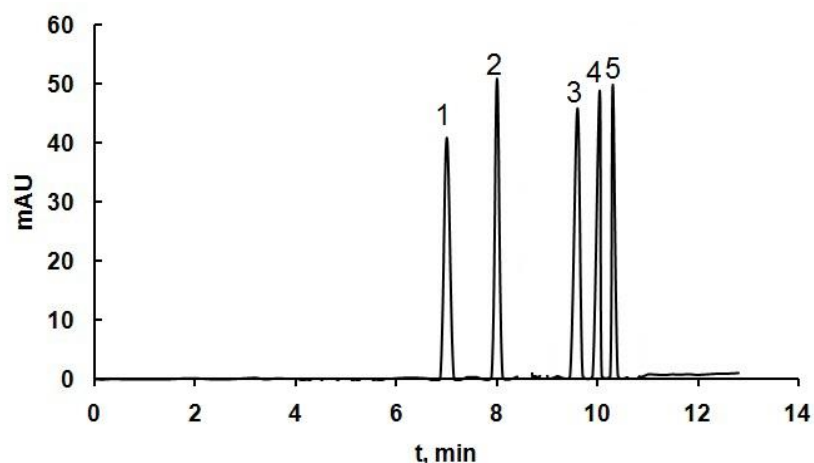


Рисунок 2.5. Электрофореграмма модельной смеси аналитов в бидистиллированной воде. Идентификация пиков: 1 – 4-ХФ, 2 – 2,4-ДХФ, 3 – 2,4-Д, 4 – 2,4-ДП, 5 – 2,4-ДМ

Определение методом ГХ-МС без дериватизации. Применяли для анализа высокозагрязненных матриц, где невозможно применение дериватизации уксусным ангидридом. Хроматограмма смеси представлена в Главе 5, разд. 5.1. Другие варианты определения аналитов представлены в Главе 5.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Главе 3 представлены экспериментальные результаты извлечения и концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов магнитными углями. Приведены результаты анализа физико-химических характеристик магнитных сорбентов, установлено влияние их свойств на сорбцию и десорбцию ФКК и ХФ в статических условиях с применением шипучих таблеток и в динамических условиях. Приведена схема выбора сорбентов в зависимости от объекта исследования.

3.1. Исследование физико-химических свойств магнитных сорбентов на основе растительного сырья

Химический состав. Химический состав сорбентов РШ-1, ШП-1, ГШ-1, СЛ-1, полученных способом соосаждения и РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-2 после дальнейшей обработки пиролизом отличаются (Табл. 3.1). Во всех случаях для сорбентов после пиролиза увеличивается содержание углерода на 5 – 6 %.

Таблица 3.1 – Химический состав магнитных углеродных сорбентов

Магнитный углеродный сорбент	Химический состав					
	C, %	H, %	N, %	S, %	O*, %	Зола, %
РШ-1	34,18	3,20	0,11	0,12	10,14	52,25
ШП-1	38,22	2,78	0,09	0,15	8,65	50,11
ГШ-1	31,96	2,52	0,45	0,36	5,81	58,90
СЛ-1	40,56	1,94	0,08	0,12	6,02	51,28
РШ-2	40,95	2,33	0,09	0,11	6,75	49,77
ШП-2	43,09	2,05	0,08	0,14	4,55	50,09
ГШ-2	36,85	1,87	0,31	0,22	3,77	56,98
СЛ-2	45,82	1,53	0,08	0,10	3,43	49,04

Функциональные группы. На ИК-Фурье спектрах наиболее интенсивны полосы около 1600-1610 см⁻¹, соответствующие колебаниям -C=C-групп и 3250-3300 см⁻¹, соответствующих колебаниям ОН-групп. Интенсивность колебаний ОН-групп несколько меньше, чем в исходном сорбенте, который получен способом соосаждения. В сорбентах РШ-1 и РШ-2 также установлены полосы,

характерные для кремнийсодержащих групп при 804, 957 и 1087 см^{-1} . При 576 – 578 см^{-1} наблюдаются колебания Fe-O связей (Рис. 3.1) [106].

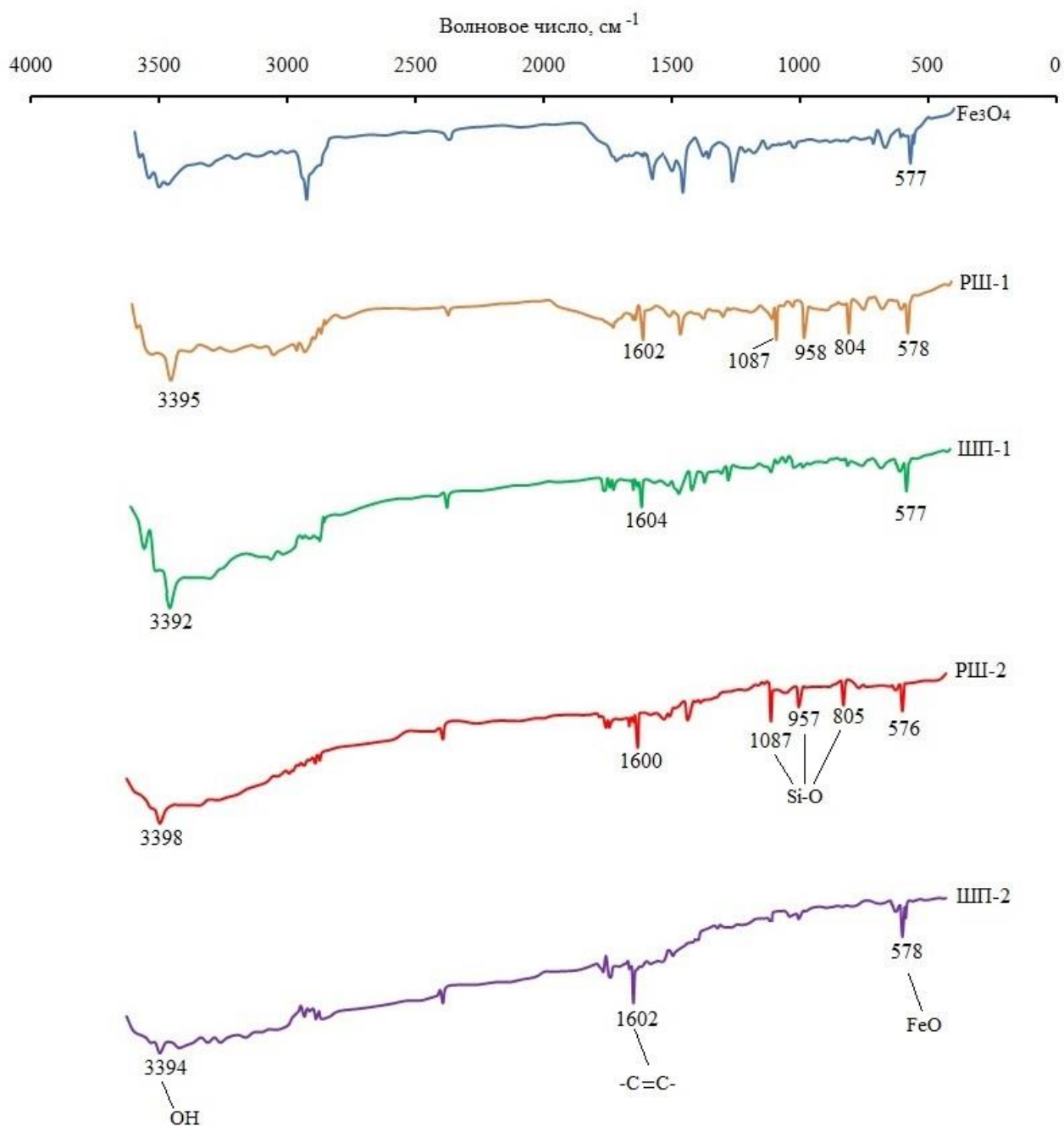


Рисунок 3.1. Функциональные группы в магнитных углях растительного происхождения согласно данным ИК-Фурье спектроскопии

Наличие в структуре PШ-1 и PШ-2 кремния также подтверждается при анализе дифрактограмм: получены широкие пики при 2θ 20–29°, которые характерны для аморфного кремния (Рис. 3.2) [107]. Для всех сорбентов на ди-

фрактограммах установлены пики магнетита (2θ 30.38°, 35.58°, 44.14°, 53.48°, 57.08° и 62.66°), соответствующие значениям интенсивностей (211), (311), (400), (422), (511) и (440) [108].

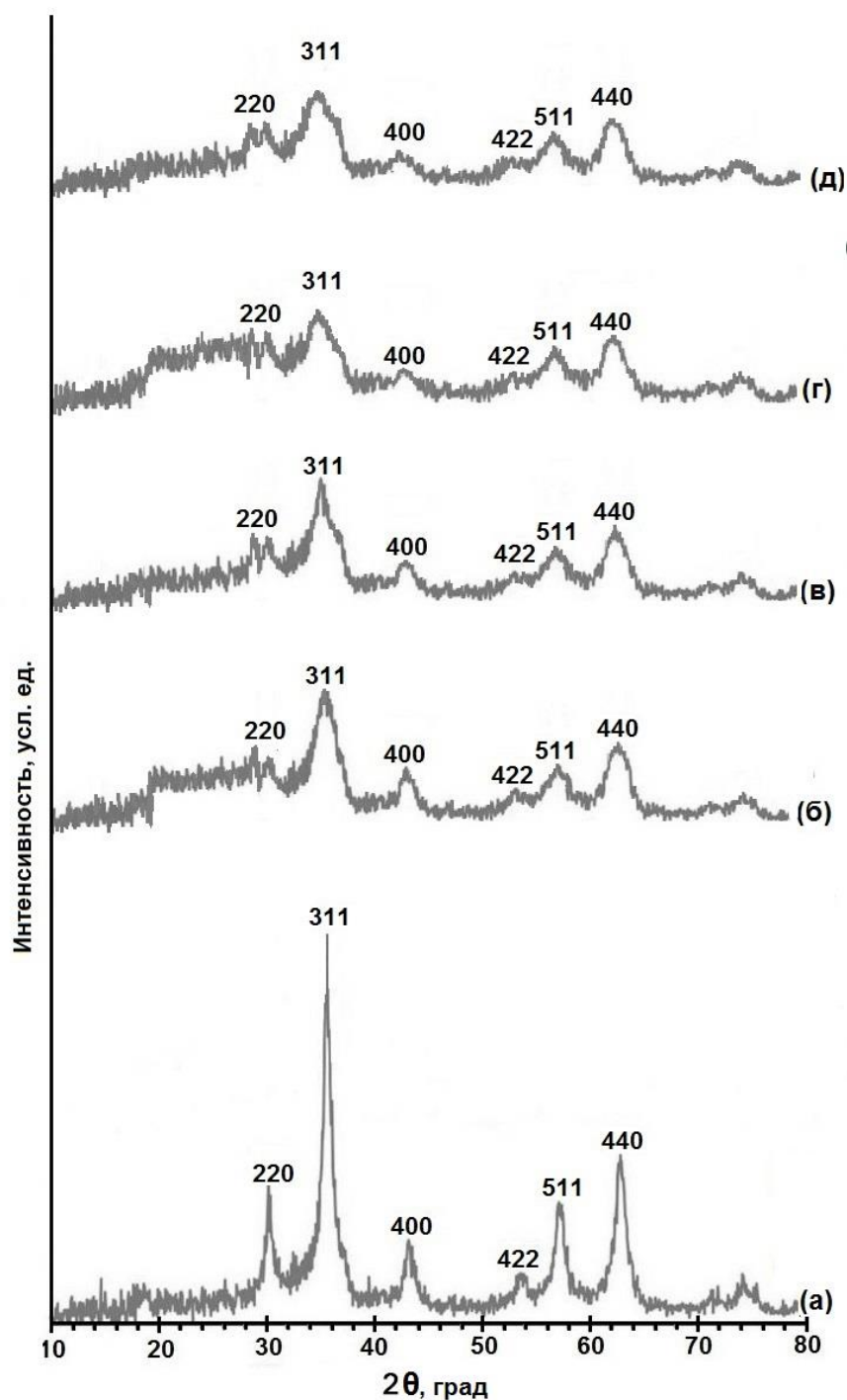


Рисунок 3.2. Дифрактограммы образцов Fe₃O₄ (а), PШ-1 (б), ШП-1 (в), PШ-2 (г), ШП-2 (д)

Размер частиц сорбента. Размер частиц сорбента составил (Рис. 3.3, Табл. 3.2): 0,3 – 1,4 мкм (РШ-1); 0,6 – 1,7 мкм (ШП-1); 0,9 – 1,8 (ГШ-1); 1,2 – 2,5 (СЛ-1). После пиролиза размеры частиц незначительно уменьшаются (на 0,1 – 0,2 мкм), а также частицы агрегируются в более крупные по сравнению с магнитными углями, полученными способом соосаждения [102].

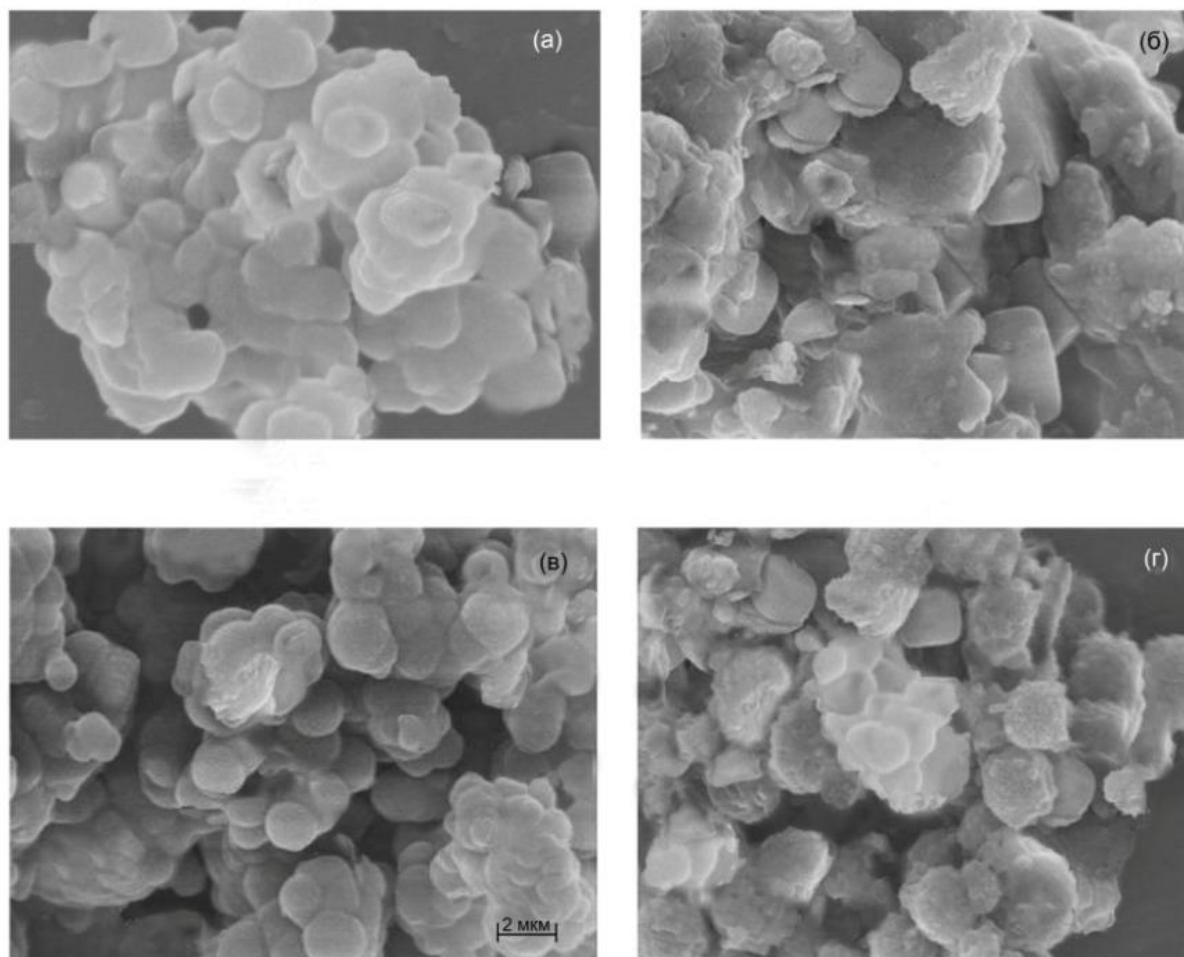


Рисунок 3.3. Микрофотография сорбентов ШП-1 (а), СЛ-1 (б), РШ-1 (в), ГШ-1 (г)

Размеры магнитных наночастиц Fe_3O_4 сорбента по результатам просвечивающей микроскопии (Рис. 3.4) составили от 8 до 22 нм.

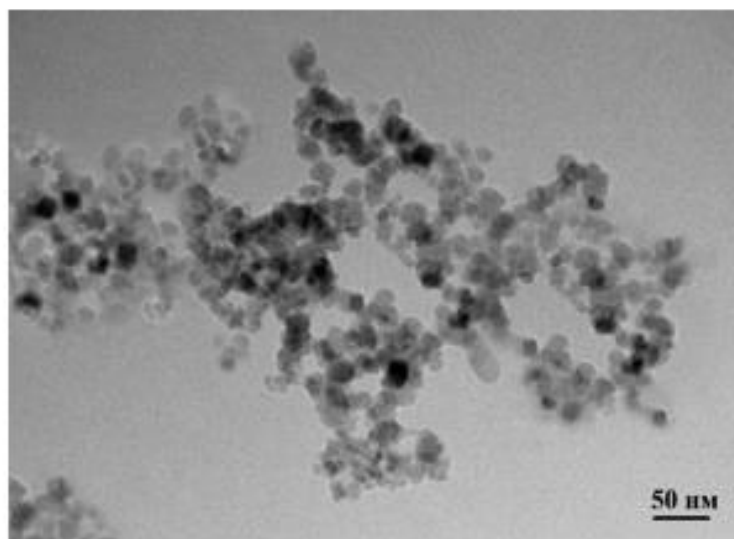


Рисунок 3.4. Микрофотография наночастиц магнетита (просвечивающая микроскопия)

Магнитные свойства сорбента. Из-за крупного размера углеродной оболочки вокруг магнитных частиц, намагниченность насыщения существенно снижается, но достаточна для проведения сорбции. Она составляет 60 э.м.е./г для наночастиц Fe_3O_4 и 7,2 э.м.е./г для РШ-1 (Рис. 3.5), который характеризуется максимальной намагниченностью среди сорбентов без обработки пиролизом.

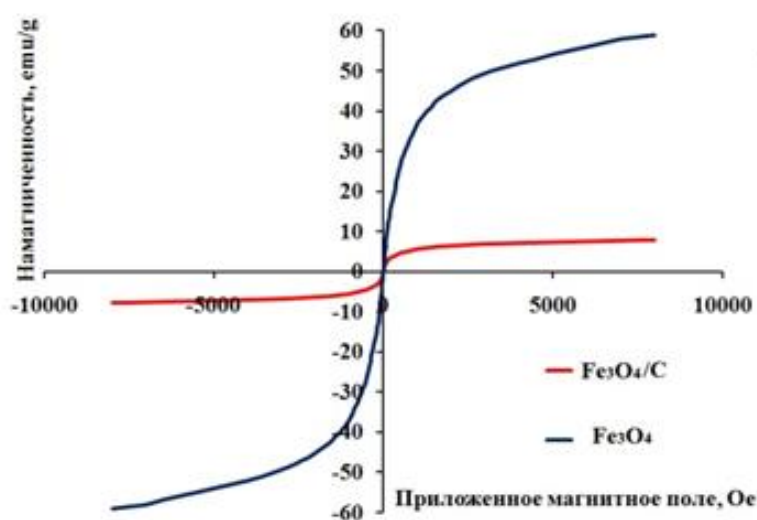


Рисунок 3.5. Кривые намагниченности Fe_3O_4 и магнитного активного угля $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (РШ-1)

Намагниченность насыщения (Табл. 3.2) зависит от размера оболочки вокруг магнитного ядра, соответственно, с увеличением размера частиц она снижается. Максимальная намагниченность насыщения (7.2 э.м.е/г) установлена для РШ-1, минимальная (1.8 э.м.е/г) – для СЛ-1.

При нагревании в инертной среде образуется композит, в котором наночастицы магнетита полностью запечатаны в углеродной оболочке (Рис. 3.6). Это существенно улучшает магнитные свойства сорбента: намагниченность насыщения возрастает в 2 – 6 раз (Табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Свойства магнитных углеродных сорбентов

Магнитный углеродный сорбент	Средний размер частиц сорбента, мкм	Намагниченность насыщения, э.м.е/г	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
РШ-1	0,7	7.2	892	0,295	2,24
ШП-1	1.1	4.0	349	0,176	4,31
ГШ-1	1.2	4.0	228	0,194	3,85
СЛ-1	1.8	1.8	109	0,105	8,17
РШ-2	0,6	15.7	694	0,235	2,82
ШП-2	1,0	14.3	318	0,158	4,87
ГШ-2	1,1	14.5	238	0,182	4,33
СЛ-2	1,6	11.3	117	0,089	7,65

Применение пиролиза приводит к незначительному уменьшению размеров частиц сорбента. Данные сканирующей микроскопии показывают существенное изменение структуры сорбента (Рис. 3.6). Вокруг наночастиц магнетита образуется сплошная углеродная оболочка. Образуется частица по типу «ядро-оболочка». Размер таких частиц 40 – 50 нм. В большинстве случаев они агрегированы из 20 – 25 частиц общим размером до 1 мкм (Рис. 3.7).

Возможные механизмы формирования композита на основе наночастиц магнетита и углей растительного происхождения представлены в Приложении 1 на стр. 142 [109-116].

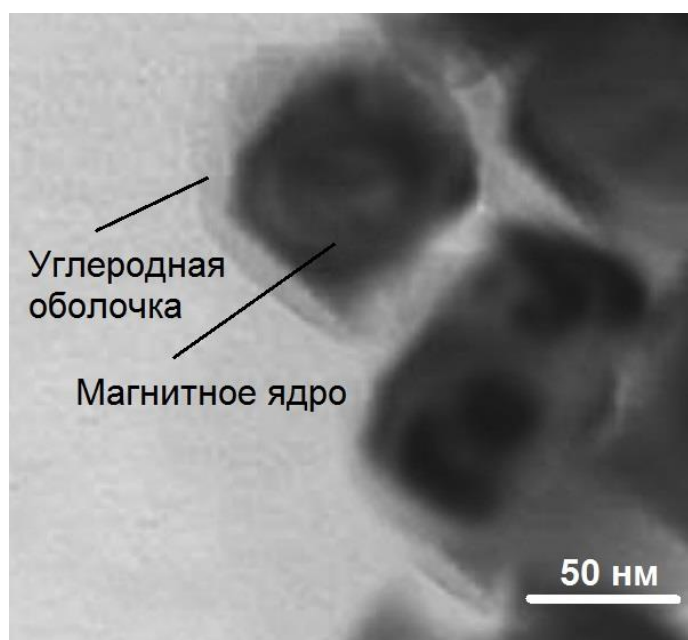


Рисунок 3.6. Структура частицы сорбента РШ-2 по данным просвечивающей микроскопии

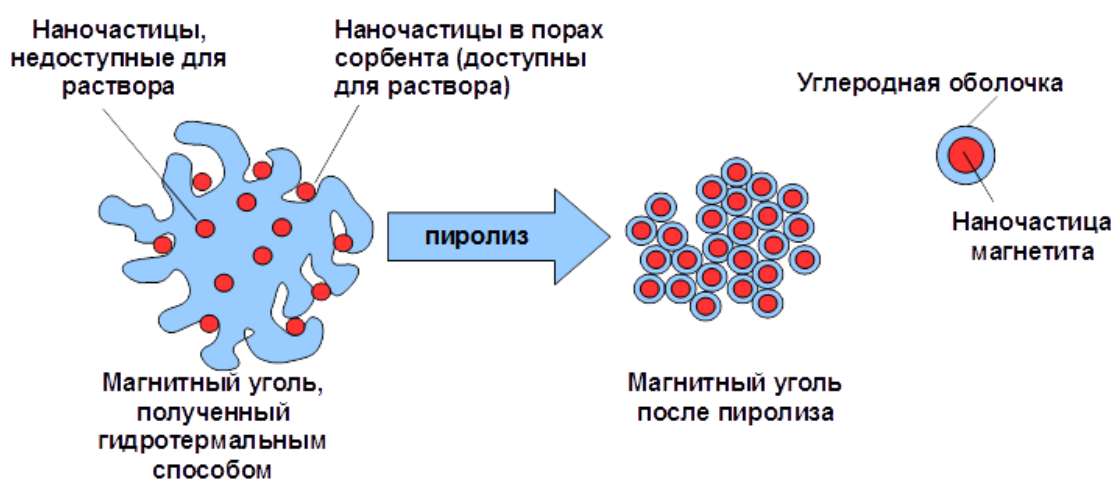


Рисунок 3.7. Структура магнитных сорбентов, полученных способом соосаждения и после пиролиза

Устойчивость магнетита в составе магнитных углей в кислой среде.

Вторым преимуществом сорбентов, полученных с применением дополнительной обработки пиролизом, является их устойчивость в кислой среде. Сорбенты стабильны до 12 ч в среде 1М раствора HCl (Рис. 3.8). Значительной эмиссии железа в виде солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в раствор при не установлено. Некоторое увеличение концентрации в начальный момент времени обусловлено растворением небольшого количества наночастиц магнетита, оставшихся на поверхности

сорбента. Сорбенты без обработки пиролизом нежелательно применять при $\text{pH} < 3$, поскольку начинается растворение ядер магнетита в не закрытых порах (см. Рис. 3.7).

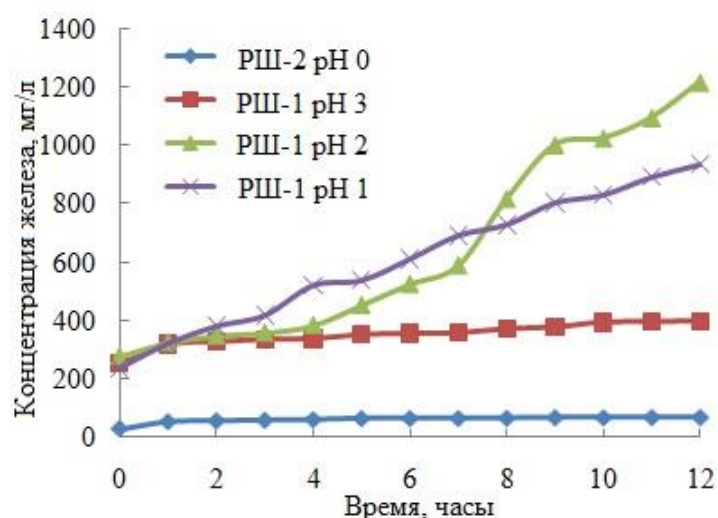


Рисунок 3.8. Устойчивость магнитных наносорбентов в кислых средах

В синтезированном способе соосаждения сорбенте часть наночастиц магнетита оказывается «запечатаны» полностью в порах сорбента, а часть находится в порах, имеющих связь с окружающей средой, куда могут проникать подкисленные растворы, способные растворять Fe_3O_4 (Рис. 3.7). Кислые растворы могут свободно проникать в такие поры и приводить к растворению Fe_3O_4 , ухудшая магнитные свойства композита. Установлено, что при $\text{pH} > 3$, растворение Fe_3O_4 в HCl происходит медленно (Рис. 3.8). Это позволяет многократно применять сорбент практически без потери его магнитных свойств. Примерно после 4 цикла сорбции-десорбции установлено более существенное снижение намагниченности и требуется замена сорбента.

3.2. Выбор условий сорбционного концентрирования. Возможные механизмы сорбции.

Условия синтеза и физико-химические свойства сорбентов на основе РШ, ГШ, ШП и СЛ не оказывают значительное влияние на эффективность извлечения при варьировании дозы сорбента и времени сорбции. Максимальные степе-

ни извлечения при объеме раствора сорбатов 10 см³ достигаются при массе сорбента 20 мг и продолжительности сорбции 5 мин (Рис. 3.9) [102].

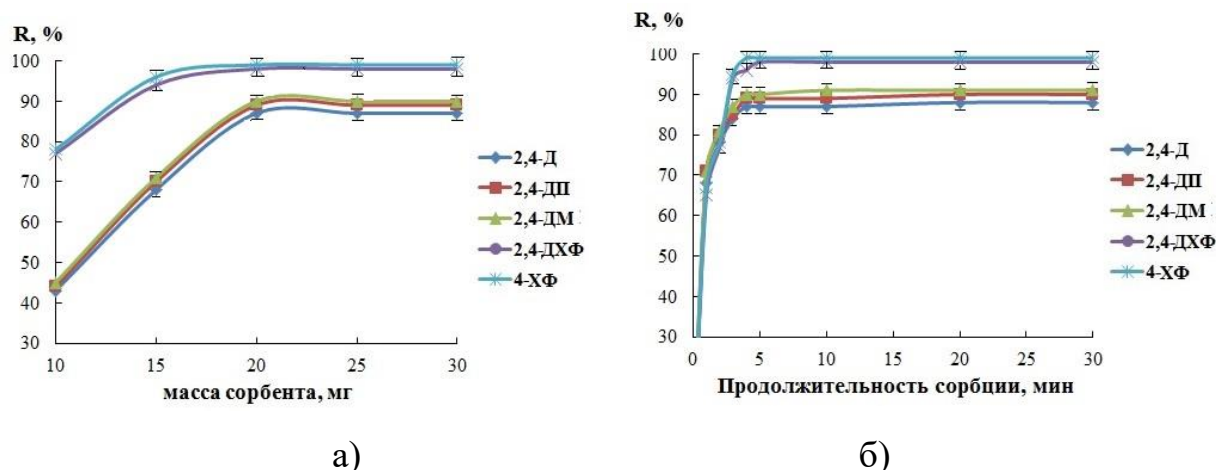


Рисунок 3.9. Зависимость степеней извлечения ФКК и ХФ от массы сорбента (а) и продолжительности сорбции (б) сорбентом РШ-1

Равновесие при сорбции феноксикарбоновых кислот достигается быстрее (в течение 3 минут) по сравнению с хлорфенолами (Рис. 3.9 б). Возможно, это связано с высоким сродством между ФКК и кислородсодержащими группами на поверхности углерода.

Сорбция феноксиуксусных кислот и хлорфенолов зависит от рН. Наиболее эффективна сорбция в кислой среде (Рис. 3.10). При использовании сорбентов РШ-1, ШП-1, ГШ-1 и СЛ-1 максимальная степень извлечения достигается при рН 3 – 4 для всех веществ. При использовании сорбентов РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-1 область значений рН, обеспечивающих максимальные степени извлечения, представляет широкое плато в диапазоне рН 2 – 5.

Различия в извлечении обусловлена не столько с эффектом влияния рН, сколько с устойчивостью магнитного композита в кислой среде. По всей видимости, на полноту извлечения сорбента влияет частичное растворение магнетита, входящего в состав композита при рН < 3 при применении сорбентов, полученных способом соосаждения. При рН > 3 для хлорфенолов достигаются степени извлечения 97 – 99 %, для феноксиуксусных кислот они составляют 85 – 91 %.

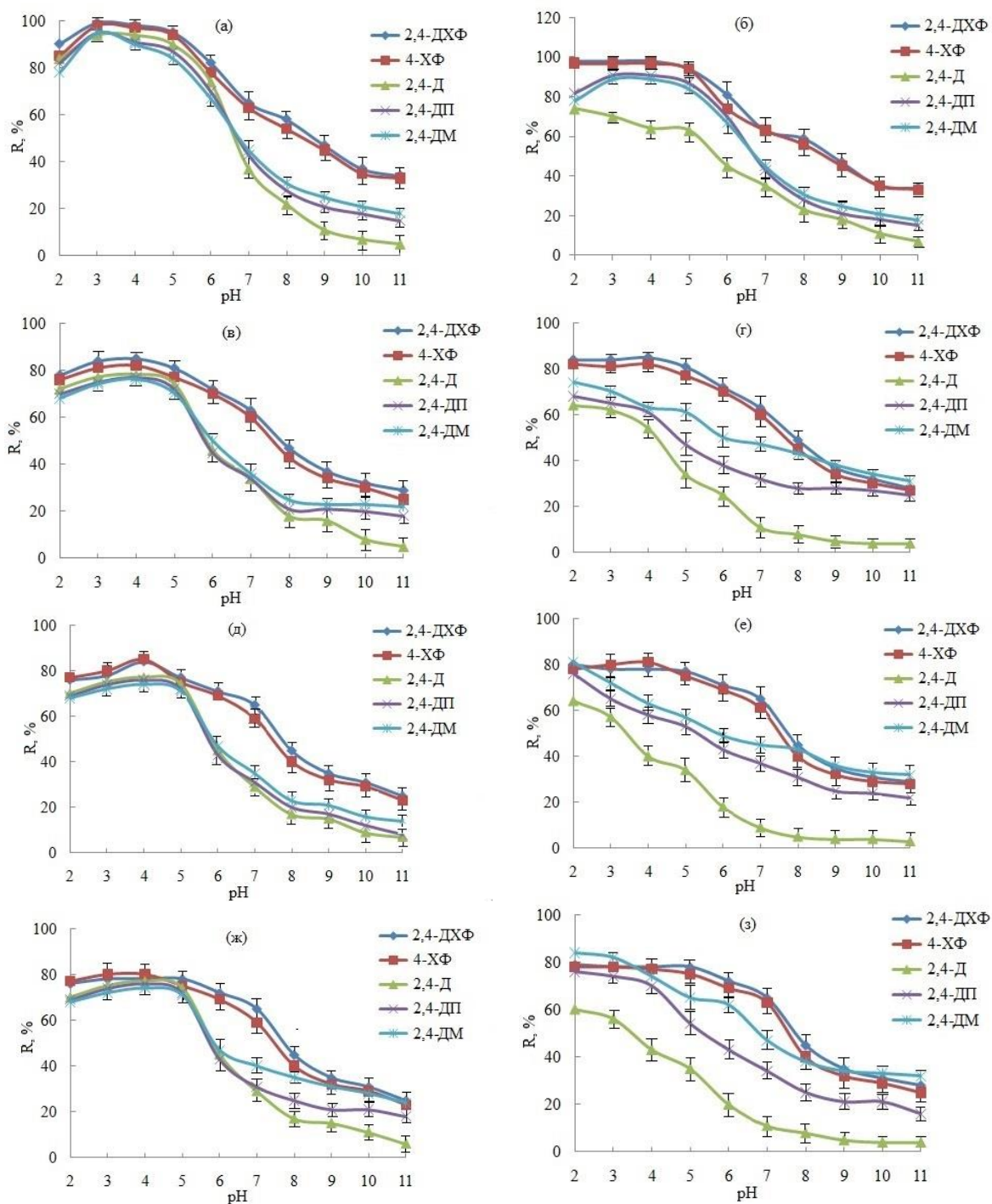


Рисунок 3.10. Зависимость степеней извлечения от рН растворов: РШ-1 (а), РШ-2 (б), ШП-1 (в), ШП-2 (г), ГШ-1 (д), ГШ-2 (е), СЛ-1 (ж), СЛ-2 (з)

Применение сорбентов ШП-1, ГШ-1 и СЛ-1 обеспечивает степени извлечения на 5 – 8 % ниже, чем РШ-1. Высокие степени извлечения хлорфенолов при рН 3 – 4 объясняются преобладанием молекулярной формы хлорфенолов, которые способны образовывать водородные связи с ОН-группами на поверх-

ности сорбента (Рис. 3.11) [52]. По мере ионизации в нейтральной и щелочной среде возможность образовывать водородные мостики снижается и увеличивается растворимость соединений, что ухудшает их извлечение из растворов. Высокие степени извлечения феноксикарбоновых кислот из кислых сред также в значительной мере обусловлены положительным зарядом поверхности сорбента до pH 5 – 7 (Рис. 3.12) в зависимости от применяемого сорбента. Некоторый вклад в извлечение вносят π - π -стэкинг и дисперсионные взаимодействия.

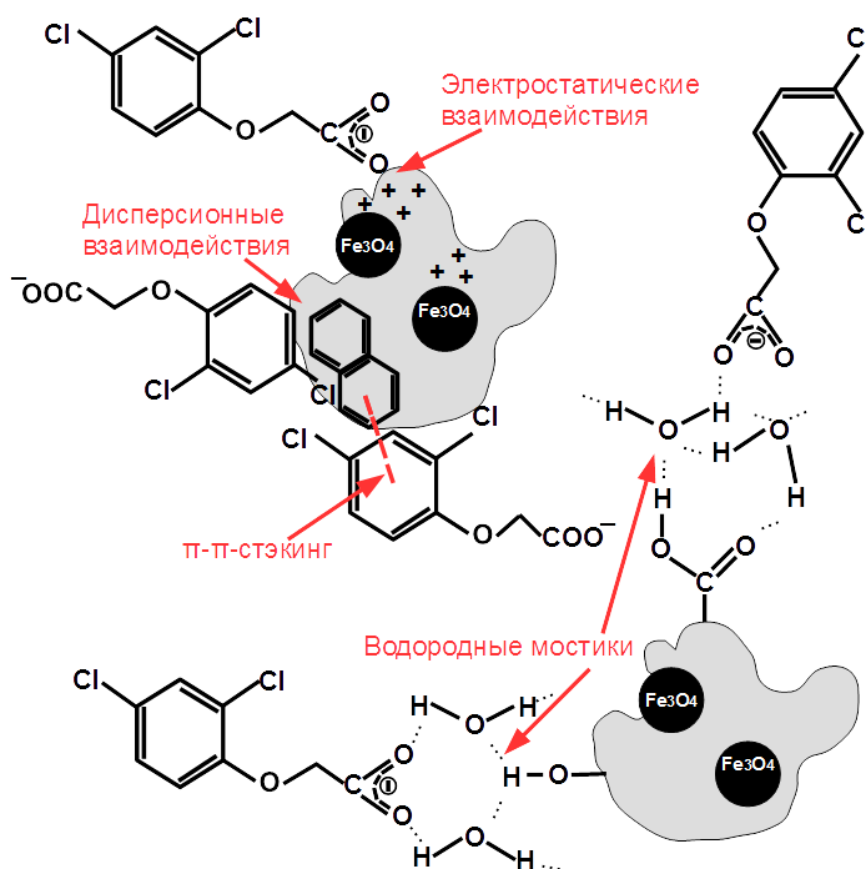


Рисунок 3.11. Возможные механизмы сорбции углями с магнитными свойствами на примере 2,4-D (черным цветом обозначены ядра магнетита): водородные связи (водородные мостики); электростатические взаимодействия за счет положительного заряда поверхности при pH < 4,5; π - π -стэкинг, дисперсионные взаимодействия.

Сорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты сопровождается появлением максимума 3420 см^{-1} ($\nu\text{ H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ вблизи гидрофобных бензольных колец); смещением пика 2789 см^{-1} к 2776 см^{-1} (валентные колебания ассоциированных

групп $-OH$ в $COOH$ -группа [113,115]). ИК-Фурье спектры углей до и после сорбции, а также 2,4-Д представлены в Приложении 2 на стр. 148. Наряду с этим, четко проявляется максимум 1125 см^{-1} (деформационные ассиметричные колебания без ароматических колец) [115], а также смещение полосы 1618 см^{-1} к 1609 см^{-1} (колебания ассоциированных ароматических радикалов) [103-115] и проявление пика 712 см^{-1} (колебания $C-Cl$ в хлорзамещенных органических соединениях) [113].

Закономерности сорбции с применением сорбентов РШ-2, ГШ-2, ШП-2 и СЛ-2, полученных после обработки синтезированных сорбентов пиролизом, отличаются. Наиболее эффективно извлечение аналитов при рН 2 – 3, особенно для феноксикарбоновых кислот. На всех сорбентах существенно снижается эффективность сорбции 2,4-Д, что обусловлено более высокой гидрофобностью сорбента (подтверждается более слабыми колебаниями OH -групп на ИК-спектрах). Однако существенно эффективнее по сравнению с 2,4-Д извлекаются 2,4-ДП и 2,4-ДМ. Особенно это выражено в щелочной среде. Вероятно, это также объясняется более высокой гидрофобностью сорбента после пиролиза и сродством к нему соединений, содержащих гидрофобные группы.

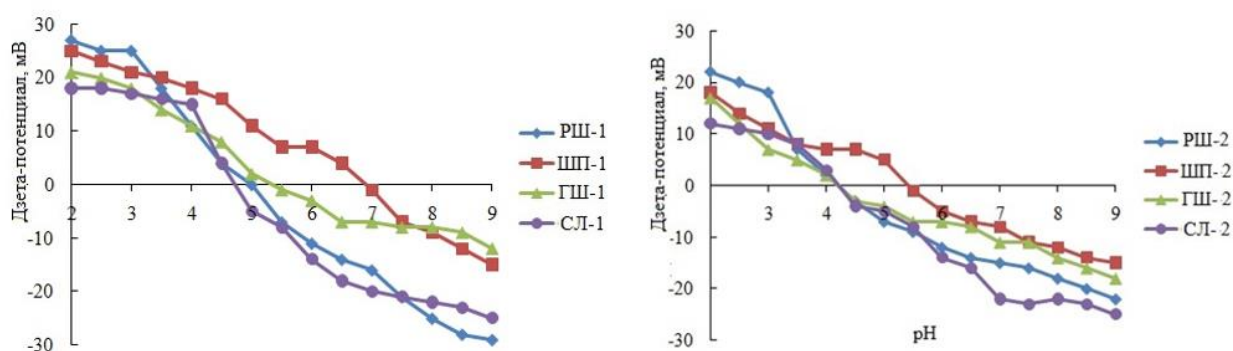


Рисунок 3.12. Дзета-потенциал магнитных сорбентов до пиролиза (а) и после пиролиза (б)

В результате сравнения физико-химических и сорбционных характеристик сорбентов на основе РШ, ШП, СЛ и ГШ установлено, что при использовании в слабокислых растворах наиболее эффективным для извлечения всех изученных аналитов является сорбент РШ-1. При $pH < 3$ целесообразно применять

любой из сорбентов – РШ-2, ШП-2, ГШ-2 или СЛ-2. Поскольку в работе для анализа применяли только слабокислые среды, то для проведения дальнейших сорбционных исследований в динамических условиях с помощью разработанной установки и шипучих таблеток использовали образец на основе РШ-1 (в дальнейшем обозначали, как Fe_3O_4/C) как наиболее эффективный среди синтезированных в исследовании магнитных углей.

3.3. Изотермы сорбции

При выбранных условиях сорбции (масса сорбента – 2 г/л, продолжительность сорбции 3 – 5 мин, рН 3 – 4 и рН 2 – 5 для углей, полученных способом соосаждения и после обработки пиролизом соответственно) получены изотермы сорбции и проведена оценка сорбционной способности изучаемых аналитов с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха (Табл. 3.3) [102].

Сорбция лучше всего описывается уравнением изотермы Ленгмюра ($r^2=0.987 - 0.993$). Высокие Q_{max} и низкие значения коэффициента K_L свидетельствует о высоких сорбционных характеристиках сорбента [117]. Сорбционная емкость варьируется в интервале от 318 – 512 мг/г (Табл. 3.3). Эффективность сорбции увеличивалась в следующем порядке: 2,4-Д < 2,4-ДП < 2,4-ДМ < 4-ХФ < 2,4-ДХФ (Табл. 3.4 и 3.5). Для более гидрофобных соединений достигаются бóльшие степени извлечения.

Эффективность сорбентов на основе ГШ, ШП и СЛ ниже, чем на основе РШ (Табл. 3.6 и 3.7). Это объясняется наличием SiO_2 в РШ. По данным ИК-спектроскопии наименее интенсивные колебания ОН-групп характерны для сорбентов СЛ. Сорбенты СЛ-1 и СЛ-2 характеризуются наименьшими сорбционными характеристиками по отношению к объектам исследования.

Таблица 3.3 – Сорбционная емкость (Q_{\max}) и параметры изотерм сорбции ФКК и ХФ образцом РШ-1

Сорбат	Q_{\max} , мг/г	R , %	Параметры, рассчитанные по уравнениям				
			Ленгмюра		Фрейндлиха		
			K_L	r^2	n	K_F	r^2
2,4-Д	318.2	87.6	0.0299	0.994	0.6154	21.509	0.984
2,4-ДП	352.3	89.9	0.0347	0.989	0.6163	11.215	0.926
2,4-ДМ	382.6	90.6	0.0444	0.989	0.6352	36.416	0.934
2,4-ДХФ	512.3	99.6	0.0248	0.988	0.5722	32.526	0.958
4-ХФ	482.6	98.4	0.0248	0.988	0.5729	33.603	0.953

Таблица 3.4 – Сорбционная емкость (мг/г) синтезированных магнитных углей, полученных способом соосаждения

Вещество	Сорбент			
	РШ-1	ШП-1	ГШ-1	СЛ-1
2,4-ДХФ	512	453	418	357
4-ХФ	482	435	407	358
2,4-Д	318	228	225	221
2,4-ДП	352	235	232	218
2,4-ДМ	382	253	238	215

Таблица 3.5 – Сорбционная емкость (мг/г) синтезированных магнитных углей, полученных после пиролиза

Вещество	Сорбент			
	РШ-2	ШП-2	ГШ-2	СЛ-2
2,4-ДХФ	449	440	447	409
4-ХФ	431	430	418	407
2,4-Д	318	225	225	184
2,4-ДП	352	225	232	194
2,4-ДМ	382	221	258	216

Таблица 3.6 – Эффективность извлечения ФКК и ДХФ магнитными углями, полученных способом соосаждения (объем раствора – 20 мл, масса сорбента – 0,02 г, $n=3$, $P=0.95$)

Сорбат	РШ-1		ШП-1		ГШ-1		СЛ-1	
	R , %	D	R , %	D	R , %	D	R , %	D
2,4-Д	87.5±5,8	3500±200	82,5±7,7	2350±300	81,7±9,5	2200±350	80,2±9,9	2000±250
2,4-ДП	89.9±4,9	4500±200	83,3±7,6	2800±350	81,9±9,0	2300±350	80,7±9,6	2050±250
2,4-ДМ	90.5±4,5	5000±250	85,2±6,4	3200±400	82,0±8,9	2350±450	80,9±8,9	2100±200
2,4-ДХФ	99.5±0,4	99500±5000	93,0±3,5	6650±500	91,9±3,7	5750±400	82,0±7,8	2350±200
4-ХФ	98.3±0,5	95000±4000	92,9±3,5	6500±500	91,0±3,5	5500±350	81,9±7,7	2300±200

Таблица 3.7 – Эффективность извлечения ФКК и ДХФ магнитными углями, полученных после обработки пиролизом (объем раствора – 20 мл, масса сорбента – 0,02 г, $n=3$, $P=0.95$)

Сорбат	РШ-2		ШП-2		ГШ-2		СЛ-2	
	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>	<i>R</i> , %	<i>D</i>
2,4-Д	78.5±10,0	1900±300	64,4±10,2	910±120	63,7±10,3	880±130	61,0±10,5	780±130
2,4-ДП	80.1±8,5	2000±200	68,5±10,0	1100±150	70,1±9,9	1200±145	78,2±8,7	1850±300
2,4-ДМ	80.3±9,6	2000±250	76,8±9,5	1650±210	77,8±8,2	1750±200	84,2±8,3	3000±300
2,4-ДХФ	99.4±0,4	99000±500	84,6±7,7	3100±300	85,0±7,1	3200±300	81,7±8,2	2200±250
4-ХФ	98.1±0,5	95000±1000	82,8±7,0	2450±250	84,0±7,0	2900±300	81,1±8,2	2150±250

В качестве десорбента наиболее эффективен ацетонитрил (Рис. 3.13).
Время десорбции составляет около 20 мин (Рис. 3.14).

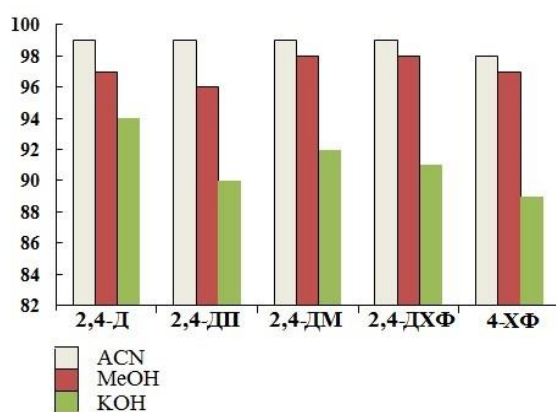


Рисунок 3.13. Эффективность процесса десорбции различными растворителями

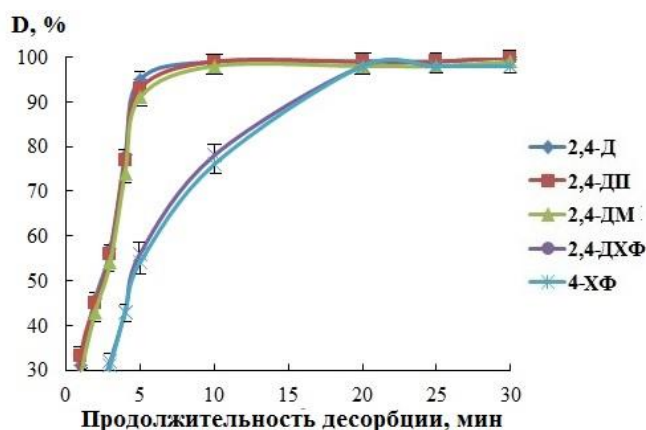


Рисунок 3.14. Обоснование времени продолжительности десорбции (*D* – степень десорбции, %).

3.4. Выбор условий для сорбционного концентрирования хлорфенокси-карбоновых кислот и их метаболитов с применением шипучих таблеток

Для достижения высокой степени извлечения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов, и сокращения временных затрат на проведение анализа, в том числе в полевых условиях, предложено реализовывать пробоподготовку шипучими таблетками на основе сорбента РШ-1 с добавлением винной кислоты, гидрокарбоната и карбоната натрия.

Шипучая таблетка после полного растворения в воде должна обеспечивать необходимый рН раствора и максимально длительное выделение CO_2 .

Растворение шипучей таблетки представлен на Рис. 3.15 а, б.

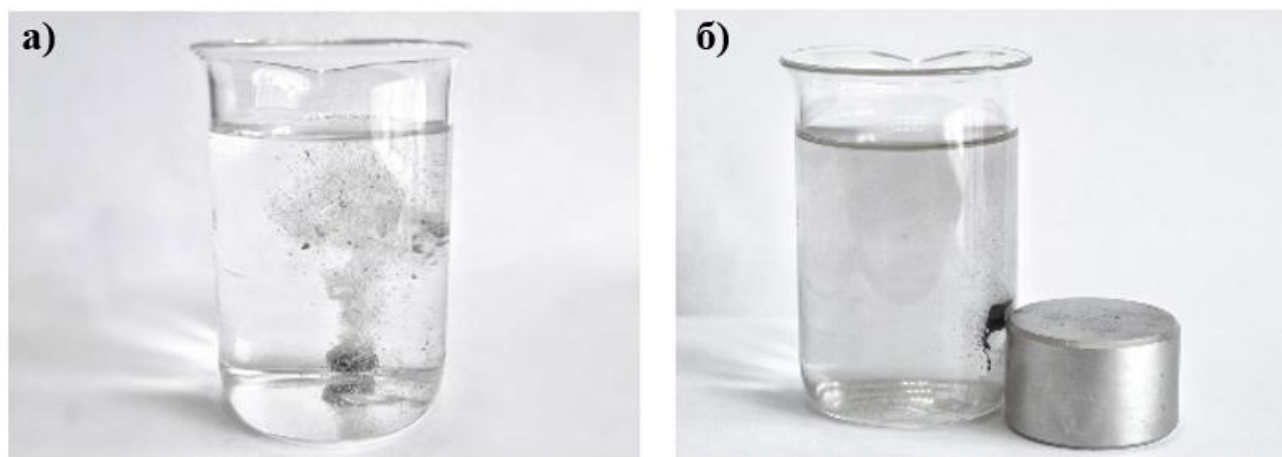


Рисунок 3.15. Применение шипучих таблеток для сорбции ФКК и хлорфенолов: растворение таблетки и выделение CO_2 (а); извлечение сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ неодимовым магнитом (б)

Наилучшие условия для сорбционного концентрирования с помощью шипучих таблеток достигаются при рН 7. При рН > 7.5 снижается интенсивность выделения CO_2 и, как следствие, ухудшаются условия перемешивания. В щелочной среде таблетка тонет, а пузырьки CO_2 медленно выделяются на дне сосуда и не создают интенсивное перемешивание раствора, необходимое для проведения сорбционного концентрирования. При достижении рН > 9.0 угольная таблетка сразу погружается на дно, практически не растворя-

ется и выделение пузырьков газа не происходит. При $pH < 6$ происходит слишком быстрое выделение углекислого газа. Таблетка растворяется с интенсивным выделением CO_2 в поверхностном слое пробы. Следовательно, эффективность сорбционного концентрирования уменьшается за счет того, что в нижних слоях раствора не происходит перешивание.

В нейтральной среде создаются наиболее благоприятные условия для растворения шипучей таблетки. Обеспечиваются эффективное перемешивание и массообмен. После помещения шипучей таблетки в раствор, первые 10 – 15 сек она находится в верхней части пробы. Это происходит за счет интенсивного выделения CO_2 . Далее, в течение 20 – 30 сек таблетка распадается на крупные части. Мелкие фрагменты находятся во взвешенном состоянии в средней части раствора, а более крупные оседают на дно. Частицы, погруженные на дно, полностью растворяются в течение 3 мин. Далее интенсивность выделения CO_2 постепенно снижается. Таким образом, пузырьки газа выделяются во всем объеме пробы, обеспечивая перемешивание раствора [104].

Эффективность перемешивания раствора с использованием мешалки выше, по сравнению с тем, что обеспечивает выделение углекислого газа. В связи с этим, состав таблетки подобран таким образом, чтобы компенсировать это ограничение. Благодаря винной кислоте, входящей в состав шипучих таблеток, создается эффект высаливания за счет образования тартрат натрия и значительно повышается эффективность извлечения аналитов. Таким образом, применение шипучих таблеток является эффективным способом сорбционного концентрирования. Степени извлечения остаются практически одинаковыми, как и при перемешивании с использованием мешалки в отсутствие высаливателя, но дополнительно создается возможность проведения анализа в полевых условиях.

Применение шипучих таблеток на основе магнитного активного угля Fe_3O_4/C обеспечивает высокие степени извлечения 2,4-Д, 2,4-ДП и 2,4-ДМ (85, 87 и 91 % соответственно (Рис. 3.16 а). Эффективность извлечения хлорфенолов намного выше – 97,5 и 99 % для 4-ХФ и 2,4-ДХФ соответственно.

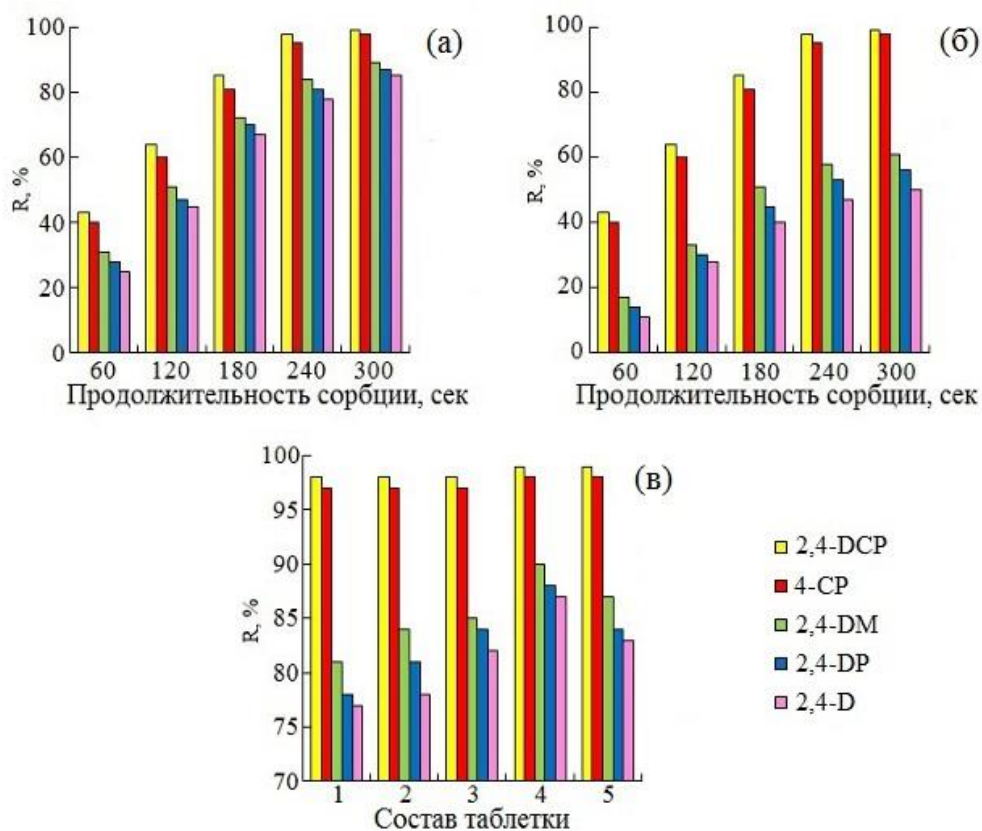


Рисунок 3.16. Эффективность сорбции ФКК и хлорфенолов шипучими угольными таблетками: а – сорбент на основе магнитного угля из РШ; б – сорбент на основе угля из РШ без магнитита; в – зависимость эффективности сорбции от состава таблетки (номера по оси абсцисс соответствуют указанным в Табл. 3.8)

Таблица 3.8 – Состав шипучих таблеток, продолжительность выделения CO_2 (t, с) и pH раствора после сорбции

№	Состав таблетки (г)				t, с	pH
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$	Винная кислота	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3		
1	0.02	0.45	0.20	0.25	339	4.07
2		0.49	0.20	0.22	318	3.84
3		0.54	0.20	0.17	308	3.72
4		0.57	0.20	0.15	296	3.52
5		0.61	0.20	0.12	257	3.39

Наилучшие результаты извлечения аналитов достигаются при использовании состава таблетки №4 (Табл. 3.8), содержащей 0,02 г сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, 0.20 г карбоната натрия, 0.57 г винной кислоты и 0.15 г гидрокарбоната натрия. Соотношение компонентов обеспечивает эффективную продолжительность шипучего действия таблетки – около 5 мин. Этот результат соответствует ранее установленному времени достижения сорбционного равновесия (5 мин). При применении шипучих таблеток с составом компонентов №4 достигается рН 3.52, близкая к значениям констант кислотной диссоциации ФКК и ХФ, достигается необходимая степень их извлечения.

Шипучие таблетки с составом №5 при растворении обеспечивают более кислую реакцию среды и характеризуются меньшим временем выделения CO_2 . Это влияет на эффективность сорбции – степени извлечения дихлорфеноксикарбоновых кислот снижаются на 2 – 3 %.

Составы шипучих таблеток №1 – 3, обеспечивают более длительное выделение пузырьков углекислого газа, при этом более высокие значения рН среды. Это приводит к более продолжительному, но менее интенсивному выделению CO_2 , что к уменьшению эффективности извлечения аналитов на 3 – 9 %. Менее кислая среда (рН значительно больше 3) приводит к ионизации дихлорфеноксикарбоновых кислот. Изменение состава шипучих таблеток не оказывает существенного влияния на сорбцию хлорфенолов, разница в степенях извлечения не превышает 1 – 2 % (Рис. 3.16 в) [104].

Наличие магнитного ядра практически не оказывает влияние на сорбцию ХФ (Рис. 3.16 а, 3.16 б), так как при $\text{pH} < 5.0$ хлорфенолы находятся в протонированной форме и заряд поверхности не оказывает существенного влияния на их извлечение. Наличие магнитного ядра оказывает существенное влияние на извлечение ФКК. Это связано с тем, что наночастицы магнетита частично определяют положительный заряд поверхности сорбента (Рис. 3.12) при $\text{pH} < 5.0$ [118]. Также, при $\text{pH} < 5.0$ обеспечивается незначительный положительный заряд поверхности сорбента благодаря наличию SiO_2 в рисовой шелухе. Таким образом, в изученном интервале рН извлечение ФКК происходит не

только за счет водородных связей, но и за счет электростатических взаимодействий.

3.5. Выбор магнитного сорбента

В качестве критериев эффективности сорбента выбраны степени извлечения более 95 % для хлорфенолов и более 85 – 90 % для хлорфеноксикарбоновых кислот. В целом выбор эффективного сорбента в зависимости от объекта исследования в большей степени будет зависеть от pH анализируемого раствора. Основным критерий, определяющий эффективность – устойчивость сорбента в кислых средах, обусловленная растворением магнитного ядра в кислой среде при $\text{pH} < 3$, что приводит к неполноте извлечения сорбента из раствора. В меньшей степени влияет на извлечение наличие SiO_2 в структуре сорбента. Наличие соединений кремния примерно на 7 – 10 % увеличивает эффективность сорбции. Таким образом, наиболее эффективными магнитными сорбентами являются РШ-1 (при $\text{pH} > 3$) и РШ-2 (при $\text{pH} < 3$). Поскольку для анализа реальных объектов характерны только слабокислые среды, то для последующих исследований выбран сорбент на основе рисовой шелухи, полученный методом соосаждения РШ-1 (в дальнейшем обозначали, как $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$).

ГЛАВА 4. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

4.1. Установка для динамического он-лайн концентрирования

Для осуществления сорбционного концентрирования в динамических условиях предложен прототип автоматизированной установки, на котором изучали распределение сорбента по стеклянной колонке и наиболее эффективные режимы пропускания растворов. Установка (Рис. 4.1) состоит из блока управления и стеклянной колонки, в которой задерживается сорбент из емкости с суспензией магнитного угля. Сорбент удерживался коническими неодимовыми магнитами. Раствор аналита подавался из отдельной емкости [119].

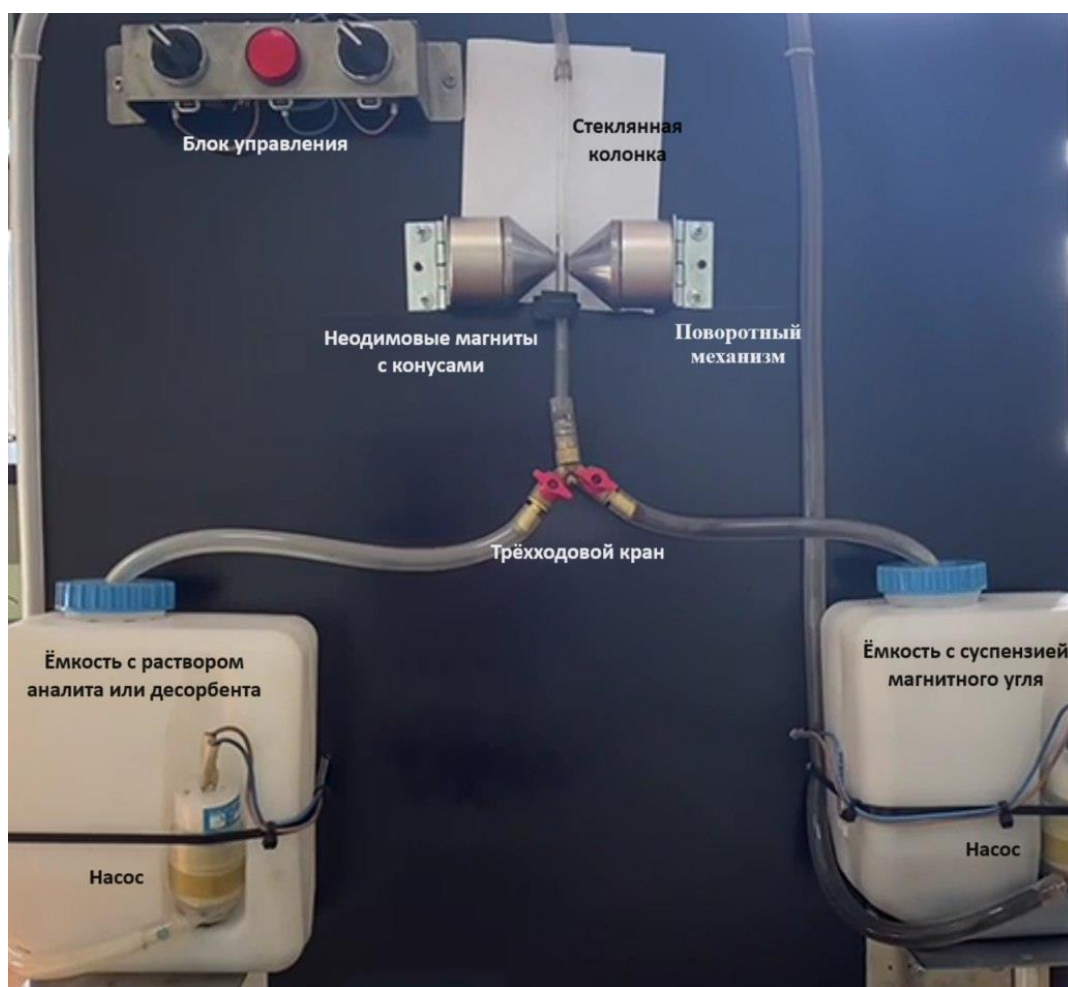


Рисунок 4.1. Прототип автоматизированной установки для он-лайн концентрирования

На базе разработанного прототипа после автоматизации и миниатюризации отдельных узлов предложена автоматизированная он-лайн система для динамического концентрирования (разд. 4.2).

4.2. Он-лайн автоматизированная система для сорбционного концентрирования в динамических условиях

Сложностью применения сорбентов на основе магнитных углей для динамического концентрирования является их небольшая намагниченность насыщения. Обычно она меньше 10 э.м.е./г, что затрудняет управление сорбентом из-за относительно слабого отклика на магнит. В работе предложен способ иммобилизации сорбента в колонке за счет многократного пропускания через нее суспензии $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$.

Система состоит из трех емкостей – E1 (с суспензией магнитного угля), E2 (содержит раствор аналита или нескольких аналитов) и E3 (содержит растворитель для десорбции – ацетонитрил). Суспензия сорбента подается перистальтическим насосом (ПН) в колонку K1 (длина – 15 см, диаметр – 4 мм). В колонке магнитный сорбент задерживается двумя неодимовыми магнитами (M). Магниты отводятся и подводятся к колонке электроприводами. Из-за низкой намагниченности насыщения сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ значительная его часть не улавливается при пропускании через колонку K1. Поэтому по контуру рециркуляции с помощью перистальтического насоса сорбент отправляется снова в K1. Процесс продолжается до момента, пока не будет уловлен весь сорбент (Рис. 4.2).

Контур рециркуляции может также использоваться для рециркуляции десорбентов. Такой режим, с одной стороны, увеличивает продолжительность десорбции, с другой стороны, возрастает эффективность процесса. Более подробно о применении контура рециркуляции изложено в разд. 4.3.

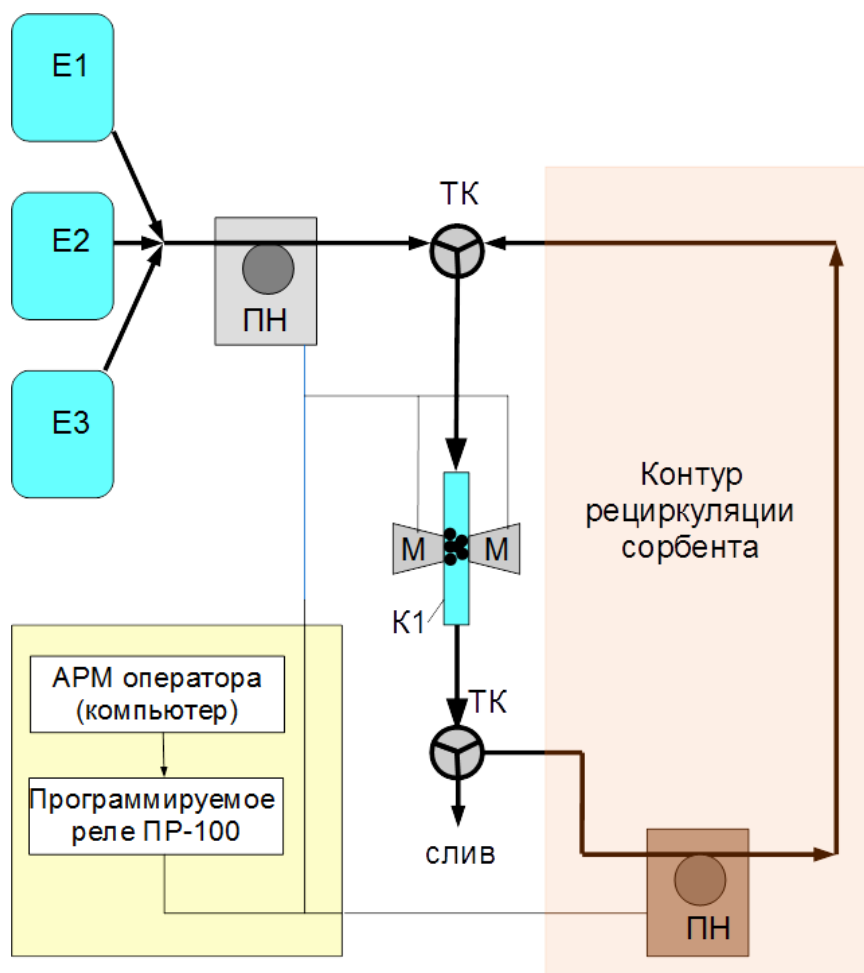


Рисунок 4.2. Схема автоматизированной установки для on-line концентрирования (обозначения в тексте). Тонкими линиями выделены контуры автоматизации

Использование в конструкции лабораторной установки оборудования, допускающего удаленное управление, позволяет реализовать режим непосредственного цифрового регулирования. Разработана система дистанционного ручного управления оборудованием упрощенной структуры. Объектом управления выбрана колонка К1; в качестве исполнительных механизмов выступают перистальтические насосы с коммуникационным интерфейсом RS-232,485 [120]. Программируемое реле для локальных систем автоматизации ПР100 (Oven) выбрано в качестве цифрового регулятора [121]. Автоматизированное рабочее места оператора представлено персональным компьютером (ПК) со

специальным программным обеспечением. ПК является источником задающих воздействий для цифрового регулятора.

MasterSCADA-система выбрана в качестве программного пакета, предназначенного для разработки и функционирования систем сбора, анализа, обработки, хранения и отображения информации об управляемом объекте [122]. Имеется подсистема администрирования, которая предназначена для ограничения доступа к ресурсу. Во время управления процессом осуществляется регистрация событий – время включения и выключения перистальтических насосов, время прохождения растворов через колонку и/или контур рециркуляции, фиксируется рассчитанная скорость потока жидкости. Все события записываются и сохраняются в библиотеки. Возможен экспорт событий в Microsoft Excel.

MasterSCADA имеет клиент-серверную архитектуру. Все сохраненные данные и команды управления доступны как локально, с одного рабочего места, так и с сетевых станций в локальной сети. Сетевая архитектура может легко масштабироваться от одной станции до нескольких серверов сбора данных со специализированным сервером архивов и другими станциями специального назначения. В систему интегрирована система контроллеров на основе программируемого реле. MasterSCADA является базовой платформой для коммуникаций с внешними устройствами, контроллерами и обработки данных по алгоритмам пользователя.

Имеется модуль «Алармы и сообщения», который сигнализирует о различных событиях и нарушениях сорбционного концентрирования. Предусмотрен модуль обработки данных, представляющий собой регистратор технологических параметров – скорости пропуска раствора и времени осуществления сорбционного концентрирования. Сервер сохраняет информацию о процессе в базах данных (БД), для ведения которых используется SQL-сервер Firebird.

4.3. Заполнение колонки сорбентом ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$)

Заполнение колонки происходит постепенно: первоначально улавливается только часть сорбента (Рис. 4.3 а), далее по мере рециркуляции слой сорбента, задерживаемый магнитом, постепенно увеличивается в размерах (рис. 4.3 б и в). Затем формируется тонкий сплошной слой, который перекрывает все сечение колонки (Рис. 4.3 г). Он утолщается к верхней и нижней части колонки и утончается в средней части. Из-за низкой намагниченности сначала этот слой формируется на небольшом удалении от зоны максимального воздействия магнитов (Рис. 4.3) из-за того, что сила, с которой поток перемещает частицу, несколько превышает силу воздействия магнитов.

Постепенно, по мере рециркуляции сорбента, слой сорбента утолщается и начинает смещаться в сторону зоны максимального воздействия магнитов. Этот слой начинает увеличиваться в размерах, постепенно происходит дальнейшее улавливание сорбента из потока (Рис. 4.3 д и е). Процесс завершается, когда до и после слоя сорбента в колонке раствор полностью прозрачен (Рис. 4.3 ж).

Низкая намагниченность насыщения не позволяет использовать большие скорости потоков при пропускании растворов аналитов через слой сорбента. Обычно они не превышают 1 мл/мин (при намагниченности насыщения 1 – 5 э.м.е/г). При скоростях 1,5 мл/мин слой сорбента переходит в неустойчивое состояние, при 2 мл/мин начинается унос сорбента [119].

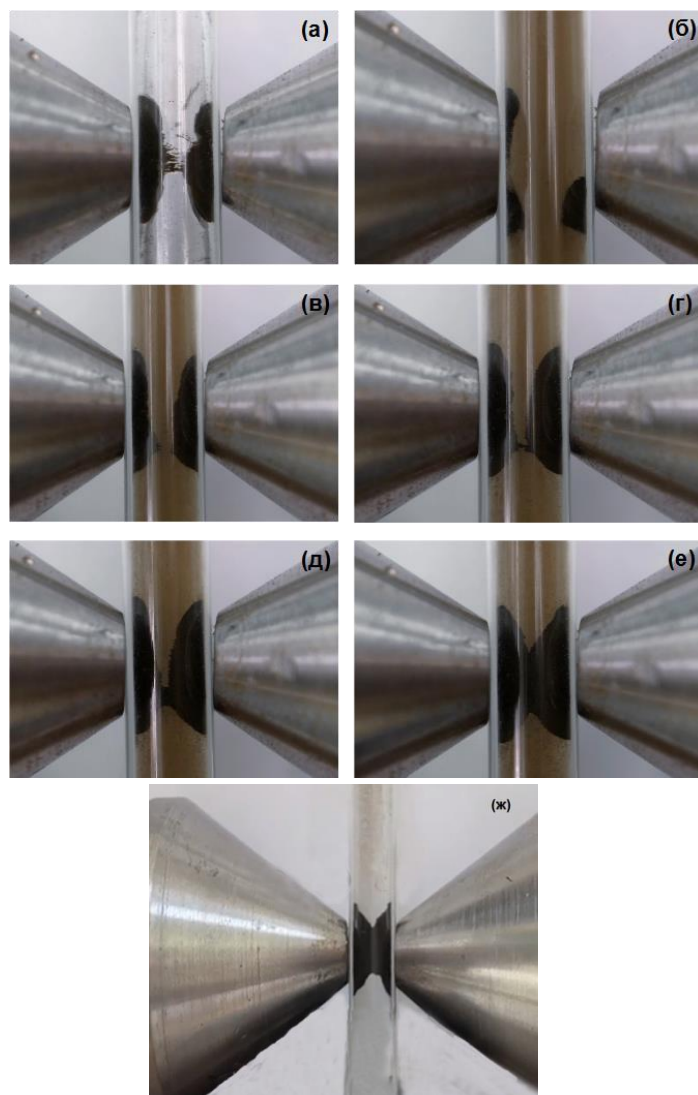


Рисунок 4.3. Схема заполнения колонки: начало заполнения колонки (а); увеличение слоя сорбента в колонке (б и в); формирование сплошного слоя по поперечному сечению колонки (г – е); окончание формирования слоя сорбента (ж)

4.4. Работа автоматизированной системы в различных режимах

Автоматизированная система работает в трех режимах. Первый – заполнение колонки сорбентом. Из емкости Е1 суспензию сорбента подают со скоростью 1 мл/мин. При этом сорбент постепенно заполняет сечение колонки К1. Обычно сплошная зона сорбента, занимающая все сечение колонки, начинает формироваться чуть дальше, чем зона максимального воздействия двух магнитов (Рис. 4.4). Это объясняется тем, что воздействие скорости потока на частицы несколько выше, чем сил магнитного поля из-за низкой намагниченности

сорбента. Не уловленный сорбент по контуру рециркуляции вновь попадает в колонку. По мере повторных циклов пропускания через К1 происходит постепенное смещение зоны сорбента к участку максимального воздействия магнитов. Частицы Fe_3O_4 , находящиеся на выходе из колонки, постепенно уносятся из нее. А с противоположной стороны слой удерживает вновь поступающие частицы за счет максимального уровня воздействия магнитного поля.

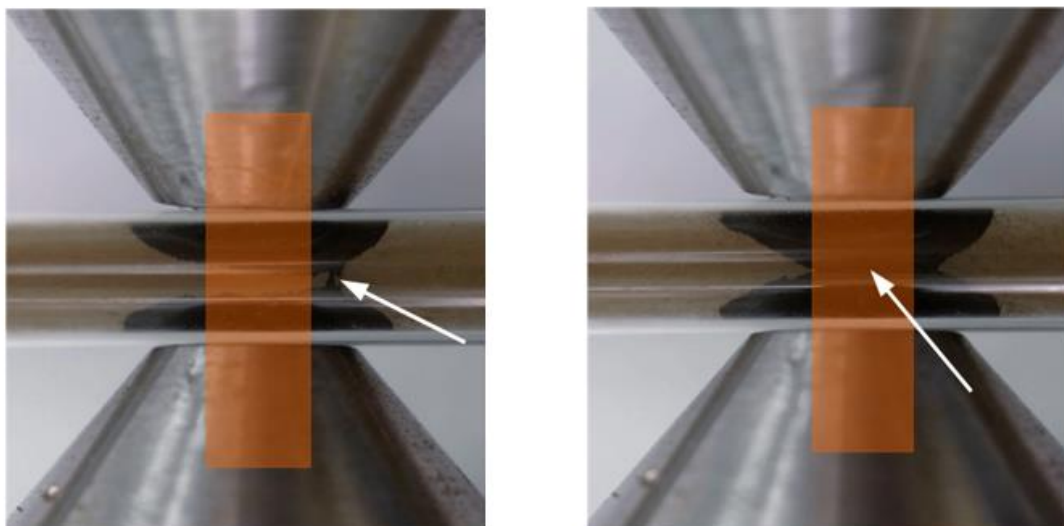


Рисунок 4.4. Первоначальный момент формирования слоя сорбента (слева) и его завершение (справа). Белая стрелка указывает на центр зоны формирования сплошного слоя магнитного сорбента по всему сечению колонки. Оранжевым цветом выделена зона максимального воздействия магнитного поля

Схема работы установки в первом режиме представлена на Рис. 4.5.

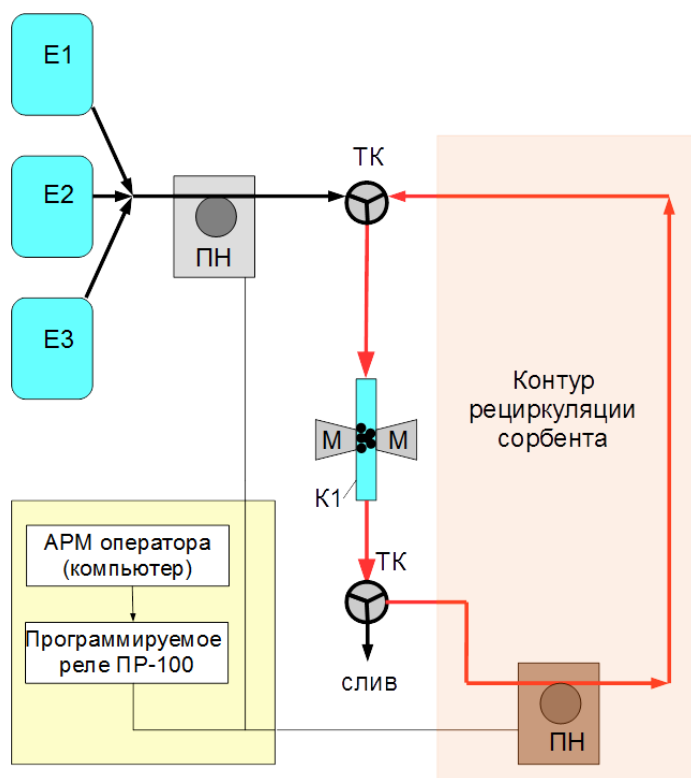


Рисунок 4.5. Схема работы установки по первому режиму (режим заполнения колонки сорбентом)

Уменьшение скорости пропускания суспензии магнитного сорбента до 0,5 мл/мин не приводит к положительному эффекту. Низкая скорость способствует образованию на входе в колонку узкой зоны сорбента, при этом он не распределяется по продольному сечению, образуя узкий плотный слой.

На втором этапе из емкости E2 подается раствор аналита в колонку K1 с удерживаемым слоем сорбента. Скорость пропускания раствора регулируется и составляет 1,0 мл/мин. После прохождения колонки K1 раствор сливается (Рис. 4.6).

На третьем этапе из емкости E3 подается в колонку K1 растворитель (десорбент) объемом 1 мл. Скорость движения раствора 0,1 мл/мин (Рис. 4.7).

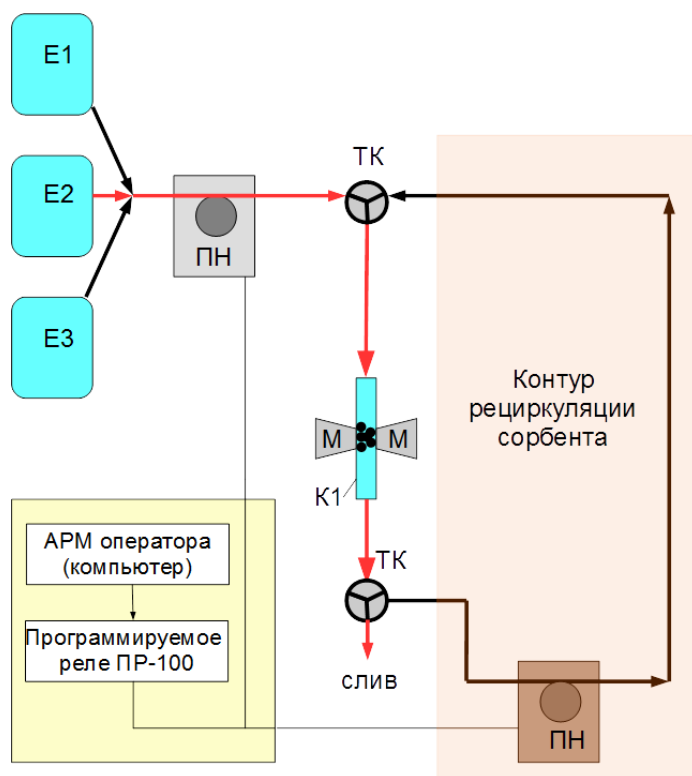


Рисунок 4.6. Пропускание аналита через колонку К1

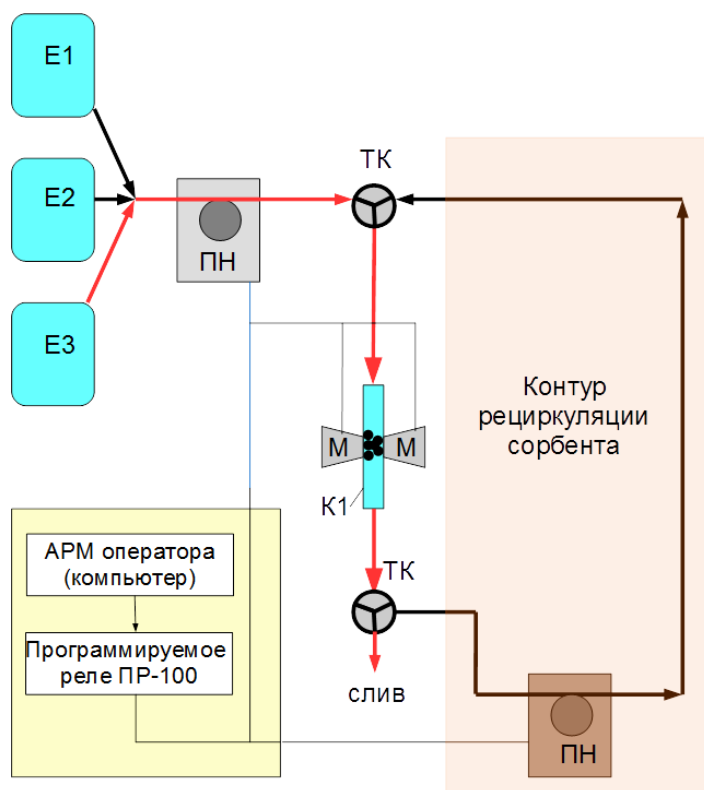


Рисунок 4.7. Десорбция аналита из колонки К1

4.5. Выходные кривые сорбции

Для оценки эффективности динамического концентрирования строили выходные кривые сорбции в координатах $c/c_0 = f(V)$. По полученным зависимостям устанавливали объем до проскока $V_{10\%}$ (мл) и коэффициент концентрирования в динамических условиях K согласно уравнениям 2.5 и 2.6 (раздел 2.5). Выходные кривые получали на прототипе установки (Рис 4.1). Результаты экспериментов представлены в Табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Коэффициенты концентрирования аналитов при различных скоростях пропускания в динамических условиях (сорбция на магнитном угле на основе РШ-1, масса сорбента - 0,5 г, рН 3,2)

Наименование вещества	Скорость пропускания растворов (мл/мин)			
	0.1*	0.5**	1.0***	1.5
2,4-Д	1090	500	380	Происходит частичный унос сорбента
2,4-ДМ	1100	500	390	
2,4-ДП	1100	500	390	
4-ХФ	1250	530	435	
2,4-ДХФ	1330	590	470	

* - время пропускания более 10 часов;

** - время пропускания около 2,5 часов;

*** - время пропускания 100 мин.

При пропускании растворов со скоростью 1 мл/мин создаются наилучшие условия сорбционного концентрирования. При снижении скорости пропускания растворов до 0,1 и 0,5 мл/мин увеличивает продолжительность концентрирования. При скорости пропускания 1,5 мл/мин происходит унос сорбента из колонки.

Аналогичные эксперименты проводили с автоматизированной on-line системой концентрирования. Эффективность динамического концентрирования (Табл. 4.2) оценивали по степени извлечения (R , %) и коэффициенту концентрирования. Коэффициент концентрирования рассчитывали по упрощенной формуле [123]:

$$S_K = \frac{V_{p-pa}}{m_c}, \quad (1)$$

где $V_{p-ра}$ – объем раствора аналита, взятого для сорбции, $см^3$; m_c – масса сорбента, г.

Таблица 4.2 – Концентрирование в динамических условиях с применением автоматизированной on-line системы (сорбент РШ-1)

Аналиты	Масса сорбента, г	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования, $см^3/г$
2,4-Д	0,5	96	400
2,4-ДП	0,5	95	400
2,4-ДМ	0,5	95	400
2,4-ДХФ	0,04	98	2500
4-ХФ	0,04	98	2500

Таким образом, процесс автоматизированной динамической сорбции при использовании магнитного угольного сорбента из рисовой шелухи позволяет достигать практически полного извлечения (95-98 %) и высоких коэффициентов концентрирования (400-5000 $см^3/г$) [119].

Применение для сорбции сорбента РШ-2, полученного после обработки пиролизом, показывает меньшую эффективность (Табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Концентрирование в динамических условиях с применением автоматизированной on-line системы (сорбент РШ-2)

Аналиты	Масса сорбента, г	Степень извлечения, %	Коэффициент концентрирования, $см^3/г$
2,4-Д	0,5	95	320
2,4-ДП	0,5	95	310
2,4-ДМ	0,5	95	320
2,4-ДХФ	0,05	95	2000
4-ХФ	0,05	95	2000

Применение динамического концентрирования повышает чувствительность метода определения за счет более высоких коэффициентов концентрирования. Автоматизация процесса позволяет управлять им дистанционно. К ограничениям метода следует отнести небольшую скорость пропускания, обусловленную низкой намагниченностью насыщения, что увеличивает время проведения концентрирования и ограничивает объемы проб (обычно до 100 мл).

ГЛАВА 5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРФЕНОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

5.1. Применение шипучих таблеток в сочетании с ГХ-МС для определения феноксикарбонновых кислот и их метаболитов в речных водах

Концентрирование проб проводили, как изложено в разделе 2.4. Определение методом ГХ-МС проводили без дериватизации, как изложено в разделе 2.6. Для инжестирования в хроматограф использовали 1 мл ацетонового экстракта, полученного после десорбции веществ с магнитного сорбента (раздел 2.4, Рис. 2.3) и упаривания его до объема 0,1 мл в слабом токе азота. В качестве объектов исследования использовали речные воды р. Дон, которые в лабораторных условиях вносили различные количества 2,4-ДХФ, 4-ХФ, 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ. Правильность определения проверяли методом «введено-найдено».

Определение ФКК и их метаболитов в водной среде и почвах имеет характерные особенности. Содержание нефтепродуктов в почвах сельскохозяйственного назначения, обычно ниже предела определения. Но в водных средах нефтепродукты мешают определению. Пики нефтепродуктов в заданных условиях хроматографирования проявляются в виде малоинтенсивных пиков с временем удерживания 22 – 34 мин (Рис. 5.1 а) и практически не мешают определению целевых компонентов.

Наиболее существенные матричные эффекты установлены при анализе почв. В качестве модельной среды применяли типичный чернозем, поэтому при щелочной экстракции помимо 2,4-Д, 2,4-ДП и 2,4-ДМ, 2,4-ДХФ и 4-ХФ извлекается большое количество соединений различной природы. Обычно это фенолкарбонновые кислоты, которые осложняют определение и в отличие от гуминовых и фульвоксилот не могут частично удалены при пробоподготовке путем отстаивания или фильтрования [124]. Поэтому на хроматограмме они определяются в виде большого количества малоинтенсивных пиков с временем удерживания 2 – 14 мин (Рис. 5.1 б).

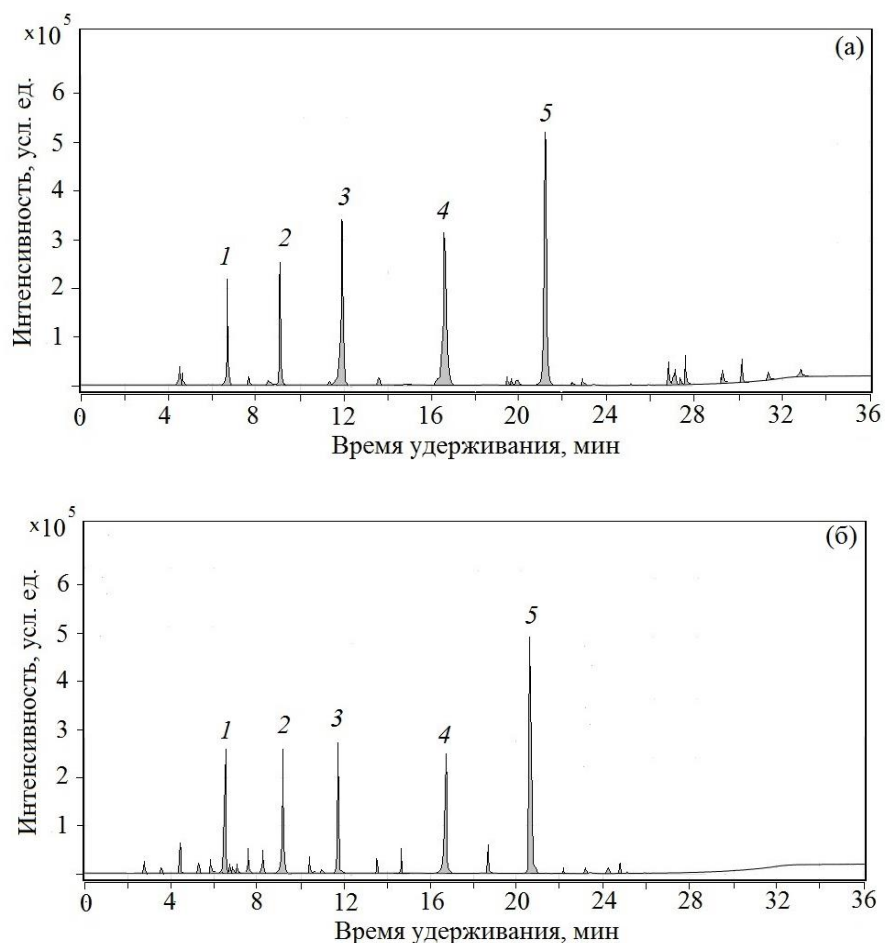


Рисунок 5.1. Хроматограмма модельных образцов речной воды (а) и почвы (б), с ФКК и хлорфенолами

Определение аналитов проводили без предварительной дериватизации, так как для повышения чувствительности метода использовали разные подходы для ФКК и ХФ. Определение феноксикарбоновых кислот методом ГХ-МС обычно проводят после дериватизации спиртами с получением эфиров, а хлорфенолов – уксусным ангидридом. Использование концентрирования с применением шипучих таблеток с последующим анализом методом ГХ-МС достаточно для определения в одной пробе 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ на уровне мкг/л, а 4-ХФ и 2,4-ДХФ на уровне десятков нг/л. Это содержание соответствует концентрациям аналитов в воде и почвах после внесения соответствующих препаратов на основе 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ и образования метаболитов [104].

Предел определения 2,4-Д, 2,4-ДП и 2,4-ДМ в модельных образцах речной воды составил 0,7 – 0,9 мкг/л (соответствует уровню 0.01 ПДК для водоемов культурно-питьевого и рыбохозяйственного назначения) (Табл. 5.1). Предел определения 4-ХФ и 2,4-ДХФ в речных водах составил 40 нг/л (на уровне 0.4 ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения).

Таблица 5.1 – Результаты определения дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных образцах природных вод

Вещество	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	s_f	Предел обнаружения, мкг/л	Предел определения, мкг/л	R^2	Диапазон линейности, мкг/л
2,4-Д	1,00	0.84±0.18	9.0	0.2	0.7	0.996	0.7 – 100
	5,0	4.8±0.6	4.7				
	10	9.9±0.7	2.9				
2,4-ДП	1,00	0.82±0.20	9.2	0.3	0.9	0.997	0.9 – 100
	5,0	4.8±0.7	5.0				
	10	9.8±0.9	3.1				
2,4-ДМ	1,00	0.81±0.21	9.3	0.3	0.9	0.995	0.9 – 100
	5,0	4.8±0.7	4.9				
	10,0	9.5±0.9	3.2				
4-ХФ	0.100	0.092±0.023	10.2	0.01	0.04	0.998	0.04 – 1.2
	0.50	0.47±0.07	6.1				
	1.00	0.98±0.10	3.9				
2,4-ДХФ	0.100	0.094±0.021	9.8	0.01	0.04	0.998	0.04 – 1.1
	0.50	0.49±0.06	5.7				
	1.00	0.96±0.07	3.3				

Предел определения ФКК в почвах составил 3 – 4 мкг/кг (Табл. 5.2). Чувствительность способа определения по отношению к фенолам в 30 – 50 раз выше, что обусловлено очень высокими степенями извлечения (98 – 99 %). В почвах предел определения 4-ХФ и 2,4-ДХФ составляет 0.1 мкг/кг. Наличие фенолкарбоновых кислот – продуктов деградации гумусовых веществ затрудняет анализ почвенных образцов. В связи с этим, на хроматограмме регистрируется множество малоинтенсивных пиков с различными временами удерживания. Наличие фенолкарбоновых кислот в почвах обуславливает матричные эффекты и в области низких концентраций результаты определения завышаются на 14 – 18 % [104].

Таблица 5.2 – Результаты определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных образцах почв

Вещество	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	s_r	Предел обнаружения, мкг/кг	Предел определения, мкг/кг	R^2	Диапазон линейности, мкг/кг
2,4-Д	5,0	5.5±1.6	11.8	1.0	3.0	0.992	3.0 – 100
	10,0	10.4±1.9	6.7				
	50,0	49.1±4.7	3.8				
2,4-ДП	5,0	5.7±2.0	14.5	1.0	3.0	0.992	3.0 – 90
	10,0	10.4±1.8	7.0				
	50,0	48.9±4.4	3.6				
2,4-ДМ	5,0	5.7±1.5	9.2	1.3	4.0	0.991	4.0 – 90
	10,0	10.4±1.5	5.7				
	50,0	49.1±3.8	3.1				
4-ХФ	0.10	0.13±0.05	16.1	0.03	0.1	0.993	0.1 – 1.3
	0.50	0.57±0.16	11.2				
	1.0	1.1±0.2	5.7				
2,4-ДХФ	0.10	0.12±0.04	15.5	0.03	0.1	0.992	0.1 – 1.5
	0.50	0.56±0.16	11.3				
	1.0	1.2±0.2	5.0				

На разработанный способ определения выдан патент РФ (прил. 1).

Сравнение подобных способов определения различных соединений с мировыми аналогами приведено в Табл. 5.3.

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) – современный метод микроэкстракционного концентрирования, основанный на экстракции аналитов микроэмульсией экстрагента. Классический вариант ДЖЖМЭ включает диспергирование в растворителе и затем извлечение. При отсутствии диспергатора может уменьшиться выделение аналита, снизить эффективность экстракции, его применение ограничено в полевых условиях.

Микроэкстракция на основе шипучих таблеток – способ предварительной пробоподготовки образцов, не требующий диспергирующего растворителя. Микроэкстракция на основе магнитных шипучих таблеток позволяет проводить извлечение аналитов в полевых условиях. Активные угли из РШ с магнитными наночастицами являются эффективными сорбентами, позволяющими упростить процедуру концентрирования и осуществлять ее в полевых условиях.

Таблица 5.3 – Сравнение способов определения

Способ определения	Состав	Метод определения	Анализируемые соединения	Предел обнаружения, мкг/л	Литература
1	2	3	4	5	6
ШТ на основе магнитного угля из РШ	Состав ШТ: сорбент Fe ₃ O ₄ /C, винная кислота, карбонат и гидрокарбонат натрия	ГХ-МС	2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ	0.01-0.3	Данная работа
ДЖЖМЭ с использованием магнитных ШТ и ионной жидкости	Состав ШТ: бикарбонат натрия, лимонная кислота; наночастицы оксида железа; ионная жидкость, 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат	ВЭЖХ-ДАД	фармацевтические препараты	0.2–6.6	[115]
ДЖЖМЭ	Растворитель-диспергатор – ацетон Растворитель для экстракции – C ₂ Cl ₄	GC-FID	хлорорганические, фосфорорганические пестициды и замещенные бензольные соединения	0.7·10 ⁻⁵ – 0.3·10 ⁻⁴	[125]
Глубокая эвтектическая ДЖЖМЭ (META-DES-DLLME) ШТ на основе Fe ₃ O ₄ и АУ	Экстракционный растворитель – глубокие эвтектические растворители, синтезированные путем смешивания акцептора водородной связи (гексилтриметиламмонийбромид) и донора водородной связи (1-додеканол). ШТ – бикарбонат натрия, лимонная кислота и магнитный АУ	ВЭЖХ	п-трет-октилфенол, бисфенол А, нонилфенол	0.82–1.7	[126]
ДЖЖМЭ с вспениванием и удалением экстрагента магнитными наночастицами	Экстракционная смесь: 1-октанол и Fe ₃ O ₄ в уксусной кислоте. Образец, предварительно обогащают карбонатом натрия	ГХ-МС	триазиновые гербициды	0.02– 0.06	[127]
Двойная микроэкстракция с использованием ионных жидкостей	Состав ШТ: Na ₂ CO ₃ и ионная жидкость на основе фосфония	ВЭЖХ-ФЛД	полициклических ароматических углеводов в пищевых маслах	0.02– 0.19 мкг/кг	[128]

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6
Микроэкстракция жидкость–жидкость	Кислая ионная жидкость в реакции метатезиса	ВЭЖХ	бисфенолы	0.12–0.32	[129]
Микроэкстракция магнитными ШТ в сочетании с реакцией ионной жидкости с метатезированием	Состав ШТ: наночастицы Fe_3O_4 , карбонат натрия и винная кислота Реакцию между NH_4PF_6 и $[C_6MIM] BF_4$ использовали для перевода гидрофильной ионной жидкости в гидрофобную	ВЭЖХ	эндогенные стероиды	0.14–0.17	[130]
Дисперсионная ТФЭ с помощью ШТ на основе многослойного нанокompозита ядро-оболочка и ионной жидкости	Состав ШТ: карбоната и дигидрофосфата натрия, магнитные наночастицы с ионными жидкостями на основе имидазолия в качестве экстрагентов. Для экстракции SiO_2 и PVP (в качестве модификаторов) и $NH_2-MIL (Fe)$ в качестве покрытия на поверхности ядер $NiFe_2O_4$. Шипучие таблетки были получены путем объединения	ВЭЖХ-ФЛД	полициклические ароматические углеводороды	0.008–0.034 мкг/кг	[131]
Эмульгационная микроэкстракция с использованием ШТ	Состав ШТ: дигидрофосфат и бикарбонат натрия	ГХ-МС	полициклические ароматические углеводороды	0.01–0.1	[132]
Микроэкстракция магнитными ШТ на основе ионной жидкости	Состав ШТ: HCl , Na_2CO_3 и $[C_6MIM] PF_6$ в качестве экстрагента	ГХ	пиретроиды	0.024–0.075 мкг/кг	[133]
Ионно-жидкостная микроэкстракция жидкость–жидкость ШТ для извлечения экстрагента	Состав ШТ: наночастицы Fe_3O_4 , карбонат, дигидрофосфата натрия и 1-гексил-3-метилимидазолия бис (трифторметансульфонид)	ВЭЖХ-УФ-анализ	фунгициды	0.02–0.10	[134]
Ионная микроэкстракция жидкость-жидкость на основе магнитных ШТ	Состав ШТ: наночастицы Fe_3S_4 , карбонат, дигидрофосфата натрия, ионная жидкость	ВЭЖХ	полибромированные дифениловые эфиры	0.012–0.078	[135]
Микроэкстракция ШТ на основе магнитно-ионной жидкости	Состав ШТ: Na_2CO_3 , крахмал, $NiFe_2O_4$ и $[NMIM] NTf_2$	ВЭЖХ	сложные эфиры фталатов	0.042	[136]

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6
Твердофазной магнитной микроэкстракции с помощью шипучей соли	Состав ШТ: карбонат натрия, лимонная кислота и сорбент ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CS-Se}$) ₂	Атомно-адсорбционный спектрометр	катионы металлов	0.15-2	[137]

5.2. Определение 2,4-Д и 2,4-дихлорфенола в почве. Мониторинг распределения пестицида и его метаболита в почве

Приборы и реактивы, применяемые для определения и концентрирования 2,4-Д и 2,4-ДХФ в природных объектах описаны в п.2.1.

В качестве модельного образца почвы выбран выщелоченный чернозем из заказника «Озеро Барково» (Белгородская область) – фоновая зона с минимальным антропогенным воздействием.

Пробоподготовку образцов почв проводили добавлением к 20 г почвы 20 мл 0.1 М раствора NaOH и перемешивания в течение 10 мин. Раствор фильтровали через тефлоновый фильтр с размером пор 22 мкм и доводили pH раствора до pH~2. Сорбционное концентрирование проводили методом магнитной твердофазной экстракции. К почвенной вытяжке добавляли 0.02 г $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ и перемешивали 10 мин. Сорбент извлекали из раствора магнитом и переносили в полипропиленовую пробирку типа Эппендорф. Аналиты десорбировали 1 мл ацетона. Ацетон упаривали досуха в токе азота [138].

Определение 2,4-Д проводили после предварительной дериватизации с получением метилового эфира 2,4-Д по методике [139]. После упаривания ацетонового экстракта в пробирку типа Эппендорф добавляли 2 мл 5 %-ного раствора хлорангидрида уксусной кислоты в метаноле и термостатировали 1 ч при 70 °С и перемешивании. После завершения реакции метилирования смесь промывали десятью порциями бидистиллированной воды по 5 мл и затем 5 мл гексана. Воду и гексан собирали в делительную воронку, которую перемешивали на шейкере 10 мин. После разделения фаз отделяли гексановый экстракт и упа-

ривали его до 0.5 мл. Пробу объемом 1.0 мкл инжескировали в хроматограф Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD [138].

Условия хроматографического разделения описаны в п.2.1. Применялось программирование температуры: стартовая температура 150 °С, далее ее поднимали до 230 °С со скоростью 10 °С/мин и удерживали 30 мин. Сканирование проводили по полному ионному току в диапазоне масс 35 – 500 Да. В режиме мониторинга использовали характеристические ионы с m/z 145, 175, 199 и 234.

Определение 2,4-ДХФ проводили после дериватизации уксусным ангидридом. В режиме мониторинга использовали характеристические ионы с m/z 162 и 164.

Для установления аналитических характеристик способа: предела обнаружения, предела определения, интервала линейности градуировочного графика и коэффициента линейной корреляции, к модельным образцам почвы добавляли известное количество 2,4-Д и 2,4-ДХФ в метаноле. Проводили пробоподготовку, анализ концентратов и устанавливали аналитические характеристики разработанного способа (Табл. 5.4).

Таблица 5.4 – Аналитические характеристики способа определения в почве 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола ($n = 3$, $P = 0.95$)

Введено (мкг/кг)	Найдено (мкг/кг)	S_r	R^2	Предел обнаружения (мкг/кг)	Интервал линейности градуировочного графика (мкг/кг)
2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота					
10,0	9.2±2.3	9.3	0.998	1.0	3.0-550
50	47±6	5.1			
100	98±8	3.3			
500	480±25	2.1			
2,4-дихлорфенол					
0.10	0.08±0.02	10.6	0.993	0.02	0.08-3.0
0.50	0.47±0.08	7.0			
1.00	0.93±0.09	4.0			
3.0	2.9±0.2	2.5			

Определение 2,4-Д характеризуется меньшей чувствительностью, чем 2,4-ДХФ, что обусловлено степенью извлечения сорбентом Fe_3O_4/C не более 89 %. Для 2,4-Д предел обнаружения составляет 1 мкг/кг (0.01 ПДК в почвах),

предел определения – 3 мкг/кг (около 0.03 ПДК в почвах). Таким образом, полученные значения предела определения позволяют проводить мониторинг содержания 2,4-Д в почвах при концентрациях значительно ниже ПДК. Сочетание разработанного способа концентрирования и анализа концентрата методом ГХ-МС позволяет изучать распределение и миграцию 2,4-Д по почвенному профилю при концентрациях меньше ПДК.

Степень извлечения 2,4-ДХФ сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ составляет 97-99 % и при анализе концентратов методом ГХ-МС достигается чувствительность в 50 раз большая, чем для 2,4-Д.

С учетом незначительных концентраций 2,4-ДХФ после деградации и его высокой токсичностью по сравнению с 2,4-Д, определение метаболита на уровне 80 нг/кг в такой сложной матрице, как чернозем, можно считать определением с высокой чувствительностью.

Проверку правильности способа проводили методом «введено-найдено». Результаты определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ занижены при концентрациях менее 100 мкг/кг; что, вероятно, обусловлено высоким сродством аналитов к компонентам почвы, в том числе, к гумусовым веществам. Также при щелочной экстракции возможна неполная десорбция 2,4-Д и 2,4-ДХФ из почвы.

Почвы являются сложными по составу матрицами, где помимо загрязнений на определение может влиять и собственно состав грунтов. Чаще всего почвы загрязнены нефтепродуктами, однако для агроландшафтов такие загрязнения не характерны. На хроматограммах они проявляются в виде малоинтенсивных пиков и не мешают определению 2,4-Д и 2,4-ДХФ (Рис. 5.2). Значительную проблему представляют органические компоненты почв, особенно в верхнем пахотном слое. Они проявляются в виде множества пиков разной интенсивности. При определении 2,4-Д пики компонентов матрицы относительно малоинтенсивны по сравнению с пиками препарата в почве. Однако, они существенно осложняют определение 2,4-ДХФ. Для уменьшения влияния компонентов почвенной матрицы изменены параметры хроматографического разделения, но при этом время разделения увеличилось на 30 % [138].

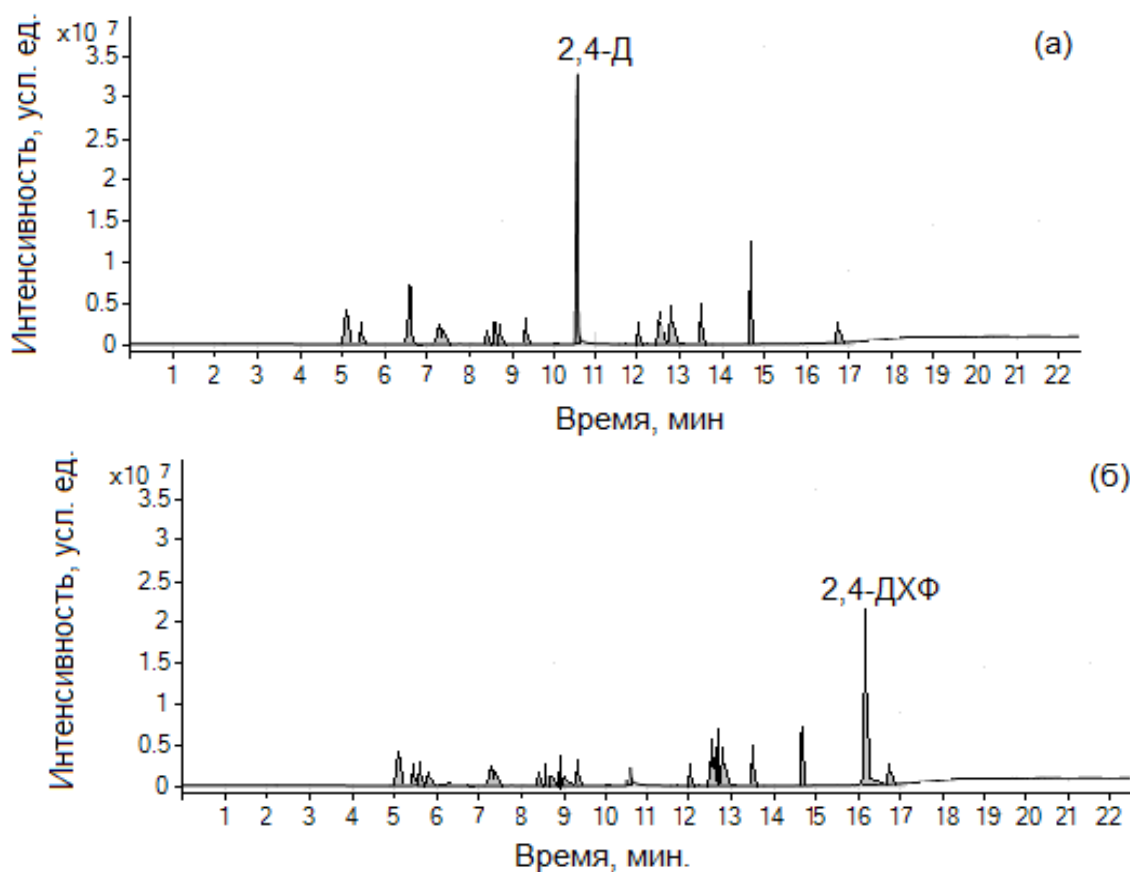


Рисунок 5.2. Хроматограммы концентратов: определение 2,4-Д (а) и 2,4-ДХФ (б)

Способ определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ в почвах методом ГХ-МС с предварительным концентрированием магнитным углем на основе РШ апробирован (прил. 3) в ООО «Научно-аналитический центр питания растений» (г. Михайловск, Ставропольский край).

Разработанный способ сорбционного концентрирования в сочетании с ГХ-МС характеризуется ограничениями. Степени концентрирования в соответствии с предложенным способом несколько ниже, чем при применении динамического концентрирования. Применяемая дериватизация почти на порядок увеличивает чувствительность определения аналитов, но при этом возрастает мешающее определению присутствие фенолкарбоновых кислот, также взаимодействующих с хлорангидридом уксусной кислоты. Основное преимущество разработанного способа определения состоит в упрощении процедуры концентрирования по сравнению с методиками за счет применения сорбентов с маг-

нитными свойствами, позволяющими быстро и полностью извлекать сорбент из матрицы после концентрирования.

Сравнение способов определения дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее метаболитов в почвах приведено в Табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Сравнение способов анализа дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее метаболитов

Способ пробоподготовки	Метод определения	Анализируемые вещества	Предел обнаружения, мкг/кг	Литература
Сорбент на основе АУ из РШ, полученный гидротермальным способом	ГХ-МС	2,4-Д, 2,4-ДХФ	2,4-Д – 1.0 2,4-ДХФ – 0.02	Данная работа
Адсорбция и десорбция 2,4-Д на ртутном электроде	Тензоперометрический	2,4-Д	50	[140]
Фотоэлектрохимический сенсор с использованием нанокompозита на основе наночастиц золота, покрытых молекулярно импринтированным полимером и полупроводниковым тонким слоем оксиодида висмута	фотоэлектрохимический	2,4-Д	0,04	[141]
Экстракция дихлорметаном при постоянном воздействии ультразвуком	ВЭЖХ – УФ	2,4-Д, 2,4-ДХФ	2,4-Д – 0.03 2,4-ДХФ – 0.02	[142]
Сорбент на основе наночастиц магнетита и ионных жидкостей для твердофазной экстракции. Наночастицы Fe ₃ O ₄ были модифицированы хлоридом 1-карбоксиметил-3-метилимидазолия, 1,3-диметилимидазолий-2-карбоксилатом и 1,3-диметилимидазолий-2-карбоксилатом.	ГХ-МС	2,4-Д, 2,4-ДХФ, 4-ХФ	2,4-Д – 0.01 2,4-ДХФ – 0.01 4-ХФ – 0.015	[143]
Сенсорная платформа на основе родмина В, модифицированного серными квантовыми точками. Концентрация 2,4-Д определяется через активность щелочной фосфатазы	–	2,4-Д	17,3	[144]
Флуоресцентный сенсор на основе нанокompозитов органосилана из кремнезема	–	2,4-Д	13.5 – 46 нМ	[145]

5.3. Исследование распределения метаболитов пестицида «Балерина» по почвенному профилю.

Почвы отбирали в поверхностном слое и на глубине 10, 30 и 50 см согласно ГОСТ Р 58595-2019 [146]. Образцы почвы отбирали вблизи хут. Екатериновский и с. Галицино на границе Ставропольского и Краснодарского края. Поля расположены вблизи р. Кубань (Рис. 5.3). Почвы в месте отбора относятся к выщелоченным черноземам (согласно «Единого Государственного Реестра почв России») [147].



Рисунок 5.3. Картограмма расположения точки отбора проб почв при изучении деградации и распределения 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю (сервис Яндекс-карты, красным маркером показана точка отбора)

Внесение препарата «Балерина» (этилгексилэфир 2,4-Д) проводили 16 апреля 2022 г, а отбор проб – 18, 21, 25 апреля и 2, 16 и 26 мая 2022 г. Метеорологические характеристики за текущий период приняты по данным близлежащей метеостанции Невинномысск (Табл. 5.6) [148].

Таблица 5.6 – Количество осадков по данным метеостанции Невинномысск

Дата	Количество осадков, мм	Дата	Количество осадков, мм
20.04.2022	2.0	07.05.2022	0.5
22.04.2022	2.0	19.05.2022	0.5
30.04.2022	3.0	20.05.2022	6.0
01.05.2022	44.0	21.05.2022	2.0
02.05.2022	9.5	23.05.2022	0.3
05.05.2022	11.0	24.05.2022	4.8
06.05.2022	12.0	–	–

Пестицид «Балерина» быстро деградирует в почвах и воде до 2,4-Д (период полураспада в почве – менее 24 ч, в воде – менее 1 ч) [149]. С учетом того, что его внесение происходило во влажную почву, то можно считать, что на следующие сутки он полностью деградировал до 2,4-Д, поэтому в почве проводили идентификацию и определение 2,4-Д и 2,4-ДХФ.

Для изучения распределения 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю выбрана точка отбора, находящаяся далеко от края поля. При этом учитывали, что поля засеяны одинаковыми злаковыми культурами и обрабатывали одним и тем же препаратом. В предыдущий год поле находилось «под паром», внесение 2,4-Д или других гербицидов не проводили. Отбор проб осуществляли на вторые сутки после внесения, поскольку это соответствует практически полному распаду препарата «Балерина», далее все пробы отбирали после изменения погодных условий (стабильная сухая погода или выпадение осадков).

Через день после внесения осадки не выпадали и 2,4-Д обнаруживается в значительном количестве (119 мкг/г) в поверхностном слое и в небольших количествах на глубине 10 см (Рис. 5.4 а, Табл. 5.7). На глубине 30 и 50 см препарата не обнаруживается. Наличие 2,4-ДФХ не установлено по всему профилю почвы.

На пятый день после внесения препарата «Балерина» концентрация 2,4-Д в поверхностном слое уменьшается в 1.8 раза (Рис. 5.4 б, Табл. 5.7). В незначительных количествах 2,4-Д обнаруживается на глубине 10 см.

На десятый день отбор проб выполнялся после выпадения небольшого количества осадков. Концентрация 2,4-Д на поверхности снизилась до 11 мкг/кг, а на глубине 10 см увеличилась до 57 мкг/кг (Рис. 5.4 в, Табл. 5.7). На пятый и десятые дни после внесения препарата «Балерина» по всему изучаемому почвенному профилю 2,4-ДХФ в детектируемых количествах не установлен [138].

Таблица 5.7 – Распределение 2,4-Д по почвенному профилю ($n = 3$, $P = 0.95$)

Дата отбора проб	Глубина отбора пробы (см)			
	0	10	30	50
18.04.2022	119±11 (3.7)	7.5±2.5 (12.9)	-	-
21.04.2022	70±6 (6.5)	11±3 (9.9)	-	-
25.04.2022	11±3 (9.5)	57±7 (4.9)	-	-
02.05.2022	-	31±6 (7.8)	18±4 (7.8)	11±3 (10.2)
16.05.2022	-	8.2±2.5 (12.1)	29±5 (7.1)	7.0±2.4 (12.8)
26.05.2022	-	-	-	-

Примечание: в скобках указано относительное стандартное отклонение, %.

Следующий отбор проб проведен через 16 дней после внесения препарата. За день до отбора проб прошли ливни. Зона загрязнения пестицидом значительно сместилась на глубину. Концентрации 2,4-Д составили 31, 18 и 11 мкг/кг на глубинах 10, 30 и 50 см соответственно (Рис. 5.4 г, Табл. 5.7). В поверхностном слое почвы концентрация препарата ниже предела определения.

В пробах почв, отобранных через месяц, концентрации 2,4-Д существенно уменьшились (Рис. 5.4 д, Табл. 5.7), а максимальная составила 29 мкг/кг на глубине 30 см. На глубинах 10 и 50 см концентрации составили 8 и 7 мкг/кг.

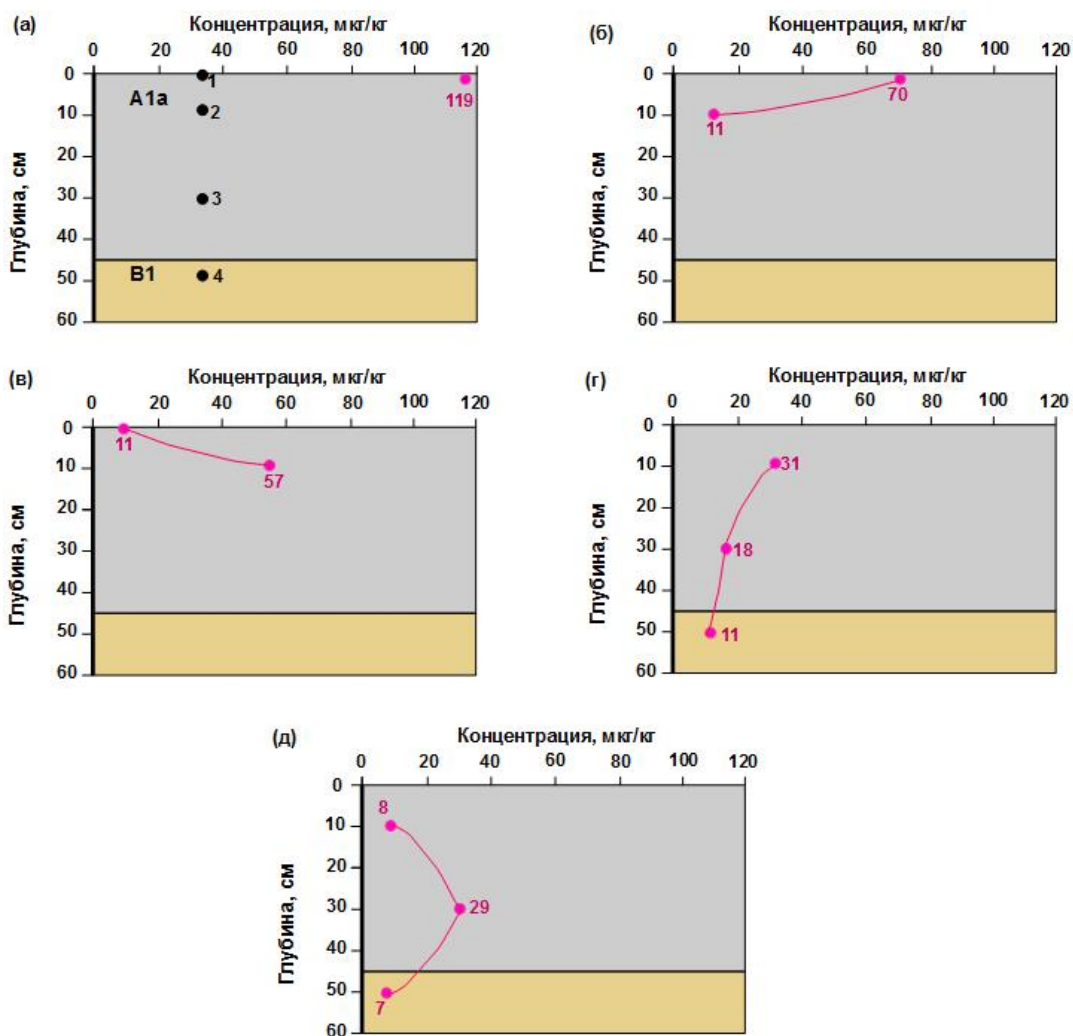


Рисунок 5.4. Распределение 2,4-Д по профилю почвы через 2 (а); 5 (б); 10 (в); 16 (г) и 30 дней (д) после внесения препарата «Балерина»

2,4-Дихлорфенол обнаруживается лишь на 16 день отбора почвы в небольших концентрациях на глубинах 10 и 30 см (Рис. 5.5 а, Табл. 5.8). На глубине 50 см концентрации 2,4-ДХФ не обнаружено.

На 30 день концентрации 2,4-ДХФ уменьшились незначительно. На глубине 10 см концентрация 2,4-ДХФ снизилась до 0,89 мкг/кг, а на глубине 30 см увеличилась до 0,45 мкг/кг (Рис. 5.5 б, Табл. 5.8). На глубине 50 см ДХФ определяется на уровне 0.21 мкг/г.

На 40 день после внесения препарата, 2,4-Д не обнаружен в детектируемых количествах по всему профилю почвы. Концентрации 2,4-ДХФ практически не изменяется на глубинах 30 и 50 см (Рис. 5.5 в, Табл. 5.8). Вероятно, это связано с тем, что 2,4-ДХФ в значительно меньшей степени подвергается де-

градации и одновременно происходит вымывание 2,4-ДХФ из верхних горизонтов [138].

Таблица 5.8 – Распределение 2,4-ДХФ по почвенному профилю ($n = 3$, $P = 0.95$)

Дата отбора проб	Глубина отбора пробы (см)			
	0	10	30	50
18.04.2022	-	-	-	-
21.04.2022	-	-	-	-
25.04.2022	-	-	-	-
02.05.2022	-	1.1±0.1 (3.1)	0.40±0.07 (7.2)	-
16.05.2022	-	0.89±0.10 (4.5)	0.45±0.08 (7.2)	0.21±0.05 (9.5)
26.05.2022	-	0.53±0.09 (6.7)	0.45±0.07 (7.1)	0.22±0.05 (9.5)

Примечание: в скобках указано относительное стандартное отклонение, %.

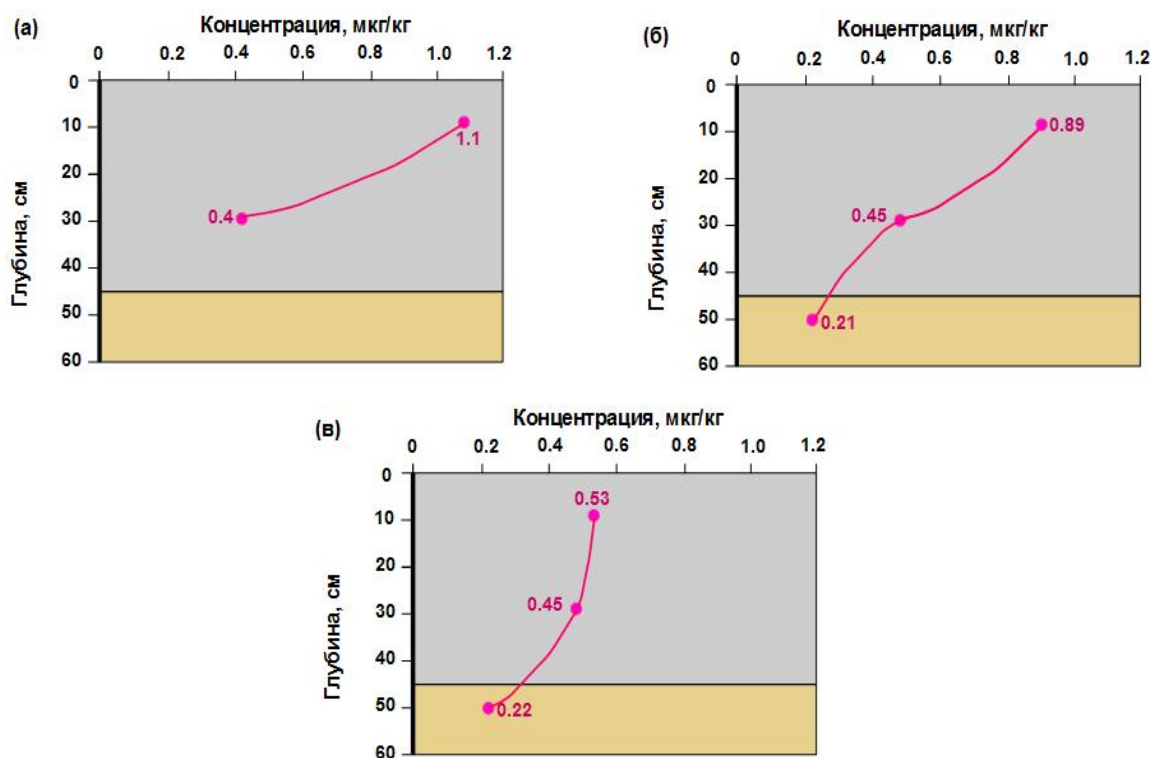


Рисунок 5.5. Распределение 2,4-ДХФ по профилю почвы через 16 (а); 30 (б) и 39 дней (в) после внесения препарата «Балерина»

Для наглядности восприятия экспериментально полученной информации данные о количестве 2,4-Д и 2,4-ДХФ в почвах представлялись в виде графической зависимости содержания гербицида или его метаболита от глубины поч-

венного слоя. Полученные зависимости позволяют представить неравномерность распределения аналитов по почвенным горизонтам.

5.4 Применение системы динамического концентрирования для определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных объектах

Для динамического концентрирования использовали автоматизированную систему для он-лайн концентрирования (Глава 4, рис. 4.1). Готовили растворы аналитов в речной воде. Для этого добавляли известное количество определяемых аналитов, чтобы получились концентрации 1, 5 и 10 мкг/л, подкисляли до pH 3,2. Полученные растворы помещали в емкость E2 (Рис 4.2.). В емкость E1 наливали 10 мл суспензии, содержащей 0,5 г сорбента Fe₃O₄/C в воде. В емкость E3 помещали 1 мл ацетона.

Из емкости E1 через колонку K1 пропускали суспензию сорбента, прижимая неодимовые магниты, как изложено в разделе 4.2. После иммобилизации сорбента из емкости E2 пропускали через слой сорбента раствор аналита со скоростью 1 мл/мин. Далее для десорбции сорбента из емкости E3 через колонку пропускали 1 мл ацетона со скоростью потока 0,4 мл/мин. Полученный экстракт упаривали до 0,1 мл в слабом токе азота при комнатной температуре и инжесктировали в хроматограф. Определение проводили методом ГХ-МС без дериватизации, как описано в разделе 2.6.

Для анализа почв к 100 г выщелоченного чернозема добавляли 100 мл раствора щелочи до pH 12 и перемешивали в течение 30 мин. Смесь отстаивали 3 часа и затем сливали верхний слой воды. Пробу подкисляли до pH 3,2. Проводили динамическое концентрирование, как изложено в разделе 4.4. Результаты определения аналитов в речной воде представлены в Табл. 5.9, в почве – в Табл. 5.10.

Таблица 5.9 – Результаты определения феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных образцах природных вод

Вещество	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	s_f	Предел обнаружения, мкг/л	Предел определения, мкг/л	R^2	Диапазон линейности, мкг/л
2,4-Д	1,00	0.87±0.16	8.4	0.15	0.5	0.997	0.5 – 200
	5,0	4.9±0.6	4.5				
	10,0	9.9±0.5	2.5				
2,4-ДП	1,00	0.84±0.16	8.4	0.2	0.7	0.998	0.7 – 200
	5,0	4.9±0.5	3.7				
	10,0	9.9±0.8	2.9				
2,4-ДМ	1,0	0.84±0.15	8.1	0.2	0.7	0.996	0.7 – 150
	5,0	4.9±0.5	4.0				
	10,0	9.7±0.8	3.0				
4-ХФ	0.10	0.94±0.21	9.4	0.01	0.04	0.999	0.04 – 1.5
	0.50	0.49±0.05	4.9				
	1.0	1.0±0.1	3.3				
2,4-ДХФ	0.10	0.94±0.20	9.5	0.01	0.04	0.999	0.04 – 1.5
	0.50	0.48±0.04	4.0				
	1.00	0.98±0.06	2.3				

Таблица 5.10 – Результаты определения дфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов в модельных образцах почв

Вещество	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	s_f	Предел обнаружения, мкг/кг	Предел определения, мкг/кг	R^2	Диапазон линейности, мкг/кг
2,4-Д	5,0	5.6±1.5	10.3	0.5	2.0	0.993	2.0 – 100
	10,0	10.2±1.8	6.1				
	50,0	49.2±4.5	3.5				
2,4-ДП	5	5.6±1.6	10.4	0.6	2.0	0.993	2.0 – 100
	10	10.6±1.8	6.8				
	50	48.1±4.0	3.4				
2,4-ДМ	5,0	5.8±1.4	8.4	0.8	3.0	0.993	3.0 – 100
	10,0	10.3±1.5	5.6				
	50,0	49.4±3.5	2.9				
4-ХФ	0.10	0.11±0.04	14.7	0.02	0.08	0.994	0.08 – 1.5
	0.50	0.53±0.11	8.5				
	1.0	1.1±0.2	5.6				
2,4-ДХФ	0.10	0.12±0.04	15.5	0.02	0.08	0.995	0.08 – 1.5
	0.50	0.54±0.12	9.5				
	1.0	1.1±0.1	4.7				

На разработанный способ определения выдан патент РФ (Приложение 3).

Сравнение способов управления магнитными сорбентами в системах динамического онлайн концентрирования приведено в Табл. 5.11.

Таблица 5.11 – Сравнение способов управления магнитными сорбентами в системах динамического онлайн концентрирования

Способ	Сорбент	Анализируемые вещества	Коэффициент концентрирования, см ³ /г	Предел обнаружения	Литература
Автоматизированная система для динамического концентрирования	Сорбент на основе РШ с наночастицами магнетита, полученный гидротермальным способом	2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ, 4-ХФ, 2,4-ДХФ	400-500	В воде: ФКК 0.15-0.2 мкг/л ХФ 0.01 мкг/л В почве: ФКК 0.5-0.8 мкг/кг ХФ 0.02 мкг/кг	Данная работа
Автоматизированная онлайн-система для динамического концентрирования, включающая три перистальтических насоса и колонку с магнитным сорбентом, который удерживается неодимовыми магнитами	Наночастицы Fe ₃ O ₄ , функционализированные гуматами (Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -НА)	фенольные ксеноэстрогены	2071–2100	–	[150]
Магнитная твердофазная микроэкстракция на микрочипе в сочетании с электротермической масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой	Магнитные наночастицы модифицированные γ-меркаптопропилтриметоксисиланом и покрытые SiO ₂	тяжелые металлы	–	0,72–1,12 нг/л	[151]
Магнитная иммобилизация микросфер магнетита, функционализированных амином, внутри реактора для онлайн-ТФЭ	Микросферы магнетита, функционализированные амином (AF-MMP)	Cr ^{III}	–	1.5 нг/л	[152]
Система автоматического последовательного ввода для экстракции магнитного сорбента в сочетании с электротермической атомно-абсорбционной спектроскопией	Магнитный сорбент на основе магнитных частиц маггемита, функционализированных октадецилсиланом	Cd	–	3 нг/л	[153]

Применение автоматизированной установки для динамического концентрирования позволяет повысить воспроизводимость, уменьшить время анализа и трудозатраты за счет осуществления стадий подачи сорбента, концентрирования, регенерации сорбента без прямого участия оператора.

Применение разработанных способов определения аналитов с помощью шипучих таблеток и автоматизированной установки для динамического концентрирования, а также классическим методом магнитной твердофазной экстракции в статических условиях за счет высоких коэффициентов концентрирования позволяет достигать чувствительности метода на 1 – 2 порядка ниже нормативов ПДК, установленных для водных объектов или почв. Такие низкие пределы определения позволяют не только решать задачи экологического контроля, но и в сочетании с методом ГХ-МС проводить более сложные исследования – мониторинг остаточных количеств пестицида и его метаболитов в почвенном профиле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка новых подходов к применению магнитных сорбентов на основе углей из растительного сырья для аналитического концентрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов является актуальным и перспективным научным направлением. Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Предложен способ синтеза магнитных сорбентов на основе активных углей из рисовой и гречишной шелухи, шелухи подсолнечника и стеблей лаванды. При сжигании растительного сырья с доступом кислорода получены угли, которые использованы для получения магнитных угольных композитов методом соосаждения в присутствии солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в сильнощелочной среде. Полученные магнитные композиты ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) характеризуются высокой удельной площадью поверхности (до $892 \text{ м}^2/\text{г}$). Намагниченность насыщения составила $1,8 - 7,2 \text{ э.м.е./г}$. Такие композиты в качестве сорбентов могут применяться в интервале pH от 2 до 5. Применение пиролиза в инертной среде для полученных методом соосаждения композитов позволяет получить устойчивые к действию агрессивных сред магнитные сорбенты. В таких материалах образуется структура «ядро-оболочка», в которой наночастица магнетита полностью защищена от внешнего воздействия. Синтезированные сорбенты можно применять в сильноокислых средах. Намагниченность насыщения составила $11,3 - 15,7 \text{ э.м.е./г}$.

2. Изучена сорбция ФКК и их метаболитов в зависимости от условий извлечения и природы сорбатов. Наилучшие условия для извлечения создаются при массе сорбента 20 мг, продолжительности сорбции 5 мин, pH 3 – 4 (сорбенты, полученные методом соосаждения) или pH 2 – 5 (угли после обработки пиролизом). Наибольшую эффективность по отношению к хлорфеноксиуксусным кислотам и хлорфенолам показал сорбент на основе рисовой шелухи. Сорбция всех аналитов на углях описывается моделью Ленгмюра. Степени извлечения для хлорфенолов составили 97 – 99 %, для ФКК 85 – 91 %, сорбционная ёмкость достигает величин 318.1 – 512.2 мг/г.

3. Разработан метод сорбционного концентрирования ФКК и ХФ с помощью автоматизированной установки для on-line динамической сорбции. Основным элементом системы является колонка, в которой сорбент удерживается двумя коническими неодимовыми магнитами. Для заполнения колонки $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, характеризующегося низкой намагниченностью насыщения, применяется рециркуляция сорбента. Метод позволяет достигать высоких степеней извлечения (95 – 96 %) и коэффициентов концентрирования (400 – 500 $\text{cm}^3/\text{г}$) аналитов.

4. Предложен способ сорбционного концентрирования ФКК и ХФ с применением шипучих таблеток с последующим определением методом ГХ-МС. При анализе водных сред способ реализуем в полевых условиях. Эффективность извлечения составляет 85–89 % для ФКК и 97.5–99 % для ХФ. Предел определения составляет 0.7–0.9 мкг/л в воде и 3–4 мкг/кг в почве для ФКК, для хлорфенолов он составил 40 нг/л и 0.1 мкг/кг в речной воде и почвах соответственно.

5. Применение магнитного сорбента из РШ для предварительного концентрирования 2,4-Д и 2,4-ДХФ из проб выщелоченного чернозема в сочетании с ГХ-МС обеспечивает пределы определения 3 и 0.08 мкг/кг соответственно для 2,4-Д и 2,4-ДХФ. Установлено, что 2,4-Д не обнаруживается по всей глубине почвенного профиля через месяц после внесения. 2,4-ДХФ более устойчив к деградации и обнаруживается спустя 1,5 месяца после внесения препарата (концентрации составляют 0.21 – 0.53 мкг/кг). Разработанный метод рекомендуется для мониторинга содержания 2,4-Д и его основного метаболита в различных типах почв.

Дальнейшее развитие темы планируется направить на расширение объектов исследования и анализа (пищевые продукты, лекарственные формы, биологически активные среды), модификацию магнитных углей, направленную на увеличение сорбционных характеристик, разработку новых способов концентрирования органических токсикантов при анализе объектов со сложной матрицей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Derylo-Marczewska, A.** Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon [Text] / A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A. Wojciech Marczewski [et al.] // Equilibrium and kinetics, Chemosphere. – 2019. – V. 214. – P. 349-360.
2. **Hue, H.K.** Study of the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from the aqueous solution onto activated carbon [Text] / H.K. Hue, L.V. Anh, D.B. Trong // Vietnam Journal of Chemistry. – 2018. – V. 56, № 2. – P. 208-213.
3. **Комарова, Н.В.** Определение гербицидов класса хлорфеноксикарбоновых кислот в природных и питьевых водах методом капиллярного зонного электрофореза [Текст] / Н.В. Комарова, Л.А. Карцова // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 2. – С. 246-251.
4. Пестициды [Электронный ресурс] : // <https://www.pesticide.ru/>.
5. **Vedenyapina, M.D.** Carbon material from polyvinyl chloride as an adsorbent of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / M.D. Vedenyapina, Y.G. Kryazhev, E.A. Raikaya [et al.] // Solid Fuel Chem. – 2017. – V.51, №4. – P. 229-233.
6. **Meili, L.** Advanced magnetic adsorbents for water treatment. Fundamentals and new perspectives [Text] / L. Meili, G. L. Dotto // Environmental Chemistry for a Sustainable World, 2021. – V. 61. – P. 501.
7. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» [Электронный ресурс] : https://ds278-krasnoyarsk-r04.gosweb.gosuslugi.ru/netcat_files/19/8/SP123685_21_0.pdf.
8. **Charles, J.M.** Evaluation of the in vitro genetic toxicity of 4-(2,4-dichlorophenoxy)butyric acid [Text] / J.M. Charles, M.A. Cifone, T. Lawlor [et al.] // Mutation Research. Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. – 2000. – V. 472. – P. 75-83.
9. **Хмелевская, М.С.** Естественные пути деградации пестицидов на основе 2,4-дихлорфеноксисукусных кислот [Текст] / М.С. Хмелевская, Т.И. Ахрамович, О.С. Игнатовец [и др.] // Труды БГТУ. – 2016. – №4. – С. 175-181.

10. **Magnoli, K.** Herbicides based on 2,4-D: its behavior in agricultural environments and microbial biodegradation aspects. A review [Text] / K. Magnoli, C.S. Carranza, M.E. Aluffi [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – P. 38501-38512.
11. **Sondhia, S.** Herbicide Residue Research in India [Text] / S. Sondhia, P. Choudhury, A. Sharma // Environmental Chemistry for a Sustainable World, 2019. – V. 12. – P. 465.
12. **Choudhury, P.P.** Phototransformation of 2,4-D ethyl ester on different soil surfaces: identification of photoproducts [Text] / P.P. Choudhury, A.K. Bhattacharya // Pesticide Research Journal. – 2016. – V. 28, № 1. – P. 62-67.
13. **Salman, J.M.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon [Text] / J.M. Salman, B.H. Hameed // Desalination. – 2010. – V. 256. – P.129-135.
14. **Carmona, M.** Adsorption of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon and their desorption by supercritical CO₂ [Text] / M. Carmona, M.T. Garcia, A. Carnicer [et al.] // Journal Chemical Technology and Biotechnology. – 2014. – V. 89. – P. 1660-1667.
15. **Kusmieriek, K.** The effects of the thermal treatment of activated carbon on the phenols adsorption [Text] / K. Kusmieriek, A. Swiatkowski, K. Skrzypczynska [et al.] // Korean J. Chem. Eng. – 2017. – V. 34. – P. 1081-1090.
16. **Kulaishin, S.A.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on granular activated carbon [Text] / S.A. Kulaishin, M.D. Vedenyapina, L.R. Sharifullina [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – V. 54. № 1. – P. 54-60.
17. **Ova, D.** 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination [Text] / D. Ova, B. Ovez // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – V. 1. – P. 813-821.
18. **Kaminski, W.** Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2,4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using

ANN [Text] / W. Kaminski, K. Kusmierk, A. Swiatkowski // Adsorption. – 2014. – V. 20. – P. 899-904.

19. **Vedenyapina, M.D.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and phenoxyacetic acid on sibunit [Text] / M.D. Vedenyapina, L.R. Sharifullina, S.A. Kulaishin [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2018. – V. 52. – P. 53-57.

20. **Kulaishin, S.** The adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on a mesoporous material based on carbon black [Text] / S. Kulaishin, M. Vedenyapina, E. Raiskaya [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2021. – V. 57. – P. 455-463.

21. **Carmalin, S.A.** Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption [Text] / S.A. Carmalin, C.L. Eder // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2018. – V. 150. – P. 1-17.

22. **Shaarani, F.W.** Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste [Text] / F.W. Shaarani, B.H. Hameed // Desalination. – 2010. – V. 255. – P. 159-164.

23. **Rodrigues, S.C.** Use of magnetic activated carbon in a solid phase extraction procedure for analysis of 2,4-dichlorophenol in water samples [Text] / S.C. Rodrigues, M.C. Silva, J.A. Torres [et al.] // Water Air Soil Pollut. – 2020. – V. 231. – P. 294-307.

24. **Dehghani, M.** Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon [Text] / M. Dehghani, S. Nasser, M. Karamimanesh // Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2014. – V. 12, №1. – P. 1-10.

25. **Lelifajri, M.A.** Preparation of immobilized activated carbon-polyvinyl alcohol composite for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / M.A. Lelifajri, S.S. Nawi, W.I. Supriatno // Journal of Water Process Engineering. – 2018. – V. 25. – P. 269-277.

26. **Derylo-Marczewska, A.** Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon [Text] / A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A.W. Marczewski [et al.] // J Therm Anal Calorim. – 2010. – V. 101. – P. 785-794.

27. **Greish, A.A.** Adsorption of phenol and 2,4-dichlorophenol on carbon-containing sorbent produced from sugar cane bagasse [Text] / A.A. Greish, P.V. Sokolovskiy, E.D. Finashina [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2021. – V. 31. – P. 121-122.
28. **Soremo, L.E.** Experimental and theoretical insight into the adsorption of 2,4-dichlorophenol on low-cost bamboo sheath activated carbon [Text] / L.E. Soremo, B. Mridushmita, S. Aola [et al.] // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2022. – V. 26. – P. 100643.
29. **Shaarani, F.W.** Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol [Text] / F.W. Shaarani, B.H. Hameed // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 169. – P. 180-185.
30. **Khan, M.M.** Composite of polypyrrole with sugarcane bagasse cellulosic biomass and adsorption efficiency for 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in column mode [Text] / M.M. Khan, A. Khan, H.N. Bhatti [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2021. – V. 15. – P. 2016-2025.
31. **Hazrin, H.M.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm trunk-derived activated carbon: Isotherm and kinetic studies at acidic, ambient condition [Text] / H.M. Hazrin, A. Lim, C. Li [et al.] // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – V. 64, № 4. – P. 1557-1562.
32. **Salman, J.M.** Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon [Text] / J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. Hameed // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 174. – P. 33-40.
33. **Salman, J.M.** Optimization of preparation conditions for activated carbon from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution [Text] / J.M. Salman // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – V. 7. – P. 101-108.
34. **Njoku, V.O.** Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H_3PO_4 for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid ad-

sorption [Text] / V.O. Njoku, B.H. Hameed // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 173. – P. 391-399.

35. **Salman, J.M.** Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon [Text] / J.M. Salman, V.O. Njoku, B.H. Hameed // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 174. – P. 41-48.

36. **Njoku, V.O.** Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / V.O. Njoku, K.Y. Foo, B.H. Hameed // Chemical Engineering Journal. – 2013. – V.215–216. – P. 383-388.

37. **Lim, K.Y.** One-step synthesis of carbonaceous adsorbent from soybean bio-residue by microwave heating: Adsorptive, antimicrobial and antifungal behavior [Text] / K.Y. Lim, K.Y. Foo // Environmental Research. – 2022. – V. 204, Part B. – P. 112044.

38. **Rambabu, K.** Nano-activated carbon derived from date palm coir waste for efficient sequestration of noxious 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide [Text] / K. Rambabu, J. AlYammahi, G. Bharath [et al.] // Chemosphere. – 2021. – V. 282. – P. 131103.

39. **Vedenyapina, M.D.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on activated carbon [Text] / M.D. Vedenyapina, L.R. Sharifullina, S.A. Kulaishin [et al.] // Solid Fuel Chem. – 2017. – V. 51. – P. 115-121.

40. **Kırbiyık, Ç.** Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation [Text] / Ç. Kırbiyık, A.E. Pütün, E. Pütün // Surfaces and Interfaces. – 2017. – V. 8. – P. 182-192.

41. **Zafra-Lemos, L.** Evaluation of the genotoxic and cytotoxic effects of exposure to the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in *astyanax lacustris* (Pisces, Characidae) and the potential for its removal from contaminated water using a biosorbent [Text] / L. Zafra-Lemos, L.F. Cusioli, R. Bergamasco [et al.] // Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. – 2021. – V. 865. – P. 503335.

42. **Njoku, V.O.** Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch [Text] / V.O. Njoku, M.A. Islam, M. Asif [et al.] // Journal of Environmental Management. – 2015. – V. 154. – P. 138-144.

43. **Amiri, M.J.** 2,4-D adsorption from agricultural subsurface drainage by canola stalk-derived activated carbon: insight into the adsorption kinetics models under batch and column conditions [Text] / M.J. Amiri, R. Roohi, M. Arshadi [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – P. 16983-16997.

44. **Mpatani, F. M.** Green fabrication of a novel cetylpyridinium-bagasse adsorbent for sequestration of micropollutant 2,4-D herbicide in aqueous system and its antibacterial properties against *S. aureus* and *E. coli* [Text] / F.M. Mpatani, A.A. Aryee, R. Han [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – P. 106714.

45. **Vinayagam, R.** Magnetic activated charcoal/Fe₂O₃ nanocomposite for the adsorptive removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions: Synthesis, characterization, optimization, kinetic and isotherm studies [Text] / R. Vinayagam, S. Pai, G. Murugesan [et al.] // Chemosphere. – 2022. – V. 286, Part 3. – P. 131938.

46. **Lam, S.S.** Microwave pyrolysis with steam activation in producing activated carbon for removal of herbicides in agricultural surface water [Text] / S.S. Lam, M.H. Su, W.L. Nam [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – V. 58, №2. – P. 695-703.

47. **Taktak, F.** Evaluation of 2,4-D removal via activated carbon from pomegranate husk/polymer composite hydrogel: Optimization of process parameters through face centered composite design [Text] / F. Taktak, Z. İlbay, S. Şahin // Korean J. Chem. Eng. – 2015. – V. 32. – P. 1879-1888.

48. **Saygılı, G.A.** Conversion of a renewable bio-resource to a functional composite material: Product design, comprehensive characterization and adsorption of 2,4-D herbicide [Text] / G.A. Saygılı // Sustainable Chemistry and Pharmacy. – 2020. – Volume 18. – P. 100338.

49. **Aarathi, P.** OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies [Text] / P. Aarathi, K. Ramakrishnan, V. Sudharshan [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2018. – V. 261. – P. 329-341.

50. **Trivedi, N.S.** 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity [Text] / N.S. Trivedi, R.A. Kharkar, S.A. Mandavgane // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2019. – V. 12. – P. 4541-4549.

51. **Lazarotto, J.S.** Preparation of activated carbon from the residues of the mushroom (*Agaricus bisporus*) production chain for the adsorption of the 2,4-dichlorophenoxyacetic herbicide [Text] / J.S. Lazarotto, K. da B. Martinello, J. Georjgin // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – V. 9. – P. 106843.

52. **Salomón, Y.L. de O.** High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*) [Text] / Y.L. de O. Salomón, J. Georjgin, D.S.P. Franco [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – V. 9. – P. 104911.

53. **Dison, F.** Transforming agricultural waste into adsorbent: application of *Fagopyrum esculentum* wheat husks treated with H_2SO_4 to adsorption of the 2,4-D herbicide [Text] / F. Dison, L. Silva, K. Martinello, [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – V. 9. – P. 106872.

54. **Georjgin, J.** Adsorption investigation of 2,4-D herbicide on acid-treated peanut (*Arachis hypogaea*) [Text] / J. Georjgin, D.S.P. Franco, M.S. Netto [et al.] // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V.28. – P. 36453-36463.

55. **Georjgin, J.** Transforming shrub waste into a high-efficiency adsorbent: Application of *Physalis peruviana* chalice treated with strong acid to remove the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide [Text] / J. Georjgin, D.S.P. Franco, M.S. Netto,

[et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – P. 104574.

56. **Dhaouadi, F.** Enhanced adsorption of ketoprofen and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on physalis peruviana fruit residue functionalized with H₂SO₄: Adsorption properties and statistical physics modeling [Text] / F. Dhaouadi, L. Sellaoui, S. Taamalli [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V. 445. – 136773.

57. **Orduz, A.E.** Activated carbon from peanut shells: 2,4-D desorption kinetics study for application as a green material for analytical purposes [Text] / A.E. Orduz, C. Acebal, G. Zanini // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – P. 104601.

58. **Deokar, S.K.** Estimation of packed-bed parameters and prediction of breakthrough curves for adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rice husk ash [Text] / S.K. Deokar, S.A. Mandavgane // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2015. – V. 3. – P. 1827-1836.

59. **Deokar, S.K.** Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using bagasse fly ash as adsorbent in batch and packed-bed techniques [Text] / S.K. Deokar, S.A. Mandavgane, B.D. Kulkarni // Clean Techn Environ Policy. – 2016. – V. 18. – P. 1971-1983.

60. **Deokar, S.K.** Agro-industrial waste: a low cost adsorbent for effective removal of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid herbicide in batch and packed bed modes [Text] / S.K. Deokar, S.A. Mandavgane, B.D. Kulkarni // Environ Sci Pollut Res. – 2016. – V. 23. – P. 16164-16175.

61. **Abigail, E.A.** Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions [Text] / E.A. Abigail, R. Chidambaram // Ecological Engineering. – 2016. – V. 92. – P. 97-105.

62. **Amiri, M.J.** A response surface methodology for optimization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from synthetic and drainage water: a comparative study [Text] / M.J. Amiri, M. Bahrami, B. Beigzadeh [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – V. 25. – P. 34277-34293.

63. **Zadeh, R.J.** Synthesis of Thiol modified magMCM-41 nanoparticles with rice husk ash as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for the removal of herbicides [Text] / R.J. Zadeh, M.H. Sayadi, M. R. Rezaei // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – P. 104804.

64. **Kusmierek, K.** Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from an Aqueous Solution on Fly Ash [Text] / K. Kusmierek, A. Swiątkowski // Water Environ Res. – 2016. – V. 88. – P. 31-238.

65. **Trivedi, N.S.** Utilization of cotton plant ash and char for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / N.S. Trivedi, R.A. Kharkar, S.A. Mandavgane // Resource-Efficient Technologies. – 2016. – V. 2. – P. 39-46.

66. **Aparecida Matias, C.** Adsorption kinetic, isotherm and thermodynamic of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in novel alternative natural adsorbents [Text] / C. Aparecida Matias, P.B. Vilela, V.A. Becegato [et al.] // Water Air Soil Pollut. – 2019. – V. 230. – P. 276.

67. **Trivedi, N.S.** Mustard plant ash: a source of micronutrient and an adsorbent for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / N.S. Trivedi, S.A. Mandavgane, B.D. Kulkarni // Environ Sci Pollut Res. – 2016. – V. 23. – P. 20087-20099.

68. **Liu, Y.** Tailored design of food waste hydrochar for efficient adsorption and catalytic degradation of refractory organic contaminant [Text] / Y. Liu, Y. Sun, Z. Wan [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – V. 310. – P. 127482.

69. **Quach, A.B.** Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar [Text] / A.B. Quach, N. Hong-Hai // Bioresource Technology Reports. – 2020. – V. 11. – P. 100520.

70. **Kearns, J.P.** 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data [Text] / J.P. Kearns, L.S. Wellborn, R.S. Summers, D.R.U. Knappe // Water Research. – 2014. – V. 62. – P. 20-28.

71. **Bentley, M.J.** Pre-pyrolysis metal and base addition catalyzes pore development and improves organic micropollutant adsorption to pine biochar [Text] / M.J.

Bentley, J.P. Kearns, B.M. Murphy [et al.] // *Chemosphere*. – 2022. – V. 286, Part 3. – P. 131949.

72. **Essandoh, M.** Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar [Text] / M. Essandoh, D. Wolgemuth, C. U. Pittman [et al.] // *Chemosphere*. – 2017. – V. 174. – P. 49-57.

73. **Zhu, L.** Characterization and evaluation of surface modified materials based on porous biochar and its adsorption properties for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / L. Zhu, N. Zhao, L. Tong [et al.] // *Chemosphere*. – 2018. – V. 210. – P. 734-744.

74. **Trivedi, N.S.** Use of wheat straw combustion residues for removal of chlorinated herbicide (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid) [Text] / N.S. Trivedi, R.A. Kharkar, S.A. Mandavgane // *Waste and Biomass Valorization*. – 2019. – V. 10. – P. 1323-1331.

75. **Sun, Y.** Tailored design of graphitic biochar for high-efficiency and chemical-free microwave-assisted removal of refractory organic contaminants [Text] / Y. Sun, I.K.M. Yu, D.C.W. Tsang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – V. 398. – P. 125505.

76. **Cederlund, H.** Adsorption of pesticides with different chemical properties to a wood biochar treated with heat and iron [Text] / H. Cederlund, E. Börjesson, D. Lundberg [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* – 2016. – V. 227. – P. 203.

77. **Wan, Y.** Neonicotinoids, fipronil, chlorpyrifos, carbendazim, chlorotriazines, chlorophenoxy herbicides, bentazon, and selected pesticide transformation products in surface water and drinking water from northern Vietnam [Text] / Y. Wan, T.M. Tran, V.T. Nguyen [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2021. – V. 750. – P. 141507.

78. **Zhongyin, J.** A highly sensitive and selective method for determination of phenoxy carboxylic acids from environmental water samples by dispersive solid-phase extraction coupled with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [Text] / J. Zhongyin, C. Jie, S. Cuihua [et al.] // *Talanta*. – 2019. – V. 191. – P. 313-323.

79. **Wu, G.** Cationic metal-organic framework based mixed-matrix membrane for extraction of phenoxy carboxylic acid (PCA) herbicides from water samples followed by UHPLC-MS/MS determination [Text] / G. Wu, J. Ma, S. Wang [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V.394. – P. 122556.

80. **Peng, M.M.** Rapid and sensitive detection of the phenoxy acid herbicides in environmental water samples by magnetic solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry [Text] / M.M. Peng, Y.Q. Han, H. Xia [et al.] // Journal of Separation Science. – 2018. – V. 41. – P. 2221-2228.

81. **Tan, S.C.** A hydrogel composite prepared from alginate, an amino-functionalized metal-organic framework of type MIL-101(Cr), and magnetite nanoparticles for magnetic solid-phase extraction and UHPLC-MS/MS analysis of polar chlorophenoxy acid herbicides [Text] / S.C. Tan, H.K. Lee // Microchim Acta. – 2019. – V. 186. – P. 545.

82. **Zhang, H.** Multifunctionalized magnetic mesoporous silica as an efficient mixed-mode sorbent for extraction of phenoxy carboxylic acid herbicides from water samples followed by liquid chromatography-mass spectrometry in tandem [Text] / H. Zhang, D. Zheng, Y. Zhou [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2020. – V. 1634. – P. 461645.

83. **Tan, S.C.** Emulsification-assisted micro-solid-phase extraction using a metal-organic framework as sorbent for the liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis of polar herbicides from aqueous samples [Text] / S.C. Tan, J.W.S. Leow, H.K. Lee // Talanta. – 2020. – V. 216. – P. 120962.

84. **Seebunrueng, K.** A new environment-friendly supramolecular solvent-based liquid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography for simultaneous determination of six phenoxy acid herbicides in water and rice samples [Text] / K. Seebunrueng, P. Phosiri, R. Apitanagotinon [et al.] // Microchemical Journal. – 2020. – V. 152. – P. 104418.

85. **Савельева, Н.И.** Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в грунтовых и поверхностных водах методом ионной хроматографии [Текст] /

Н.И. Савельева, Ш.М. Рахманкулов // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2006. – Т.148, кн. 2. – С. 58-62.

86. **Gao, W.** Preparation of cyano-functionalized multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for preconcentration of phenolic compounds in environmental water [Text] / W. Gao, X. Sun, T. Chen [et al.] // J Sep Sci. – 2012. – V. 35. – P. 1967-1976.

87. **Ganesan, T.** Automated mixed matrix membrane microextraction prior to liquid chromatography for the determination of chlorophenoxy acid herbicides in sewage water samples [Text] / T. Ganesan, H.N. Lim. H.H. See // Chromatographia. – 2020. – V. 83. – P. 497–505.

88. **Shahrebabak, S.M.** Simultaneous magnetic solid phase extraction of acidic and basic pesticides using triazine-based polymeric network modified magnetic nanoparticles/graphene oxide nanocomposite in water and food samples [Text] / S.M. Shahrebabak, M. Saber-Tehrani, M. Faraji [et al.] // Microchemical Journal. – 2019. – V.146. – P. 630-639.

89. **Pei, M.** Graphene reinforced multiple monolithic fiber solid-phase microextraction of phenoxyacetic acid herbicides in complex samples [Text] / M. Pei, X.L. Shi, J. Wu, [et al.] // Talanta. – 2019. – V. 191. – P. 257-264.

90. **Ding, L.** Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin [Text] / L. Ding, X. Lu, H. Deng [et al.] // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2012. – V. 51. – P. 11226-11235.

91. **Wang, J.** High throughput screening of phenoxy carboxylic acids with dispersive solid phase extraction followed by direct analysis in real time mass spectrometry [Text] / J. Wang, J. Zhu, L. Si [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2017. – V. 996. – P. 20-28.

92. **Wang, X.** Graphene and graphene oxide modified by deep eutectic solvents and ionic liquids supported on silica as adsorbents for solid-phase extraction [Text] / X. Wang, G. Li, K.H. Row // Bulletin of the Korean Chemical Society. – 2017. – V. 38. – P. 251-257.

93. **Su, Y.** Zr-MOF modified cotton fiber for pipette tip solid-phase extraction of four phenoxy herbicides in complex samples [Text] / Y. Su, S. Wang, N. Zhang, [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2020. – V. 201. – P.110764.

94. **Ghambarian, M.** Application of a dispersive solid-phase extraction method using an amino-based silica-coated nanomagnetic sorbent for the trace quantification of chlorophenoxyacetic acids in water samples [Text] / M. Ghambarian, M. Behbahani, A. Esrafilii [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2017. – V. 40. – P. 3479-3486.

95. **Zou, J.** Polypyrrole/graphene composite-coated fiber for the solid-phase microextraction of phenols [Text] / J. Zou, X. Song, J. Ji [et al.] // *Journal of Separation Science*. – 2011. – V. 34 – P. 2765-2772.

96. **Deryło-Marczewska, A.** Evaluation of the SBA-15 materials ability to accumulation of 4-chlorophenol on carbon paste electrode [Text] / A. Deryło-Marczewska, M. Zienkiewicz-Strzałka, K. Skrzypczyńska [et al.] // *Adsorption*. – 2016. – V. 22. – P.1583-1959.

97. **Nunes, A.R.** 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide removal from water using chitosan [Text] / A.R. Nunes, K.R.O. Araújo, A.O. Moura // *Research on Chemical Intermediates*. – 2019. – V. 45. – P. 315-332.

98. **Niguso, T.T.** Electrochemical determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using bismuth film modified screen-printed carbon electrode [Text] / T. T. Niguso, T.R. Soreta, E.T. Woldemariam // *South African Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 71. – P. 160-165.

99. **Duarte, E.H.** Highly improved simultaneous herbicides determination in water samples by differential pulse voltammetry using boron-doped diamond electrode and solid phase extraction on cross-linked poly(vinylimidazole) [Text] / E.H. Duarte, J. Casarin, E.R. Sartori [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – V. 255. – P. 166-175.

100. **Кушнир А.А.** Применение шелухи риса (ORYZA SATIVA) в качестве сорбционного материала для удаления поллютантов из водных сред / А.А.

Кушнир, К.С. Сыпко, А.С. Губин, К.О. Сизо, П.Т. Суханов // Химия растительного сырья. – 2022. – №3. – С. 5-26.

101. **Guel-Najar, N.A.** Magnetic biochar obtained by chemical coprecipitation and pyrolysis of corn cob residues: characterization and methylene blue adsorption [Text] / N.A. Guel-Nájar, J.C. Rios-Hurtado, E.M. Muzquiz-Ramos [et al.] // Materials. – 2023. – V. 16. – P. 3127.

102. **Сыпко К.С.** Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксисукусных кислот и их метаболитов / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23. – №3. – С. 395-404.

103. Патент РФ №2812789 С1, МПК А61К 9/46 (2006.01), В01J 20/28 (2006.01). Способ получения шипучей композиции для извлечения дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных растворов: заявл. 05.06.2023, опубликовано 02.02.2024 / П.Т. Суханов, К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, Е.Н. Павленко; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ВГУИТ».

104. **Sypko K. S.** Application of effervescent tablets based on magnetic charcoal for the preconcentration and determination of dichlorophenoxyacetic acids and their metabolites by gas chromatography–mass spectrometry in soils and natural waters / K. S. Sypko, A. S. Gubin, P. T. Sukhanov, A. A. Kushnir // Journal of Analytical Chemistry. – 2024. – V. 79. – № 7. – P. 973-981.

105. **Кушнир, А.А.** Динамическая сорбция нитрофенолов из водных растворов полимерами на основе N-винилпирролидона [Текст] / А.А. Кушнир, П.Т. Суханов, Е.В. Чурилина [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 5. – С. 589-594.

106. **Kangmin, C.** Advances in Fe-modified lignocellulosic biochar: Impact of iron species and characteristics on wastewater treatment [Text] / C. Kangmin, M.K. Young, B. Sungjun // Bioresource Technology. – 2024. – V. 395. – P. 130332.

107. **Gubin, A.S.** Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments [Text] / A.S. Gubin, P.T. Sukhanov, A.A. Kushnir [et al.] // Environmental Nanotechnology Monitoring and Management. – 2022. – V. 17. – P. 100652.
108. **Santhosh, C.** Synthesis and characterization of magnetic biochar adsorbents for the removal of Cr(VI) and acid orange 7 dye from aqueous solution [Text] / C. Santhosh, E. Daneshvar, K.M. Tripathi [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2020. – V. 27. – P. 32874-32887.
109. **Селеменев В.Ф.** Пигменты пищевых производств (меланоидины) / В.Ф. Селеменев, О.Б. Рудаков, Г.В. Славинская, Н.В. Дроздова // М.: ДеЛи принт. – 2008. – 246 с.
110. **Морис П.** Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу // Пер. с англ. под ред. В.И. Свитова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2013. – 540 с.
111. **Умланд Ф.** Комплексные соединений в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д.Тириг, Г.Вюнш // М.: Мир. – 1975. – 531 с.
112. **Накамото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М.: Мир. – 1991. – 536 с.
113. **Пиментель Дж.** Водородная связь / Дж. Пиментель, О. МакКлеллан // М.: Мир. – 1964. – 462 с.
114. **Дехант И.** Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Жмом // М.: Химия. – 1976. – 536 с.
115. **Казицына Л.А.** Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А.Казицына, Н.Б. Куплетская // М.: Высшая школа. – 1971. – 264 с.
116. **Карпов С.И.** Инфракрасная спектроскопия сорбентов / С.И.Карпов, В.Ф. Селеменев // Воронеж. – «Научная книга». – 2024. – 376 с.
117. **Свергузова, С.В.** Сорбционная активность зоокомпоста по отношению к ионам меди Cu(II) [Текст] / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, Ж.А. Са-

пронова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2024. – Т. 23. – С. 1051-1059.

118. **Wee, S.B.** Role of N-methyl-2-pyrrolidone for preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ controlled the shell thickness [Text] / S.B. Wee, H.C. Oh, T.G. Kim [et al.] // Journal of Nanoparticle Research. –2017. –V. 19, № 4. – P. 143.

119. Патент РФ № 2810025 С1, МПК C02F 1/28 (2006.01), C02F 1/48 (2006.01), C02F 1/58 (2006.01). Установка для динамического концентрирования дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных сред: заявл. 19.04.2023, опубликовано 21.12.2023 / П.Т. Суханов, К.С. Сыпко, А.С. Губин, С.А. Титов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ВГУИТ».

120. BT600LC-S Multi-Channel Peristaltic Pumps [Электронный ресурс] : <https://www.crpumpshop.com/touch-screen-timer-peristaltic-pump---bt600lc-skz25-p3096187.html>.

121. ПР100 Программируемое реле компактное для локальных систем автоматизации [Электронный ресурс] : <https://owen-prom.ru/products/pr100-230-0804-01-0-kompaktnoe-programmiruemoe-rele-dlya-lokalnykh-sistem-avtomatizatsii/>.

122. MasterSCADA 3.X – универсальная SCADA-система с многоуровневой клиент-серверной архитектурой [Электронный ресурс] : <https://masterscada.ru/masterscada3x>.

123. **Крылов, В.А.** Микроэкстракционное концентрирование примесей из воды с ультразвуковым диспергированием экстрагента [Текст] / В.А. Крылов, В.В. Волкова, О.А. Савельева // Аналитика и контроль. – 2013. – № 1. – С. 81-88.

124. **Rajendran, S.** Magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction employing the response surface method for the preconcentration of basic pharmaceutical drugs: Characterization, method development, and green profile assessment [Text] / S. Rajendran, L.S. Hong, A.M. Mohd [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 367. – P. 120411.

125. **Razaei, M.** Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [Text] / M. Razaei, Y. Assadi, M.R.M. Hosseini [et al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – V. 1116, № 1-2. – P. 1.

126. **Zhao, W.** Magnetic Fe₃O₄@porous activated carbon effervescent tablet-assisted deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction of phenolic endocrine disrupting chemicals in environmental water [Text] / W. Zhao, X. Jing, Y. Tian [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2020. – V. 159. – P. 105416.

127. **Lasarte-Aragonés, G.** Effervescence assisted dispersive liquid-liquid microextraction with extractant removal by magnetic nanoparticles [Text] / G. Lasarte-Aragonés, R. Lucena, S. Cárdenas [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2014. – V. 807. – P. 61.

128. **Zhang, W.** Enhanced adsorption/extraction of five typical polycyclic aromatic hydrocarbons from meat samples using magnetic effervescent tablets composed of dicationic ionic liquids and NiFe₂O₄ nanoparticles [Text] / W. Zhang, P. Zhou, W. Liu [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – V. 315. – P. 113682.

129. **Gao, M.** Effervescence-enhanced microextraction based on acidic ionic liquids and in situ metathesis reaction for bisphenol detection in milk samples [Text] / M. Gao, H. Wang, J. Wang, [et al.] // *Food Analytical Methods*. – 2022. – V. 15, № 7. – P. 2036.

130. **Wu, J.** Combination of in situ metathesis reaction with a novel «magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive microextraction» for the determination of endogenous steroids in human fluids [Text] / J. Wu, Z. Xu, Y. Pan [et al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2018. – V. 410, № 12. – P. 2921.

131. **Zhou, P.** Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks [Text] / P. Zhou, R. Wang, R. Fan [et al.] // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2021. – V. 222. – P. 112482.

132. **Molaei, S.** Centrifuge-less emulsification microextraction using effervescent CO₂ tablet for on-site extraction of pahs in water samples prior to GC-MS de-

tection [Text] / S. Molaei, A. Saleh, V. Ghoulipour [et al.] // *Chromatographia*. – 2016. – V. 79, № 9-10. – P. 629.

133. **Zhou, P.** Magnetic effervescent tablets containing ionic liquids as a non-conventional extraction and dispersive agent for determination of pyrethroids in milk [Text] / P. Zhou, K. Chen, M. Gao // *Food Chemistry*. – 2018. – V. 268. – P. 468.

134. **Yang, M.** Use of magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction to extract fungicides from environmental waters with the aid of experimental design methodology [Text] / M. Yang, X. Wu, Y. Jia [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2016. – V. 906. – P. 118.

135. **Li, Y.** Dahlgren R.A., Wang X., Zhou Y. Magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of polybrominated diphenyl ethers in liquid matrix samples [Text] / Y. Li, J. Hu, W. Liu [et al.] // *Talanta*. – 2019. – V. 195. – P. 785.

136. **Wu, J.** Preconcentration/extraction of phthalate esters in milk samples using $m\text{Fe}_2\text{O}_4$ -based magnetic ionic liquid effervescent tablets consisting of accessory functional fillers [Text] / J. Wu, J. Li, Y. Chen [et al.] // *Food Analytical Methods*. – 2019. – V. 12, № 9. – P. 2106.

137. **Fahimirad, B.** Diphenyl diselenide grafted onto a Fe_3O_4 -chitosan composite as a new nanosorbent for separation of metal ions by effervescent salt-assisted dispersive magnetic micro solid-phase extraction [Text] / B. Fahimirad, Y. Rangraz, A. Elhampour [et al.] // *Microchimica Acta*. – 2018. – V. 185. – P. 560.

138. **Сыпко К.С.** Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и ее метаболита в почвах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии после предварительного концентрирования с применением магнитного угля на основе рисовой шелухи / К.С. Сыпко, А.С. Губин, П.Т. Суханов, А.А. Кушнир, И.Н. Пугачева // *Аналитика и контроль*. – 2024. – Т. 28. – № 1. – С. 38-45.

139. ПНДФ 14.1:2:4.212-05. Методика выполнения измерений массовой концентрации 2,4-Д в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии [Электронный ресурс] : <https://meganorm.ru/Data2/1/4293776/4293776021.pdf>

140. **Maleki, N.** Electrochemical determination of 2,4-D at a mercury electrode [Text] / N. Maleki, A. Safavi, H.R. Shahbaazi // *Analytica Chimica Acta.* – 2005. – V. 530, № 1. – P. 69-74.

141. **Peng, D.** Novel visible-light-responsive photoelectrochemical sensor of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polymer/BiOI nanoflake arrays [Text] / D. Peng, X. Li, L. Zhang [et al.] // *Electrochemistry Communications.* – 2014. – V. 47. – Pages 9-12.

142. **Deamarantejr, O.** Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis [Text] / O. Deamarantejr // *Talanta.* – 2003. – V. 60, № 1. – P. 115-121.

143. **Gubin, A.S.** Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments [Text] / A.S. Gubin, P.T. Sukhanov, A.A. Kushnir [et al.] // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management.* – 2022. – V. 17. – P. 100652.

144. **Li, X.** Novel dual-emission sulfur quantum dot sensing platform for quantitative monitoring of pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid [Text] / X. Li, C. Chen, F. Xu [et al.] // *Talanta.* – 2023. – V. 260. – P. 124639.

145. **Singh, G.** Detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water sample by organosilane based silica nanocomposites [Text] / G. Singh, S. Sharma, A. Singh [et al.] // *Science of The Total Environment.* – 2023. – V. 858. – P. 159594.

146. ГОСТ Р 58595-2019. Почвы. Отбор проб [Электронный ресурс] : <https://docs.cntd.ru/document/1200168814>.

147. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России [Электронный ресурс] : <https://egrpr.esoil.ru/content/soils/soil117.html>.

148. Погода в Невинномыске [Электронный ресурс] : https://rp5.ru/Погода_в_Невинномыске.

149. Регламент применения и описание применения препарата «Балерина» [Электронный ресурс] : <https://avgust.com/products/rf/balerina/>.

150. **Губин, А.С.** Управление магнитными сорбентами в системах динамического онлайн-концентрирования для эффективного извлечения фенольных

ксеноэстрогенов из водных растворов [Текст] / А.С. Губин, П.Т. Суханов, А.А. Кушнир [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2024. – Т. 97, №1. – С. 52-62.

151. **Chen, B.** Magnetic solid phase microextraction on a microchip combined with electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Cd, Hg and Pb in cells [Text] / B. Chen, S. Heng, H. Peng [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2010. – V. 25. – P. 1931-1938.

152. **Huang, Y. F.** Magnetic immobilization of amine-functionalized magnetite microspheres in a knotted reactor for on-line solidphase extraction coupled with ICP-MS for speciation analysis of trace chromium [Text] / Y.F. Huang, Y. Li, Y. Jiang // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2010. – V. 25. – P. 1467-1474.

153. **Giakisikli, G.** Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination [Text] / G. Giakisikli, A.N. Anthemidis // Talanta. – 2013. – V. 110. – P. 229-235.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 2,4-ДМ – 2,4-дихлорфеноксимасляная кислота;
- 2,4-ДП – 2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота;
- 2,4-Д – 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота;
- 2,4-ДХФ – 2,4-дихлорфенол;
- 4-ХФ – 4-хлорфенол;
- ФКК – феноксикарбоновые кислоты (дихлорфеноксикарбоновые кислоты);
- МЦПА – 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота;
- ДИ – диурон;
- ТБ – тебутиурон;
- ПВП – поливинилпирролидон;
- РШ – рисовая шелуха;
- ШП – лузга подсолнечника;
- ГШ – шелуха гречихи;
- СЛ – стебли лаванды;
- УС – углеродные сорбенты;
- АУ – активный уголь;
- ГАС – гранулированный активный уголь;
- ТУ – технический углерод;
- BRH – биоуголь из рисовой шелухи, карбонизированный в атмосфере азота;
- MWCNT – многослойные углеродные нанотрубки;
- BC – биочары (Biochar);
- AAEM – щелочноземельные металлы;
- WS – пшеничная солома;
- WSA – зола из пшеничной соломы;
- WSC – полукокс из пшеничной соломы;
- MIL-101 – металлоорганические каркасные материалы;

МММ – матричная мембрана;
ГХ-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия;
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
ВАМ – вольтамперометрия;
ПДК – предельно допустимая концентрация;
МТФЭ – магнитная твердофазная экстракция;
ТФЭ – твердофазная экстракция;
μ-ТФЭ – микро-твердофазная экстракция;
ДЖЖМЭ – дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция;
FIA – проточно-инжекционный анализ;
LOD – предел обнаружения;
LOQ – предел определения;
SUPRAS – супрамолекулярный растворитель;
ШТ – шипучие таблетки;
БД – база данных.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Обоснование возможных механизмов формирования композита на основе магнетита и углей растительного происхождения с применением данных ИК-Фурье спектроскопии

Получение углеродных сорбентов из природных источников растительного происхождения в большинстве случаев сопровождается образованием пигментов [109,110]. Данные пигменты (меланоидины, гуминовые кислоты, лигнин) предшествуют процессу на первых стадиях обугливания и предопределяет наличие в активных углях следующих функциональных группировок:

- фенольных;
- спиртовых гидроксильных;
- метоксильных;
- карбонильных;
- карбоксильных;
- амидных;
- фталатных;
- хиноидных.

Указанные выше группы способствуют тому, что на заключительных стадиях структуру угля из растительного сырья следует представить, как двухвалентную. Наличие негидролизуемой части углей объясняется присутствием конденсированных бензольных фрагментов, образующих развитую непрерывную цепь сопряженных связей с участием $-C=C-$ мостиков [1,2], а также наличием кислородсодержащих гетероциклов. Присутствие гидролизуемой части углей характеризуется наличием в их структуре $-OH$; $-C=O$; $-COOH$; $-NH_2$ -группы.

Синтез магнитного угля, осуществляется методом соосаждения, предусматривает использование растворов $FeCl_3$ и $FeSO_4$. Таким образом, в процессе синтеза ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} будут вступать в химическое взаимодействие с функ-

циональными полярными группировками, присутствующими в структуре углей. В связи с этим, следует оценить возможность образования комплексных соединений в системе «ионы» Fe^{2+} (Fe^{3+}) – функциональные группы угля. Последние в этом случае выступают в качестве лигандов [110].

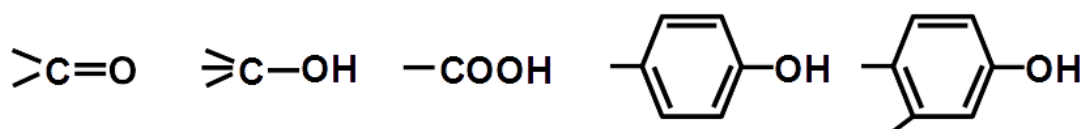
Следует отметить, что ионы Fe^{3+} относятся (по Льюису) к жестким кислотам, которые в первом приближении можно рассматривать как «недеформируемые шарики» [111]. С ионами Fe^{3+} комплексообразующие лиганды дают следующий эмпирический ряд устойчивости (по возрастанию):



где (X-хелаты являются анионами хелатообразующих реагентов с донорными атомами O; N и S). Для хелатов, образованных ионами Fe^{2+} (занимающих промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» по Пирсону кислотами), соблюдается следующий ряд комплексообразования [111]:



Поэтому наиболее важные хелатообразующие лигандные группы для ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} при синтезе магнитных углей следует искать среди функциональных групп, содержащих атомы кислорода:



Координационное число для катионов железа равно шести.

Одним из возможных вариантов стабилизации катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в фазе углей может служить Рисунок П1:

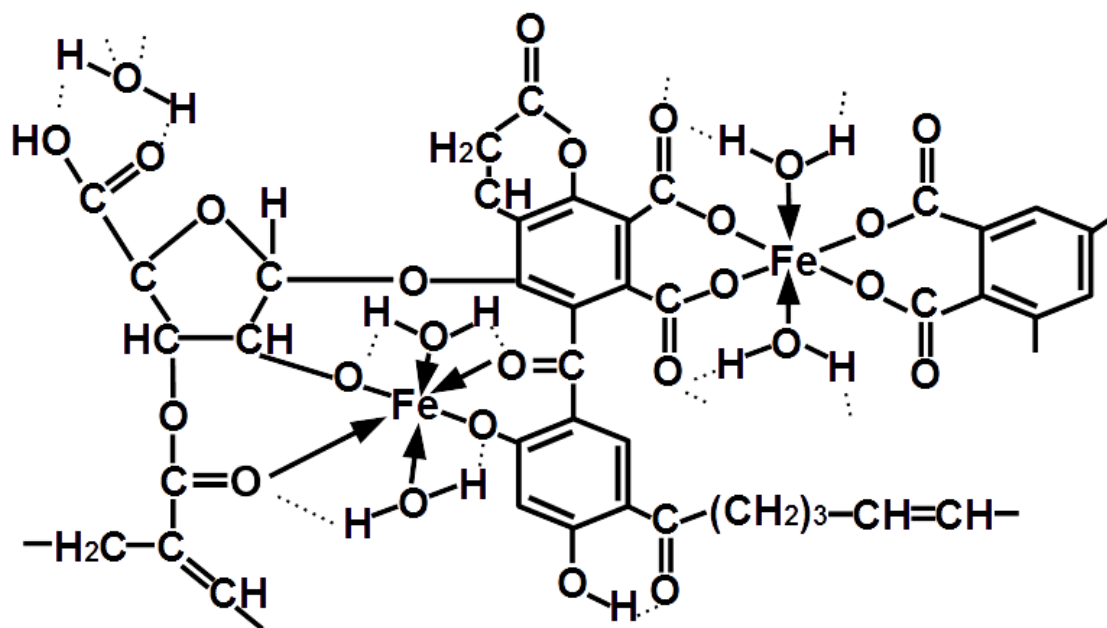


Рисунок П1. Возможные механизмы стабилизации катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в фазе углей при синтезе магнитных сорбентов.

Возможные варианты стабилизации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в фазе магнитного углеродного сорбента.

Лигандами в комплексообразовании в рассматриваемом случае выступают фтолатные, фенольные, гидроксильные, спиртовые гидроксильные, карбонильные группировки и вода.

Предлагаемая схема достаточно точно согласуется с данными по формированию наноразмерных магнитных ядер, вокруг которых образуется углеродная оболочка при проведении гидротермального синтеза сорбентом. Вероятность образования структур, представленных на схеме 4, подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. П2). Максимумы поглощения при 1730 см^{-1} , свидетельствуют о колебаниях $C=O$ в карбоксильных группах [113-115]. Пики при 1387 и 1300 см^{-1} , характеризующие составные колебания $-COOH$ -группировок, подтверждают вышесказанное. Следует отметить, что группы $-COOH$ образуют гидрокомплексы $H_2O \cdots HOOC^-$, которые приводят к появлению полос поглощения при 3231 см^{-1} [113].

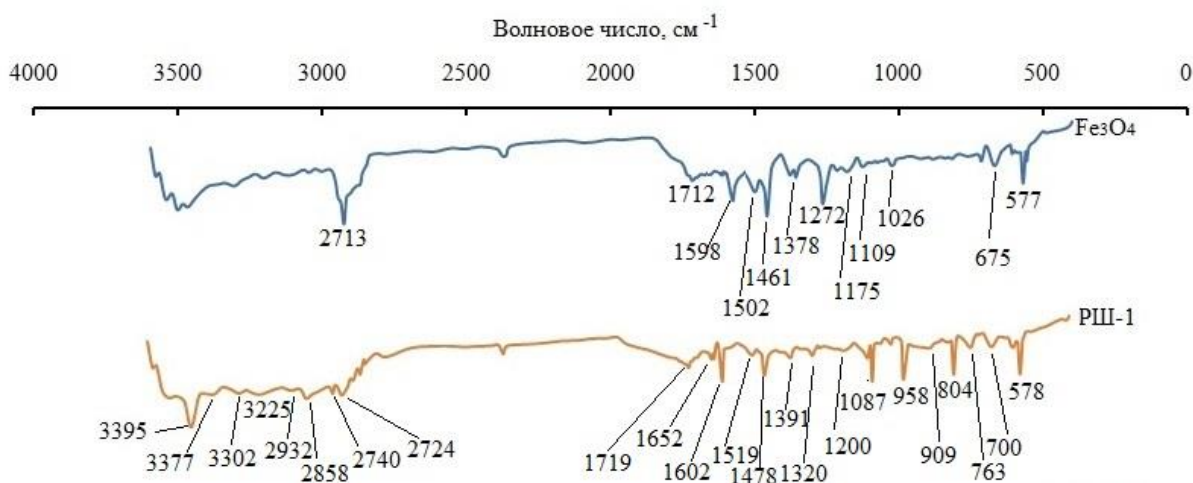


Рисунок П2. ИК-спектроскопия магнитного сорбента РШ-1.

Часть карбоксильных групп сорбента вступает в реакцию протолиза. Это подтверждается наличием в ИК-спектрах пиков при 1618 см^{-1} и 1452 см^{-1} , характерных асимметричным валентным и асимметричным валентным колебаниям соответственно [109,111] во фталевых кислотах. Гидратация карбоксилатных групп фталевой кислоты подтверждается наличием максимумов 3206 см^{-1} ($\nu\text{ COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$), 1642 см^{-1} ($\delta\text{ COO}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$), а также пика 2724 см^{-1} (ν связанных ОН-групп в карбоновых кислотах) [113,116].

Образование комплексов с участием ионов железа в фазе углей подтверждается также появлением полос при 1812 см^{-1} , которые объясняются валентными колебаниями групп $\text{C}=\text{O}$ ассоциированных с ионами Fe^{3+} или Fe^{2+} [114,116].

Необходимо отметить, что в ИК-спектрах магнитных активных углей четко проявляются полосы поглощения 1300 см^{-1} ; 1203 см^{-1} ; 1100 см^{-1} ; характерных валентным колебаниям спиртовых $-\text{C}-\text{O}$ -групп и колебаниям $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ -групп в фенолах [115,116]. Данные группы образуют водородные связи с водой $\nu\text{ H}_2\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{C}$, что подтверждается максимумами в ИК-спектрах при 3302 см^{-1} и 3391 см^{-1} . Пик 3079 см^{-1} следует отнести к колебаниям внутримолекулярной Н-связи, образованной между фенольной $-\text{O}-\text{H}$ и карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$ этого же арильного кольца [115,116].

Заслуживает внимания наличие в магнитных углях максимумов 981 см^{-1} ; 908 см^{-1} и 804 см^{-1} , характеризующих колебания $\nu_{\text{S}}-\text{Si}-\text{O}$ и $\nu_{\text{S}}-\text{Si}-\text{C}$ силоксанах

и в силанах [115]. Данное обстоятельство в предлагаемой схеме 4 отражения не нашло, но зато в схеме 4 присутствуют пики 3079 см^{-1} ; 1642 см^{-1} и 703 см^{-1} , характерные валентным и деформационным колебаниям —C=C— в полимерных алифатических цепочках [113-116].

Пиролиз магнитных углей приводит к появлению в ИК-спектрах смещению смещения максимума поглощения при 1812 см^{-1} к 1781 см^{-1} ($\nu\text{ C=O}$, ассоциированных с ионами Fe^{2+}) и пика 2740 см^{-1} и 2695 см^{-1} (ν ассоциированных ОН-групп в карбоксильных группировках), что свидетельствует о перестройке активного центра композита (а именно стабилизации его наноструктуры). Данные рис.2 автореферата свидетельствуют об этом, а именно о формировании магнитного ядра, «запечатанного» в углеродной оболочке.

Приложение 2 – Доказательство сорбции 2,4-Д на магнитном угольном сорбенте на основе рисовой шелухи (РШ-1) с применением метода ИК-спектроскопии

Сорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (Рис. ПЗ) сопровождается появлением максимума 3420 см^{-1} ($\nu\text{ H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ вблизи гидрофобных бензольных колец); смещением пика 2789 см^{-1} к 2776 см^{-1} (валентные колебания ассоциированных групп $-\text{OH}$ в COOH -группа [113,115]). Наряду с этим, четко проявляется максимум 1125 см^{-1} (деформационные ассиметричные колебания без ароматических колец) [115], а также смещение полосы 1618 см^{-1} к 1609 см^{-1} (колебания ассоциированных ароматических радикалов) [113-115] и проявление пика 712 см^{-1} (колебания $\text{C}-\text{Cl}$ в хлорзамещенных органических соединениях) [113].

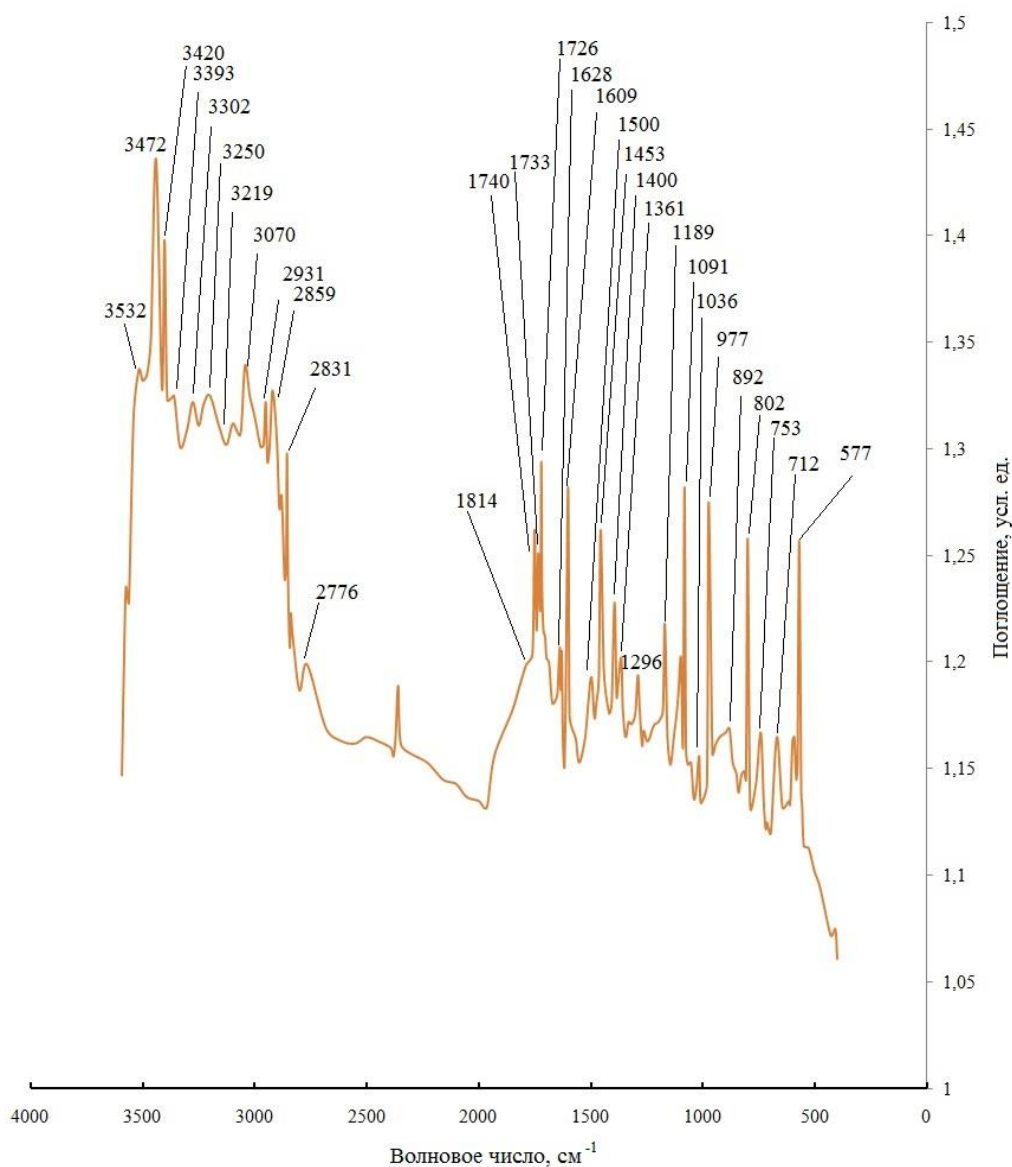


Рисунок ПЗ (продолжение на следующей странице)

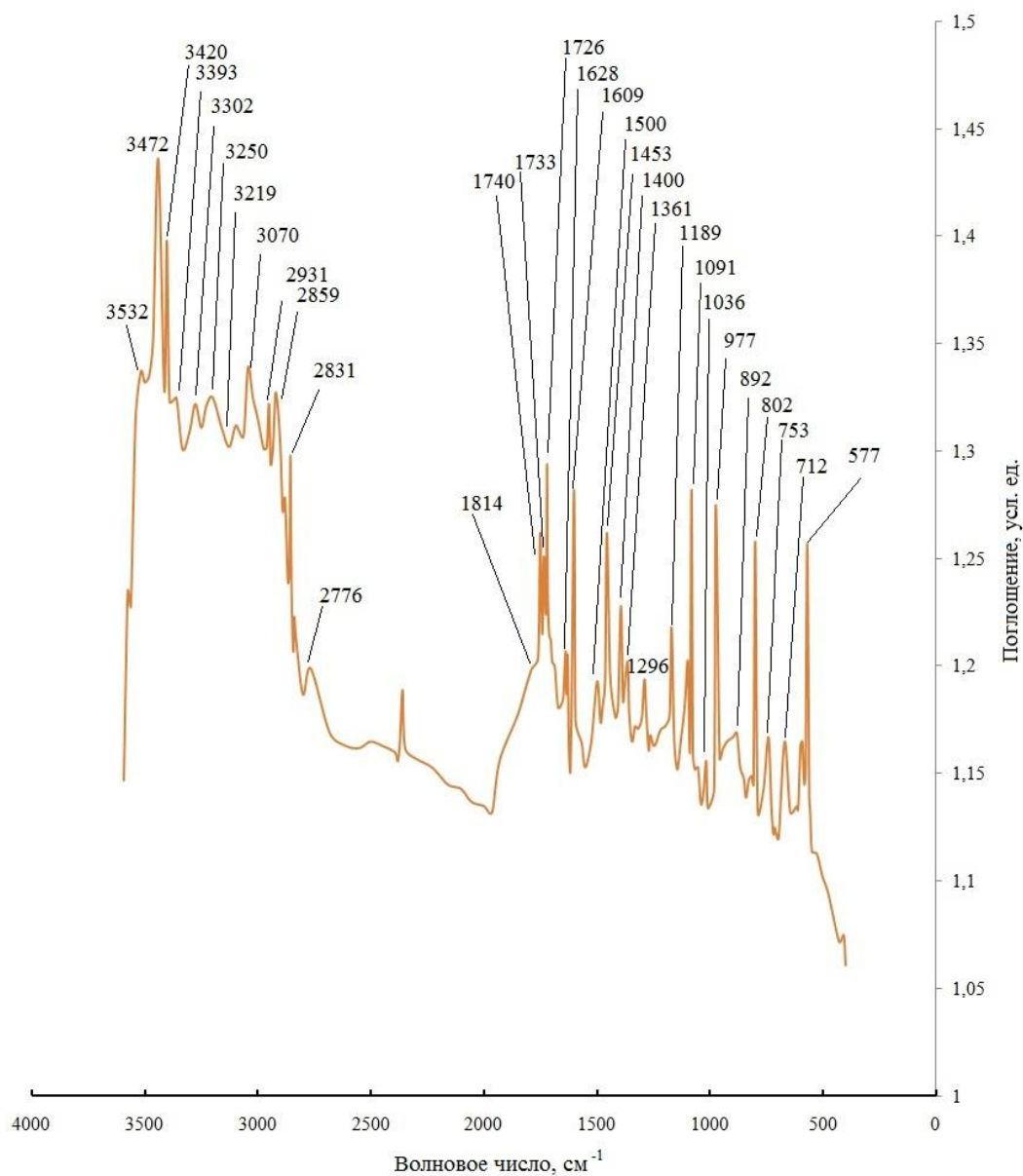


Рисунок ПЗ. Сорбция 2,4-Д на магнитном сорбенте на основе рисовой шелухи (РШ-1), ИК-спектр сорбента до сорбции 2,4-Д (стр. 148) и после сорбции (стр. 149)

Приложение 3 – Патенты.



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**(52) СПК
A61K 9/0007 (2023.08); B01J 20/28 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023114726, 05.06.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.06.2023Дата регистрации:
02.02.2024Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 05.06.2023

(45) Опубликовано: 02.02.2024 Бюл. № 4

Адрес для переписки:
394036, Воронежская обл., г. Воронеж, пр-кт
Революции, 19, ФГБОУ ВО "ВГУИТ",
патентно-лицензионный отдел, Куцова Алла
Егоровна(72) Автор(ы):
Суханов Павел Тихонович (RU),
Сылко Ксения Сергеевна (RU),
Губин Александр Сергеевич (RU),
Кушнир Алексей Алексеевич (RU),
Павленко Елена Николаевна (RU)(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Воронежский государственный
университет инженерных технологий"
(ФГБОУ ВО "ВГУИТ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Н.И. Савельева, ОПРЕДЕЛЕНИЕ
2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ В ГРУНТОВЫХ И
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ
ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, УЧЕНЫЕ
ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА,
Естественные науки 2006, т. 148, кн. 2. ПНД
Ф 14.1:2.4.212-05. Методика выполнения
измерений массовых концентраций 2, 4-
дихлорфеноксиуксусной кислоты (2, 4-Д)
(см. прод.)

(54) Способ получения шипучей композиции для извлечения дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных растворов

(57) Формула изобретения

Способ получения шипучей композиции для извлечения дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных растворов, характеризующийся тем, что шипучую композицию получают путем смешивания порошкообразного активного угля, полученного из рисовой шелухи и модифицированного оксидом железа в виде Fe₃O₄ с винной кислотой, карбонатом и гидрокарбонатом натрия, затем полученную композицию прессуют, получают шипучую композицию при следующем соотношении компонентов, г:

Fe₃O₄/C – 0,02

Винная кислота – 0,57
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,20
 NaHCO_3 – 0,15

или

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ – 0,02

Винная кислота – 0,45
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,20
 NaHCO_3 – 0,25

или

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ – 0,02

Винная кислота – 0,49
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,20
 NaHCO_3 – 0,22

или

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ – 0,02

Винная кислота – 0,54
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,20
 NaHCO_3 – 0,17

или

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ – 0,02

Винная кислота – 0,61
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 0,20
 NaHCO_3 – 0,12.

(56) (продолжение):

газохроматографическим методом в питьевых, природных и сточных водах, Москва, 2005. RU 2453848 C1, 20.06.2012. SU 974261 A, 15.11.1982. Коробочкин В.В. и др., Получение активированного угля пиролизом рисовой шелухи Вьетнама, Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2017, т. 328 (5), стр. 6-15.

R U 2 8 1 2 7 8 9 C 1

R U 2 8 1 2 7 8 9 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2810025

**Установка для динамического концентрирования
дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из
водных сред**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Воронежский государственный университет инженерных
технологий" (ФГБОУ ВО "ВГУИТ") (RU)*

Авторы: *Суханов Павел Тихонович (RU), Сыпко Ксения
Сергеевна (RU), Губин Александр Сергеевич (RU), Титов
Сергей Александрович (RU)*

Заявка № 2023109917

Приоритет изобретения 19 апреля 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 21 декабря 2023 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 19 апреля 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Электронный документ подписан электронной подписью
Сертификат: 40560401010213541a95032b73244a7
Имярек: Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 19.04.2023 по 02.08.2034

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 810 025** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/48 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(52) СПК
B01J 20/28009 (2023.08); C02F 1/283 (2023.08); C02F 1/481 (2023.08); C02F 1/482 (2023.08); C02F 1/58 (2023.08); C02F 2101/34 (2023.08); C02F 2101/36 (2023.08)

(21)(22) Заявка: 2023109917, 19.04.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.04.2023

Дата регистрации:
21.12.2023

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 19.04.2023

(45) Опубликовано: 21.12.2023 Бюл. № 36

Адрес для переписки:
394036, Воронежская обл., г. Воронеж, пр-кт
Революции, (ФГБОУ ВО "ВГУИТ") патентно-
лицензионный отдел, Куцова Алла Егоровна

(72) Автор(ы):
Суханов Павел Тихонович (RU),
Сыпко Ксения Сергеевна (RU),
Губин Александр Сергеевич (RU),
Титов Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Воронежский государственный
университет инженерных технологий"
(ФГБОУ ВО "ВГУИТ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2689616 C1, 28.05.2019. CN
103007881 A, 03.04.2013. CN 111921491 A,
13.11.2020. UDUALDO HERRERA-GARCIA et
all "Activated Carbon from Yam Peels Modified
with Fe3O4 for Removal of 2,4-
Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous
Solution", Water Pollution Control Using Clay
Minerals and Agricultural Biomass-Based
Adsorbents, (см. прод.)

(54) Установка для динамического концентрирования дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных сред

(57) Формула изобретения

Установка для динамического концентрирования дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов из водных сред, представляющая собой вертикально установленную стеклянную колонку высотой 30 см и внутренним диаметром 1,2 см с расположенными сверху и снизу трехходовыми кранами, соединенную с 2 емкостями посредством силиконовых трубок, при этом одна емкость наполнена суспензией магнитного активного угля из рисовой шелухи или лузги подсолнечника, а вторая анализируемым раствором, по середине колонки по обе ее стороны радиально установлены два неодимовых магнита с металлическими конусами, которые могут удаляться и приближаться от колонки, создавая при этом магнитное поле для удержания магнитного угля.

RU 2 810 025 C 1

RU 2 810 025 C 1

(56) (продолжение):

08.11.2019,<https://doi.org/10.3390/w11112342>. YAMIL L.DE OSALOMON et al "High-performance removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*)", *Journal of Environmental Chemical Engineering* Volume 9, Issue 1, February 2021, 104911, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104911>. MEHDI BAHRAMI et al "Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using rice husk biochar, granular activated carbon, and multi-walled carbon nanotubes in a fixed bed column system", *Water Sci Technol* (2018) 78 (8): 1812-1821, <https://doi.org/10.2166/wst.2018.467>.

R U 2 8 1 0 0 2 5 C 1

R U 2 8 1 0 0 2 5 C 1

Приложение 4 – Акты внедрения

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор
ООО «Научно-аналитический центр
питания растений»
_____ Рементова Е.В.
« 10 » _____ июня 2024 г.



«УТВЕРЖДАЮ»
И.о. проректора по научной и
инновационной деятельности
ВГУИТ
_____ Корнилова О.С.
« 10 » _____ июня 2024 г.



АКТ АПРОБАЦИИ

Настоящий акт составлен представителями ООО «Научно-аналитический центр питания растений» директором Рементовой Е.В. с одной стороны и ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» канд. хим. наук, доцентом кафедры промышленной экологии и техносферной безопасности Губиным А.С., аспирантом кафедры физической и аналитической химии Сыпко К.С. с другой стороны, в том, что в ООО «Научно-аналитическом центре питания растений» апробирована методика «Определение 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты и ее метаболита в почвах методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии после предварительного концентрирования с применением магнитного угля на основе рисовой шелухи».

от ООО «Научно-аналитический
центр питания растений»
Рементова Е.В.

(подпись)

от ФГБОУ ВО ВГУИТ
канд. хим. наук, доцент кафедры
промышленной экологии и
техносферной безопасности
Губин А.С.

(подпись)

аспирант кафедры физической и
аналитической химии
Сыпко К.С.

(подпись)