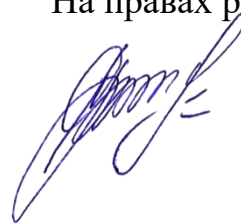


На правах рукописи



Сыпко Ксения Сергеевна

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

1.4.2. Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Губин Александр Сергеевич

Официальные оппоненты: **Цизин Григорий Ильич,**
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, кафедра природных соединений, научно-исследовательская лаборатория химии белка, старший научный сотрудник

Дейнека Виктор Иванович
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», институт фармации, химии и биологии, кафедра общей химии, профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара

Защита состоится «05» марта 2025 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.288.07 при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «15» января 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.2.288.07 кандидат химических наук, доцент



Столповская Надежда Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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-дихлорфеноксисукусная (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 изу-

чены 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, рН 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 рН 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 рН), 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 феноксикарбоновых 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы основная цель и задачи, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** представлен обзор литературы с применением баз данных sciencedirect.com, onlinelibrary.wiley.com, pubs.rsc.org и springer.com, систематизированы результаты, опубликованные за последние 10 лет, о методах концентрирования и определения феноксикарбоновых кислот и хлорфенолов.

В **Главе 2** изложены характеристики объектов исследования, алгоритм исследования физико-химических свойств сорбентов. Описана методика синтеза сорбента из отходов переработки растительного сырья, методика сорбционного концентрирования и построения изотерм сорбции феноксикарбоновых кислот и их метаболитов в статических условиях, с применением шипучих таблеток и в динамических условиях.

Для приготовления модельных растворов применялись стандартные образцы 2,4-Д (ГСО 9105-2008, Эколан РФ), 2,4-ДП, 2,4-ДМ, 2,4-ДХФ и 4-ХФ (не менее 98% чистого вещества, Merck, США). Синтез сорбента проводили с применением реакторной системы с термостатом RE 415 GLCK 1911 thermostat (LAUDA, Германия). Сжи-

гание растительного сырья проводили в муфельной печи ПМ-10 (Электроприбор, Россия). Измельчение полученного угля осуществляли на планетарной мельнице с двумя держателями Pulverisette 5 classic line (Fritsch, Германия). Просеивание измельченного угля проводили через сита прецизионные 100/40 (Fritsch, Германия) с ячейками 5 мкм. ИК-спектры получали с помощью ИК-Фурье спектрометра ИнфраЛюм ФТ-08 (Люмэкс, РФ). Размеры частиц сорбента определяли на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LV scanning electron microscope (Jeol, Япония). Дифрактограммы получали с использованием дифрактометра ARL X'TRA (ThermoScientific, Швейцария). Магнитные характеристики сорбентов изучали с использованием вибрационного магнитометра VSM-7410S instrument (LakeShore, США). Удельная площадь сорбента определялась по методу БЭТ с применением анализатора TRISTAR II 3020 (Micromeritics, США). Элементный состав исходного сырья и полученных углей после сжигания определяли с применением CHNS/O анализатора 2400 Series II (PerkinElmer, США). Упаривание концентратов выполняли на испарительном концентраторе в токе азота EvaPor (Пушинские 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.

Получение магнитного активного угля. Исходное сырье – рисовую шелуху (РШ), шелуху подсолнечника (ШП), стебли лаванды (СЛ) и гречневую шелуху (ГШ) сжигали в муфельной печи в течение 3 часов при 600 ± 20 °С с доступом кислорода воздуха, измельчали в присутствии ПАВ, промывали до нейтральной реакции среды и просеивали через микропрецизионные сита (размер ячеек 5 мкм). Магнитный уголь получали методом соосаждения в реакционном сосуде с рубашкой путем последовательного добавления к углю растворов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 80 °С. Синтезированные сорбенты РШ-1, ШП-1, ГШ-1, СЛ-1 отделяли из смеси магнитной сепарацией и промывали.

Пиролиз магнитного угля. Магнитный уголь, полученный методом соосаждения, переносили в тигель и нагревали 3 часа в среде азота до 650 ± 20 °С. Получали сорбенты РШ-2, ШП-2, ГШ-2, СЛ-2.

Сорбционное концентрирование и построение изотерм сорбции. Для установления условий сорбции, обеспечивающих максимальные степени извлечения, варьировали массу сорбента в диапазоне 0.01 – 0.05 г, продолжительность сорбции от 1 до 10 мин и рН раствора в интервале 2 – 10. Построение изотерм сорбции проводили с применением различных концентраций растворов. Определение равновесных концентраций проводили методом капиллярного электрофореза.

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.

Методика получения шипучих таблеток заключалась в смешивании и пресовании на механическом прессе порошкообразного магнитного активного угля, винной кислоты, десятиводного карбоната натрия и гидрокарбоната натрия в различных соотношениях (стр. 14, табл. 7). Устанавливали значение рН исходного раствора для обеспечения максимально длительного выделения углекислого газа (продолжительности сорбции) и эффективного перемешивания раствора по всему объему. Определяли рН после сорбционного концентрирования, обеспечивающего высокую эффективность извлечения ФКК и хлорфенолов.

В **Главе 3** представлены результаты изучения эффективности извлечения и центрирования феноксикарбоновых кислот и их метаболитов магнитными углями из отходов переработки растительного сырья. Приведены исследования физико-химических характеристик магнитных сорбентов, оценено их влияние на сорбцию и десорбцию ФКК и ХФ в статических условиях, с применением шипучих таблеток, а также в динамических условиях.

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

Таблица 1. Химический состав магнитных углеродных сорбентов

Магнитный углеродный сорбент	Химический состав					
	С, %	Н, %	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

В ходе проведенного анализа ИК-Фурье спектров установлены наиболее интенсивные полосы около 1600-1610 см⁻¹, соответствующие колебаниям -С=C-групп и 3250-3300, соответствующих колебаниям ОН-групп. Интенсивность колебаний ОН-групп сорбента РШ-2 несколько меньше, чем в исходном сорбенте, который получен методом соосаждения. В сорбентах РШ-1 и РШ-2 также установлены полосы, характерные для кремнийсодержащих групп при 804, 957 и 1087 см⁻¹.

Наличие в структуре РШ-1 и РШ-2 кремния также подтверждено при анализе дифрактограмм: получены широкие пики при 2θ 20–29°, которые характерны для аморфного кремния. Для всех сорбентов на дифрактограммах 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).

Размер частиц сорбента составил (рис. 1, табл. 3): 0,3 – 1,4 мкм (РШ-1); 0,6 – 1,7 мкм (ШП-1); 0,9 – 1,8 мкм (ГШ-1); 1,2 – 2,5 мкм (СЛ-1). После пиролиза размеры частиц незначительно уменьшаются (на 0,1 – 0,2 мкм), а также частицы слипаются в более крупные агломераты по сравнению с магнитными углями, полученными методом соосаждения. Намагниченность насыщения (табл. 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.

Применение пиролиза приводит к незначительному уменьшению размеров частиц сорбента. В большинстве случаев это агрегаты из 20 – 25 частиц размером 40 – 50 нм и суммарным размером до 1 мкм, образованные из частиц магнетита, полностью покрытых углеродной оболочкой (рис. 2).

В ходе нагревания в инертной среде образуется композит, в котором наночастицы магнетита полностью запечатаны в углеродной оболочке (рис. 3). Это существенно улучшает магнитные свойства сорбента: намагниченность насыщения возрастает в 2 – 6 раз (табл. 2).

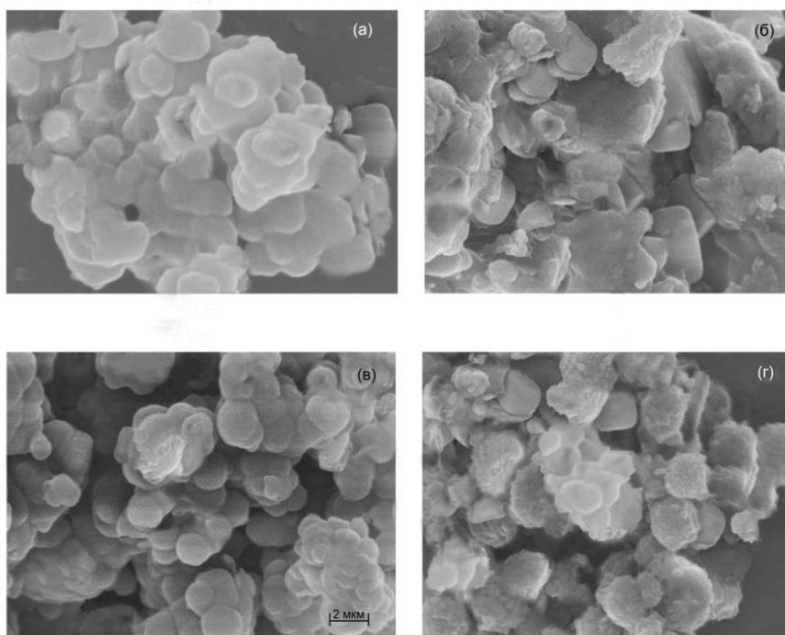


Рисунок 1. Микрофотография сорбентов ШП-1 (а), СЛ-1 (б), РШ-1 (в), ГШ-1 (г)

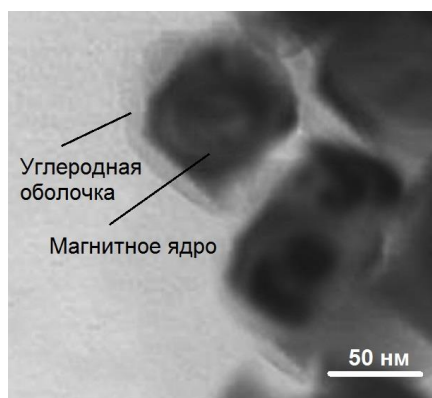


Рисунок 2. Строение частицы сорбента РШ-2 по данным просвечивающей микроскопии

Вторым преимуществом сорбентов, полученных с применением дополнительной обработки пиролизом, является устойчивость в кислой среде. Сорбенты выдерживают до 12 ч в 1М растворе HCl (рис. 4). Значительной эмиссии железа в виде солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в раствор при этом не установлено. Некоторое увеличение концентрации в начальный момент времени обусловлено растворением небольшого количества наночастиц магнетита, оставшихся на поверхности сорбента.

Таблица 2. Свойства магнитных углеродных сорбентов

Магнитный углеродный сорбент	Средний размер частиц сорбента, мкм	Намагниченность насыщения, э.м.е/г	Удельная площадь поверхности, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	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

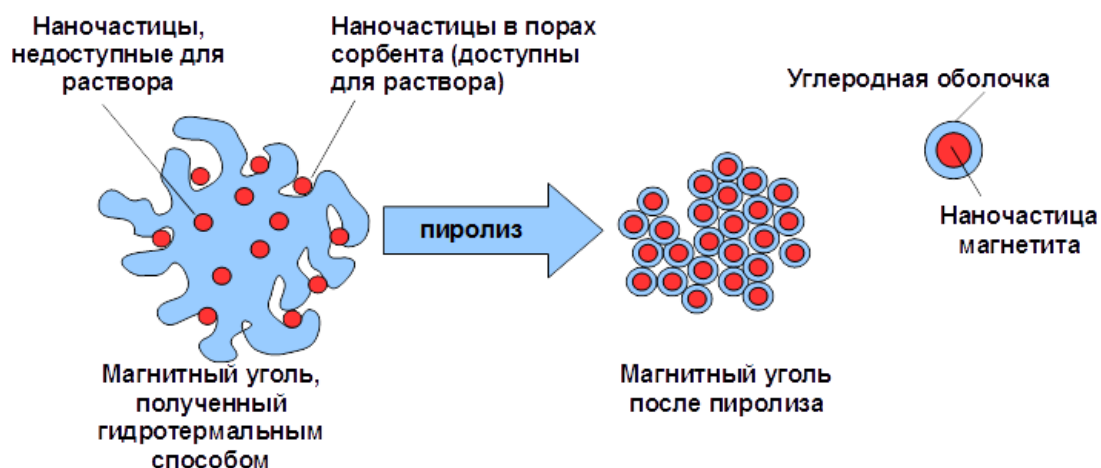


Рисунок 3. Строение магнитных сорбентов, полученных методом соосаждения и после пиролиза.

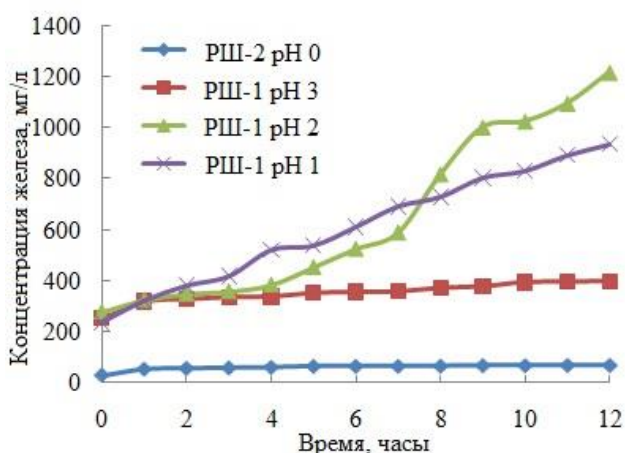


Рисунок 4. Устойчивость магнетита в составе магнитных сорбентов в кислых средах.

В синтезированном методом 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). Кислые растворы могут свободно проникать в такие поры и приводить к растворению Fe_3O_4 , значительно ухудшая магнитные свойства композита. Установлено, что при $pH > 3$, растворение Fe_3O_4 в HCl происходит медленно (рис. 4). Это позволяет многократно применять сорбент практически без потери его магнитных свойств. Примерно после 4 цикла сорбции-десорбции установлено более значительное снижение намагниченности и требуется замена сорбента.

Выбор условий сорбционного концентрирования. Условия синтеза и физико-химические свойства сорбентов на основе РШ, ГШ, ШП и СЛ не оказывают значительное влияние на эффективность извлечения при варьировании массы сорбента и времени проведения процесса. При объеме раствора сорбатов 20 см^3 максимальные степени извлечения достигаются при массе сорбента 20 мг и продолжительности сорбции 5 мин (рис. 5).

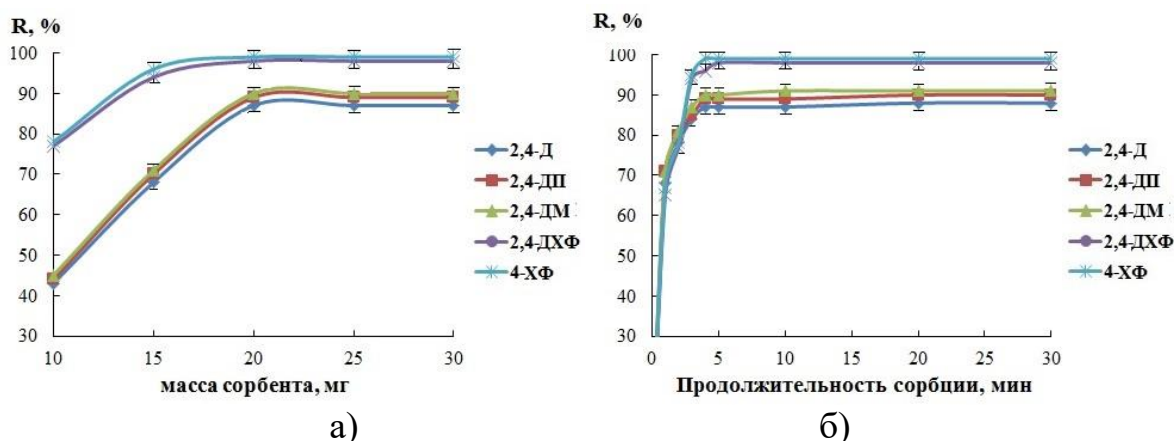


Рисунок 5. Зависимость степеней извлечения ФКК и ХФ от массы сорбента (а) и продолжительности сорбции (б) сорбентом РШ-1

Равновесие при сорбции феноксикарбоновых кислот достигается быстрее (в течение 3 минут) по сравнению с хлорфенолами (рис. 5б). Возможно, это связано с высоким сродством между ФКК и кислородсодержащими группами на поверхности углерода. Сорбция феноксиуксусных кислот и хлорфенолов существенно зависит от рН. Наиболее эффективна сорбция в кислой среде (рис. 6). 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.

Разница в извлечении сорбентами обусловлена не столько 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 методом соосаждения. При рН > 3 для хлорфенолов достигаются степени извлечения 97 – 99 %, для феноксиуксусных кислот они составляют 85 – 91 %. 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 поверхности сорбента (Рис. 7). 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 феноксиуксусных кислот из кислых сред также в значительной мере обусловлены положительным зарядом поверхности сорбента до рН 5 – 7 (рис. 8) в зависимости от применяемого сорбента. Некоторый вклад в извлечение вносят дисперсионные взаимодействия и π - π -стэкинг.

Закономерности сорбции с применением 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 феноксиуксусных кислот. На всех сорбентах существенно снижается эффективность сорбции 2,4-Д, что связано с более высокой гидрофобностью сорбента (подтверждается более слабыми колебаниями ОН-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.

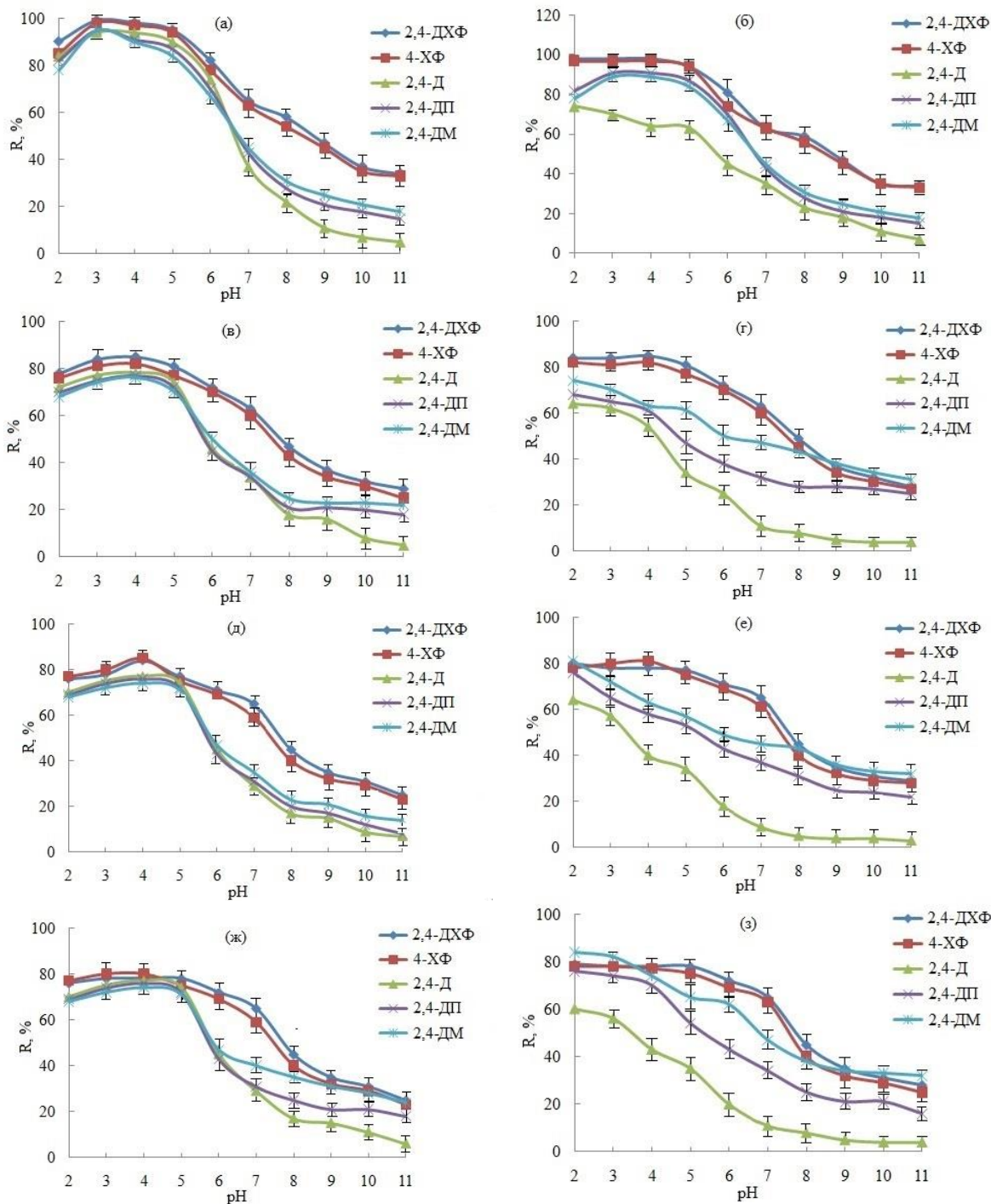


Рисунок 6. Зависимость степеней извлечения от рН растворов: РШ-1 (а), РШ-2 (б), ШП-1 (в), ШП-2 (г), ГШ-1 (д), ГШ-2 (е), СЛ-1 (ж), СЛ-2 (з).

В результате сравнения физико-химических и сорбционных характеристик сорбентов на основе РШ, ШП, СЛ и ГШ установлено, что при использовании в слабнокислых растворах наиболее эффективным для извлечения всех изученных аналитов является сорбент РШ-1. В сильнокислых средах ($\text{pH} < 3$) лучше применять любой из сорбентов – РШ-2, ШП-2, ГШ-2 или СЛ-2. Поскольку в работе для анализа применяли только слабнокислые 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) как наиболее эффективный среди синтезированных в исследовании магнитных углей.

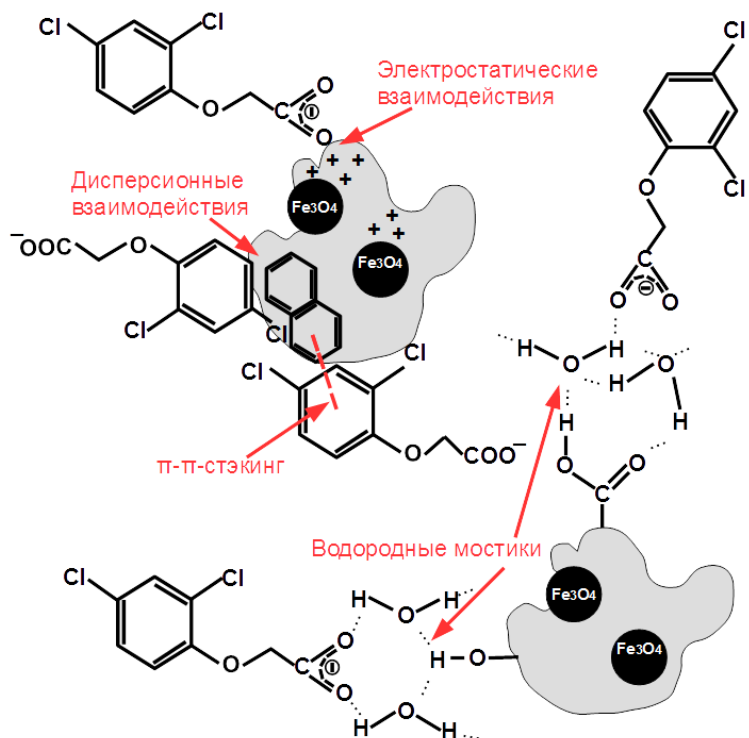


Рисунок 7. Возможные механизмы сорбции углями с магнитными свойствами на примере 2,4-D (черным цветом обозначены ядра магнетита): водородные связи (водородные мостики); электростатические взаимодействия за счет положительного заряда поверхности при $\text{pH} < 4,5$; π - π -стэкинг, дисперсионные взаимодействия.

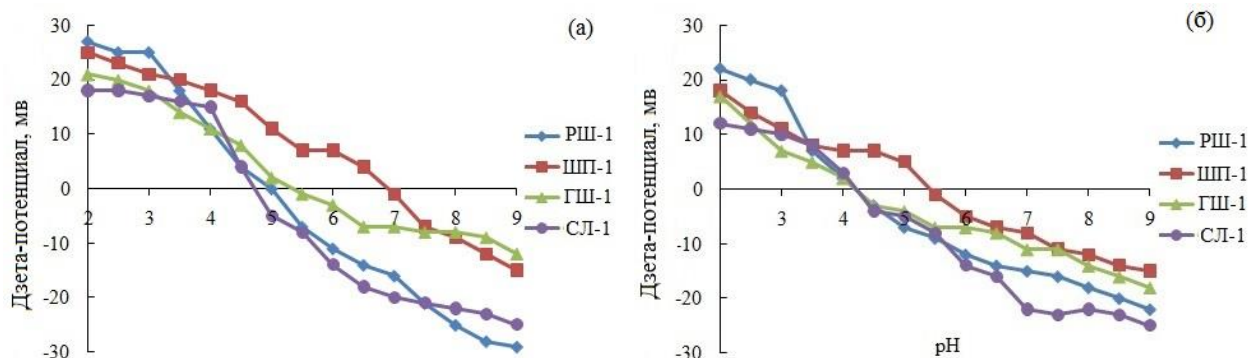


Рисунок 8. Дзета-потенциал магнитных сорбентов до пиролиза (а) и после него (б)

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

Кинетика сорбции наиболее адекватно описывается уравнением изотермы Ленгмюра ($r^2=0.987 - 0.993$). Сорбционная емкость варьируется в интервале от 318 – 512 мг/г (табл. 4,5). Эффективность сорбции увеличивалась в следующем порядке: 2,4-Д < 2,4-ДП < 2,4-ДМ < 4-ХФ < 2,4-ДХФ (табл. 4 и 5). Для более гидрофобных соединений достигаются большие степени извлечения.

Таблица 3. Сорбционная емкость (Q_{\max}) и параметры изотерм сорбции ФКК и ХФ образцом РШ-1 (объем раствора – 20 мл, масса сорбента – 0,02 г, $n=3$, $P=0,95$)

Сорбат	Q_{\max} , мг/г	D , мл/г	R , %	Параметры, рассчитанные по уравнениям				
				Ленгмюра		Фрейндлиха		
				K_L , л/мг	r^2	$1/n$	K_F , л/мг	r^2
2,4-Д	318.2	3500±200	87.6	0.0299	0.994	0.6154	21.509	0.984
2,4-ДП	352.3	4500±200	89.9	0.0347	0.989	0.6163	11.215	0.926
2,4-ДМ	382.6	5000±250	90.6	0.0444	0.989	0.6352	36.416	0.934
2,4-ДХФ	512.3	99500±5000	99.6	0.0248	0.988	0.5722	32.526	0.958
4-ХФ	482.6	95000±4000	98.4	0.0248	0.988	0.5729	33.603	0.953

Таблица 4. Сорбционная емкость (мг/г) синтезированных магнитных углей, полученных методом 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 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

В качестве десорбента наиболее эффективен ацетонитрил (Рис. 9). Время десорбции составляет около 20 мин (рис. 10).

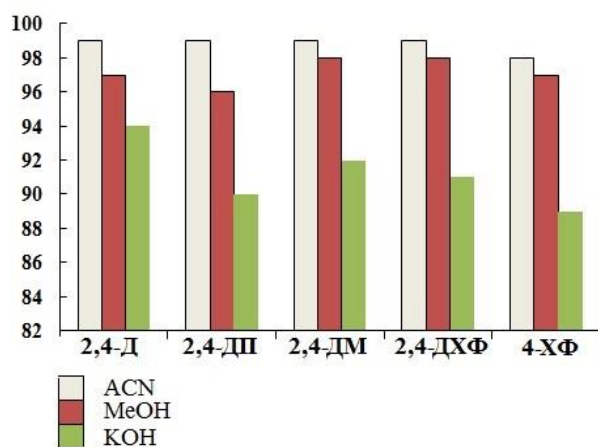


Рисунок 9. Эффективность процесса десорбции различными растворителями

Экспресс-способ сорбционного концентрирования ФКК и ХФ с применением шипучих угольных таблеток. Для достижения высокой степени извлечения фенокси-карбоновых кислот и их метаболитов, и сокращения временных затрат на проведение анализа, в том числе, в полевых условиях предложено осуществлять процесс пробо-

подготовки с применением шипучих таблеток на основе РШ с добавлением винной кислоты, гидрокарбоната и карбоната натрия. Процесс растворения шипучей таблетки представлен на рис. 11 а, б.

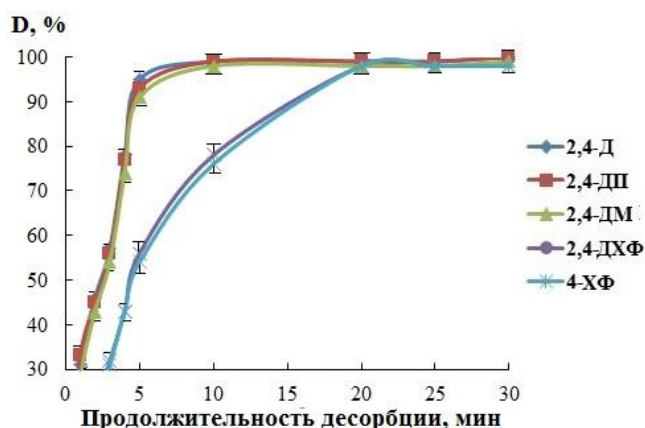


Рисунок 10. Обоснование времени продолжительности десорбции (D – степень десорбции, %).

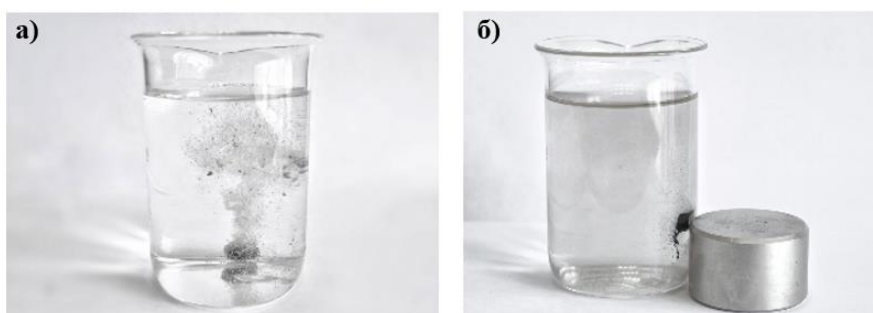


Рисунок 11. Применение шипучих таблеток для сорбции ФКК и ХФ: растворение таблетки и перемешивание за счет выделения CO_2 (а); извлечение сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ неодимовым магнитом после сорбционного концентрирования(б)

Установлено, что при рН 7 анализируемого раствора при концентрировании с применением шипучих таблеток достигаются наибольшие степени извлечения аналитов. При рН>7.5 таблетка сразу тонет, а пузырьки CO_2 медленно выделяются на дне сосуда и не создают интенсивное перемешивание раствора. При достижении рН>9.0 таблетка практически не растворяется. При рН<6 таблетка растворяется с интенсивным выделением CO_2 в поверхностном слое раствора и эффективность сорбционного концентрирования уменьшается за счет отсутствия перемешивания нижних слоев.

В нейтральной среде обеспечивается 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 последующих 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.

Из винной кислоты, присутствующая в таблетке, образуется тартрат натрия, который создает эффект высаливания, тем самым повышается эффективность извлечения аналитов. Обоснованные экспериментально условия проведения сорбции обеспечивают максимальные степени извлечения в течение 5 мин при составе шипучей таблетки,

содержащей 0.02 г сорбента Fe_3O_4/C , 0.20 г карбоната натрия, 0.57 г винной кислоты и 0.15 г гидрокарбоната натрия (табл. 6).

Таблица 6. Состав шипучих таблеток, продолжительность выделения CO_2 (t, с) и pH раствора после сорбции

№	Состав таблетки (г)				t, с	pH
	Fe_3O_4/C	Винная кислота	$Na_2CO_3 \times 10H_2O$	$NaHCO_3$		
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

Степени извлечения ФКК шипучими таблетками составляют 85-91% (рис. 12а). Эффективность извлечения ХФ – 97-99%. Наличие магнитного ядра практически не оказывает влияние на сорбцию ХФ (рис. 12а, 12б), так как при $pH < 5.0$ хлорфенолы находятся в протонированной форме и заряд поверхности не оказывает существенного влияния на их извлечение. Отмечено существенное влияние магнитного ядра на извлечение ФКК. Это обусловлено тем, что магнитное ядро определяет положительный заряд поверхности сорбента (см. рис. 8, стр.14) при $pH < 5.0$. Незначительный положительный заряд поверхности сорбента при $pH < 5.0$ обеспечивает SiO_2 , присутствующий в рисовой шелухе, на основе которой синтезирован сорбент.

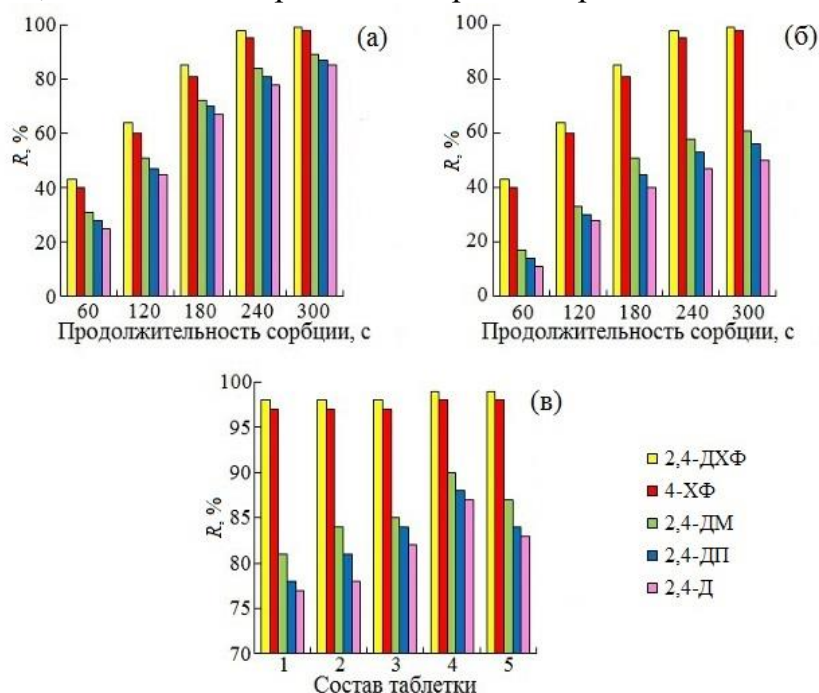


Рисунок 12. Эффективность сорбции феноксиуксусных кислот и хлорфенолов таблетками: на основе магнитного угля Fe_3O_4/C из РШ (а); на основе угля из РШ без магнитных свойств (б); зависимость эффективности сорбции от состава таблетки (в)

В **Главе 4** обоснована схема и условия работы *on-line* динамической автоматизированной системы для концентрирования (Рис. 13). Система состоит из трех емко-

стей – 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 (М). Из-за низкой намагниченности насыщения сорбента Fe_3O_4/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 тех пор, пока не будет уловлен весь сорбент. Заполнение колонки происходит постепенно: на первом этапе улавливается только часть сорбента (рис. 14 а), далее, по мере рециркуляции слой сорбента, задерживаемый магнитом, постепенно увеличивается в размерах (рис. 14 б и в). Затем формируется тонкий сплошной слой, который перекрывает все сечение колонки (рис. 14 г). Этот слой начинает увеличиваться в размерах, постепенно происходит дальнейшее улавливание сорбента из потока (рис. 14 д и е). Процесс завершается, когда до и после слоя сорбента в колонке раствор будет полностью прозрачным (Рис. 14 ж).

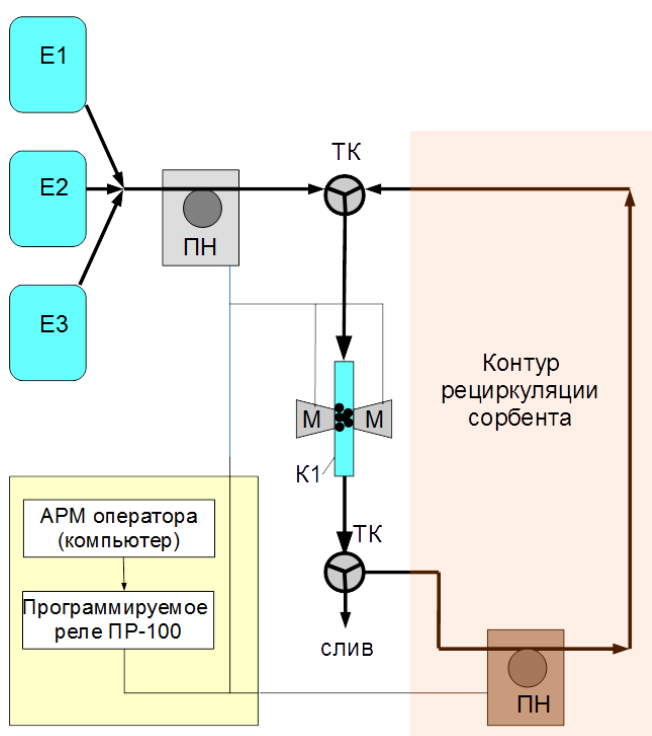


Рисунок 13. Схема автоматизированной установки для on-line концентрирования (обозначения в тексте). Тонкими линиями выделены контуры автоматизации

Использование в конструкции лабораторной установки оборудования, допускающего удаленное управление, позволяет реализовать режим непосредственного цифрового регулирования. Разработана система дистанционного ручного управления оборудованием упрощенной структуры. В качестве объекта управления выступают колонка K1. В качестве исполнительных механизмов используются перистальтические насосы, поддерживающие коммуникационный интерфейс RS-232,485. В качестве цифрового регулятора использовано компактное программируемое реле для локальных систем автоматизации ПР100 (Oven). Персональный компьютер с предустановленным специализированным программным обеспечением применен как автоматизированное рабочее место оператора, являющегося источником задающих воздействий для цифрового регулятора.

Эффективность динамического концентрирования (Табл. 7) оценивали по степени извлечения (R , %) и коэффициенту концентрирования (S_k), который рассчитывали по формуле:

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

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

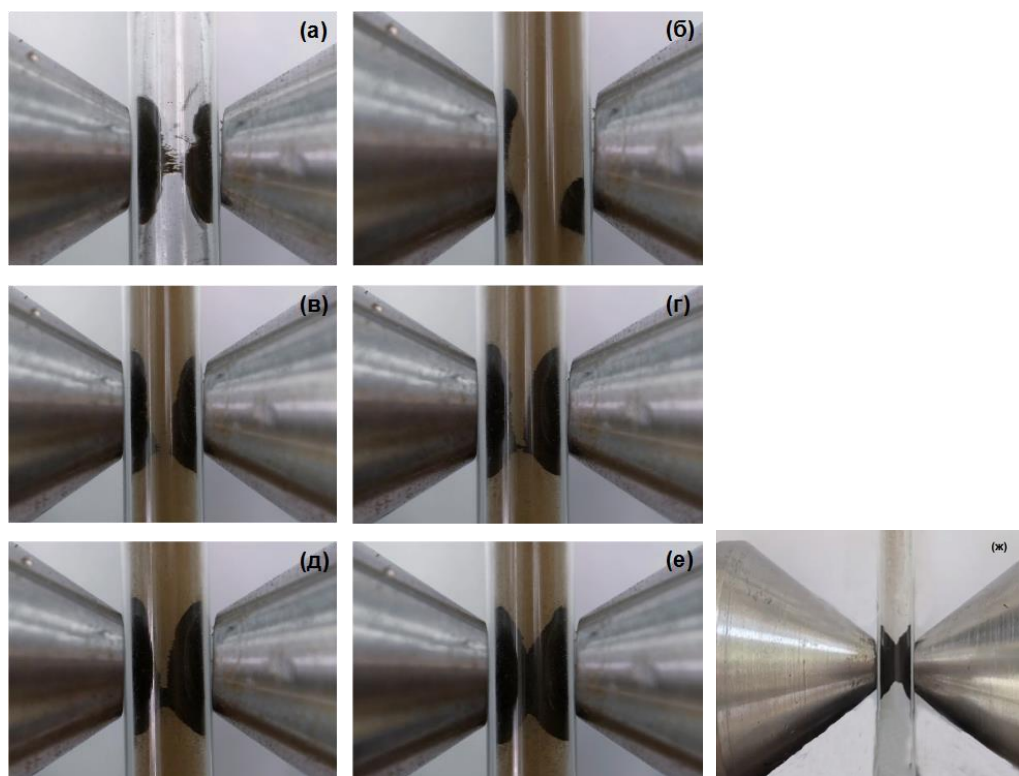


Рисунок 14. Схема заполнения колонки: начало заполнения колонки (а); увеличение слоя сорбента в колонке (б и в); формирование сплошного слоя по поперечному сечению колонки (г – е), окончание заполнения (ж).

Таблица 7. 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 высоких степеней извлечения (95-96%) и коэффициентов концентрирования (400-2500 $см^3/г$).

В **Главе 5** представлены подходы к определению феноксиуксусных кислот и их метаболитов в модельных и реальных объектах – образцах природных вод и почв. В речной воде обнаруживаются незначительные количества нефтепродуктов и в заданных условиях хроматографирования проявляются в виде малоинтенсивных пиков с временем удерживания 22 – 34 мин (рис. 15 а) и практически не мешают определению

целевых компонентов. В образцах почвы вместе с аналитами извлекается большое количество соединений различной природы, которые определяются в виде большого количества малоинтенсивных пиков с временем удерживания 2 – 14 мин (рис. 15 б).

Применение шипучих таблеток для определения феноксиуксусных кислот и их метаболитов в почвах и водах. Использование концентрирования с применением шипучих таблеток в сочетании с ГХ-МС достаточно для определения в одной пробе 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ на уровне нескольких мкг/л, 4-ХФ и 2,4-ДХФ на уровне десятков нг/л (табл. 8, 9). Чувствительность метода по отношению к фенолам в 30 – 50 раз выше, что обусловлено очень высокими степенями извлечения (98 – 99%). Для предварительного извлечения аналитов из почв применяли щелочную экстракцию с дальнейшим подкислением пробы.

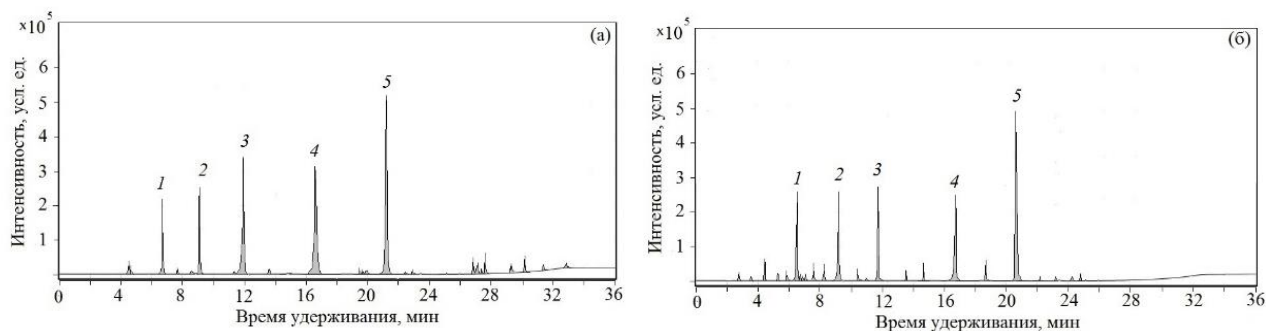


Рисунок 15. Хроматограмма модельного образца речной воды (а) и почвы (б), искусственно загрязненной ФКК и ХФ (1 – 4-ХФ; 2 – 2,4-ДХФ; 3 – 2,4-Д, 4 – 2,4-ДП; 5 – 2,4-ДМ).

Таблица 8. Результаты определения ФКК и ХФ в модельных образцах природных вод ($n = 3, P = 0.95$)

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				
	10,0	9.9 ± 0.7	2.9				
2,4-ДП	1,00	0.82 ± 0.20	9.2	0.25	0.9	0.997	0.9 – 100
	5,0	4.8 ± 0.7	5.0				
	10,0	9.8 ± 0.9	3.1				
2,4-ДМ	1,00	0.81 ± 0.21	9.3	0.27	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				

Таблица 9. Результаты определения ФКК и ХФ в модельных образцах почв (n = 3, P = 0.95)

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	0.8	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	0.8	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

Определение 2,4-Д и 2,4-ДХФ в модельных образцах почв. В качестве модельного образца почвы выбран выщелоченный чернозем, отобранный из заказника «Озеро Барково» (Белгородская область) – фоновая зона с минимальным антропогенным воздействием.

Пробоподготовку образцов почв проводили путем щелочной экстракции. Сорбционное концентрирование проводили методом магнитной твердофазной экстракции. 2,4-Д и 2,4-ДХФ определяли после предварительной дериватизации. Для установления аналитических характеристик метода к модельным образцам почвы добавляли известное количество 2,4-Д и 2,4-ДХФ (табл. 10).

Таблица 10. Аналитические характеристики определения 2,4-Д и 2,4-ДХФ в почве (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			

Результаты определения 2,4-Д характеризуется меньшей чувствительностью, чем 2,4-ДХФ, что обусловлено степенью извлечения сорбентом Fe_3O_4/C не более 89% (табл.10). Полученный предел определения (ПОП) позволяет проводить мониторинг содержания 2,4-Д в почвах при концентрациях ниже ПДК. Сочетание разработанного метода концентрирования и анализа концентрата методом ГХ-МС позволяет изучать распределение и миграцию 2,4-Д по почвенному профилю при концентрациях меньше

ПДК. 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 высокой чувствительностью для предлагаемого метода определения.

Исследование распределения 2,4-Д и 2,4-ДХФ по почвенному профилю. Отбор почв проводился в соответствии с ГОСТ Р 58595-2019 на поверхности и глубине 10, 30 и 50 см. Пробы почвы отбирали на границе Ставропольского и Краснодарского краев вблизи хут. Екатериновский и с. Галицыно. Поля расположены в долине р. Кубань (рис. 16). Согласно «Единого Государственного Реестра почв России» почвы в точках отбора относятся к выщелоченным черноземам.



Рисунок 16 – Картограмма расположения точки отбора проб почв.

Внесение препарата «Балерина» (этилгексилловый эфир 2,4-Д) проводили 16 апреля 2022 г, отбор проб – 18, 21, 25 апреля и 2, 16 и 26 мая 2022 г (табл. 11).

Таблица 11 – 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, %.

Полная деградация 2,4-Д происходит приблизительно за 1,5 месяца при этом установлена миграция зоны загрязнения на глубину 30 – 50 см (табл. 11).

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. Поведенные 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 (Fe_3O_4/C) характеризуются высокой удельной площадью поверхности (до 892 м²/г).

Намагниченность насыщения составила 1,8 – 7,2 э.м.е./г. Такие композиты в качестве сорбентов могут применяться в интервале рН 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 котором наночастица магнетита полностью защищена от внешнего воздействия. Синтезированные сорбенты можно применять в сильноокислых средах. Намагниченность насыщения составила 11,3 – 15,7 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, рН 3 – 4 (сорбенты, полученные методом соосаждения) или рН 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 Fe_3O_4/C , характеризующегося низкой намагниченностью насыщения, применяется рециркуляция сорбента. Метод позволяет достигать высоких степеней извлечения (95 – 96 %) и коэффициентов концентрирования (400 – 500 см³/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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и библиографические базы Web of Science и Scopus

1. 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.

Application of Rice (*Oryza Sativa*) Husk as a Sorption Material for the Removal of Pollutants from Aqueous Media (A Review) / A.A. Kushnir, K.S. Sypko, A.S. Gubin, K.O. Sizo, P.T. Sukhanov // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. – 2023. – V. 49. – №7. – P. 1516-1535 (*Версия статьи в журнале «Химия растительного сырья» на английском языке*).

2. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных 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.

3. 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.

4. 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.

Статьи в сборниках и тезисы докладов

5. Магнитные сорбенты на основе поли-N-винилпирролидона для извлечения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и бутилового эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты из речных и сточных вод / А.С. Губин, К.С. Сыпко, П.Т. Суханов, А.А. Кушнир // VI Всероссийский симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием, 26.09-02.10.2021 года. – Краснодар. – 2021. – С. 234.

6. Сорбция 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола из водных сред активными углями, полученными из растительного сырья / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир // *Материалы LX отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2021 год*. – Воронеж: ВГУИТ. – 2022. – С. 111.

7. Сорбция феноксикарбоновых кислот из водных сред магнитными биоуглями / К.С. Сыпко // *Материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»-2022, секция «Химия»*. – М.: Из-во «Перо». – 2022. – С. 92. – 72 МБ. [Электронное издание].

8. Сорбция хлорфеноксикарбоновых кислот из водных сред биоуглями с магнитными свойствами / К.С. Сыпко, Э.Г. Маркевич, А.С. Губин, П.Т. Суханов // *Актуальные проблемы модернизации ресурсной базы производств территории опережающего социально-экономического развития «Невинномысск»: сборник научных статей региональной научно-практической конференции (г. Невинномысск, 12 апреля 2022 г.)*. – Ставрополь: Изд-во СКФУ. – 2022. – С. 33-35.

9. Применение активного угля с магнитными свойствами для определения хлорфеноксикарбоновых кислот в воде / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов // *Химия: достижения и перспективы. Сборник научных статей по материалам VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной памяти д.х.н. В.В. Лукова*. – Южный федеральный университет. – 2022.

10. Сорбция хлорфеноксикарбоновых кислот на активном угле с магнитными свойствами / К.С. Сыпко, А.С. Губин, П.Т. Суханов // *Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России (26-30 сентября 2022 г., г. Москва)*. – Москва: Изд-во ОНТИ ГЕОХИ РАН (С). – 2022. – С. 387.

11. Синтез магнитных сорбентов из углей, полученных при сжигании отходов переработки растительного сырья / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов // *Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022: материалы всероссийской конференции с международным участием*. – Воронеж: ВГУИТ. – 2022. – С. 484-486.

12. Российская академия наук. Отделение химии и наук о материалах. Научный совет по аналитической химии. Отчет за 2022 год / Суханов П.Т., Губин А.С., Кушнир А.А., Сыпко К.С. – Москва. – 2023. – С. 113-114.

13. Сорбционное концентрирование дихлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов с применением шипучих таблеток на основе активного угля из рисовой шелухи с магнитными свойствами / К.С. Сыпко // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо». – 2023. – 121 МБ. [Электронное издание].

14. Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола в пробах воды и почв с применением магнитных угольных таблеток в сочетании с газовой хроматографией-масс-спектрометрией / К.С. Сыпко, А.С. Губин, П.Т. Суханов, А.А. Кушнир // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием, 24.09-30.09.2023 г. – Краснодар. – 2023. – С. 220.

15. Синтез магнитных активных углей на основе шелухи риса для извлечения дихлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов // Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях: Всероссийская конференция и школа-конференция молодых ученых, 15 – 22 октября 2023 г., Севастополь, Россия. Сборник трудов симпозиума. – М.: ИФХЭ РАН. – 2023. – 170 с.

16. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов / К.С. Сыпко, А.С. Губин, А.А. Кушнир, П.Т. Суханов // Российская академия наук. Отделение химии и наук о материалах. Научный совет по аналитической химии. Отчет за 2023 год. – Москва. – 2023. – С. 124.

Патенты РФ

17. Патент РФ № 2810025 С1, МПК С02F 1/28 (2006.01), С02F 1/48 (2006.01), С02F 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».

18. 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».

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. доц. Губину Александру Сергеевичу, а также д.х.н. проф. Суханову Павлу Тихоновичу и к.х.н. Кушнир Алексею Алексеевичу (ВГУИТ) за внимание к работе, ценные консультации на всех этапах ее выполнения и плодотворное сотрудничество.