



УДК 543.054

Поверхностно-слойные угольно-фторопластовые сорбенты в процессах концентрирования фенольных соединений из водных растворов

Медведев Е.И., Родинков О.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 30.04.2016 г.

В работе рассмотрено применение поверхностно-слойных угольно-фторопластовых сорбентов для концентрирования фенола и изомерных крезолов с целью их последующего количественного определения методом ВЭЖХ. Особое внимание уделяется выбору наиболее эффективного сорбционно-активного материала для концентрирования фенолов. Сопоставлены возможности различных марок активных углей: БАУ-А, ФАД, ФАС, СКТ с точки зрения достигаемых коэффициентов концентрирования. Оптимизированы процесс десорбции сорбированных фенолов и условия ВЭЖХ определения аналитов, в т.ч. режим градиентного элюирования.

Ключевые слова: фенол, изомерные крезолы, активные угли, поверхностно-слойные угольно-фторопластовые сорбенты, ВЭЖХ.

Surface-layer carbon-polytetrafluoroethylene sorbents in the preconcentration of phenolic compounds from aqueous solutions

Medvedev E.I., Rodinkov O.V.

Saint-Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg

The actual task of analytical chemistry is to develop a rapid, reliable and economically viable methods for the determination of anthropogenic contaminants in various environmental objects. At the same time from year to year, the maximum allowable concentration of harmful substances is reduced due to the growth of industrial production and development of hardware design analysis.

A massive group of contaminants present phenols present in water bodies in trace amounts. The most common and effective method for preconcentrating phenols in the analysis of aqueous solutions is a dynamic sorption, and the most popular sorbents – activated carbon of different brands. But when they are used to face various problems, such as incomplete desorption of the analyte. Therefore, this work focused on optimization of the process of the preconcentration of phenols.

For the preconcentration of phenols it is recommended to use stainless steel column dimensions (length x internal diameter) 50 x 3 mm, filled in surface-layer carbon-PTFE sorbent based on activated carbon brand of the FAS – 25% of FAS (fraction <0.056 mm) on PTFE (fraction 0.25-0.3 mm). The use of these sorbents allows for high speeds of water samples (5 sm³/min) to quantitatively extract the phenol and the isomeric cresols. The achievable ratio of the preconcentration of least retained phenol – 200. Quantification is recommended that a liquid chromatograph with fluorimetric detector. The conditions of HPLC analysis: the chromatographic column is Supelco Discovery C18 dimensions (length x internal diameter) 250 x 4.6 mm filled with 5 μm; excitation wavelength is 215 nm; the emission wavelength is 300 nm; column temperature is 30 °C; sample volume – 20 μl; the mobile phase composition is acetonitrile : water; elution mode – gradient.

Thanks to the found optimum conditions it is possible to determine phenol and the isomeric cresols at the level of maximum permissible concentrations, using commercially available materials and the most common analytical equipment.

Keywords: phenol, isomeric cresols, activated carbon, surface-layer carbon-PTFE sorbents, HPLC.

Введение

Предельно-допустимые концентрации фенольных соединений в воде хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбо-хозяйственного назначений составляют: для фенола – 0.001 мг/дм^3 ; для м- и п- крезолов – 0.003 мг/дм^3 , для о-крезола – 0.004 мг/дм^3 [1-2]. Для определения таких малых концентраций требуется предварительное концентрирование. Динамическая сорбция является наиболее востребованным методом концентрирования применительно к дальнейшему определению фенольных соединений методом ВЭЖХ [3-4]. Альтернативным способом концентрирования можно считать жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) и жидкостно-жидкостную микроэкстракцию (ЖЖМЭ). Однако при разработке способов извлечения и концентрирования следует учитывать безопасность реагентов для человека и окружающей природной среды [5-6]. В этой связи наиболее перспективными способами концентрирования фенолов представляются динамическая сорбция и жидкостно-жидкостная микроэкстракция. ЖЖМЭ – быстрый, эффективный и низкий по стоимости метод подготовки, который значительно уменьшает объемы используемых токсичных органических растворителей. Однако при использовании методики экстрагирования каплей органического растворителя сталкиваются с проблемами смещения (нестабильности) капли [7]. В последнее время помимо капельной ЖЖМЭ популярным становится метод дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции [8], для которой также характерна невысокая сходимость результатов.

В методе динамической сорбции исследователи сталкиваются с проблемами неполноты процесса десорбции и невозможности обеспечения высоких расходов водной пробы, что увеличивает общее время анализа и определяет целесообразность выбора условий концентрирования. Указанные проблемы удаётся решить благодаря применению поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС), в которых микродисперсный сорбционно-активный материал (САМ) нанесен на поверхность гидрофобного инертного носителя, например, политетрафторэтилена (ПТФЭ). Благодаря более высокой эффективности массообмена подобные сорбенты позволяют извлекать аналиты из больших объёмов пробы при более высоких расходах, что в конечном итоге позволяет увеличить коэффициенты концентрирования и уменьшить общее время анализа [9-10]. Стоит отметить, что большинство современных стандартных методик рекомендуют выделение и концентрирование фенолов выполнять именно методом динамической сорбции [6]. Допустимые содержания органических веществ, жестко контролируемых соответствующими службами, с каждым годом стремительно уменьшаются в связи с развитием аппаратного оформления процесса (например, появление дорогостоящего масс-спектрометрического детектора). В результате многие методики становятся невостребованными.

Фенолы разделяют на колонках, заполненных обращенно-фазовыми сорбентами – октадецилсиликагелями: Lichrosphere C18 [11], Nucleosil C18 [12], Hypersil HP C18 ODS [13], Сферисорб ODS-2 [14], Лихросорб RP-18 [15], Luna C18 [16]. В качестве элюентов чаще всего используются водно-ацетонитрильные [12-13, 16] и водно-метанольные смеси [11, 14-16]. Объемную скорость элюента обычно выбирают в диапазоне $0.7-1.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ [11-16]. Детектирование проводят при использовании спектрофотометрического (270 нм [13], 275 нм [16], флуориметрического (возбуж-

дение при 215, 310 нм; излучение при 350, 410 нм) [12, 14-15]) и электрохимического детекторов [13, 15-16].

В данной статье авторы ставят перед собой цель оптимизировать схему определения фенолов методом ВЭЖХ с предварительным концентрированием на угольно-фторопластовых сорбентах.

Эксперимент

Материалы. Для исследования сорбции фенолов использовали активные угли различных марок (БАУ-А, ФАС, ФАД, СКТ) и поверхностно-слоиные сорбенты на их основе. Сорбенты, в которых содержание САМ было менее 10 %, получали механическим способом [9-10], остальные – суспензионным способом [9-10]. Фракция индивидуальных активных углей – 0.25-0.3 мм. Фракция САМ – менее 0.056 мм. Фракция ПТФЭ – 0.25-0.3 мм.

Модельные растворы фенола, п- и о-крезолов готовили объёмно-весовым методом: навеску кристаллического вещества вносили в мерную колбу и разбавляли до метки дистиллированной водой. Модельные растворы м-крезола готовили методом последовательных разбавлений. В качестве сорбционных колонок использовали трубки из нержавеющей стали длиной 50 мм и внутренним диаметром 3 мм.

Аппаратура. Для ВЭЖХ определения тестовых веществ использовали жидкостный хроматограф Shimadzu LC-20 Prominence с флуориметрическим детектором Shimadzu RF-20A. Хроматографическая колонка – Supelco Discovery C18. Размер частиц – 5 мкм. Размер колонки (длина x внутренний диаметр) – 250x4.6 мм. Температура колонки – 30°C. Длина волны возбуждения – 215 нм, длина волны излучения – 300 нм.

Для исследования процесса сорбции фенолов поток водной пробы из сосуда с известным содержанием аналита пропускали с заданным расходом через колонку с сорбентом. Порции выходящего из колонки раствора отбирали в стеклянные флаконы. Содержимое флаконов переносили в стеклянную кювету и измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре Shimadzu UVmini-1240 относительно дистиллированной воды. Движение пробы осуществляли с помощью избыточного давления газа N₂ в сосуде, которое контролировали с помощью регулятора давления и измеряли манометром.

Для десорбции фенолов использовали шприц на 1 см³, с помощью которого плавно пропускали через колонку с сорбентом органический растворитель, собирали порции элюата и измеряли в них оптическую плотность на спектрофотометре Shimadzu UVmini-1240.

Обсуждение результатов

Сорбция фенолов. Преимущества применения поверхностно-слоиных сорбентов на основе активного угля марки БАУ-А по сравнению с самим углем для концентрирования летучих органических веществ были доказаны ранее [9-10]. Но помимо распространенного угля БАУ-А существуют и другие коммерчески доступные активные угли, такие как ФАД, ФАС и СКТ. Для выбора наиболее эффективного САМ были получены выходные кривые удерживания фенола из водного раствора с концентрацией 50 мг/дм³ на колонках, заполненных различными активными углями, и рассчитаны удельные параметры удерживания (табл.1).

Таблица 1. Сравнение параметров удерживания фенола на индивидуальных активных углях.

Марка активного угля	БАУ-А	СКТ	ФАД	ФАС
Масса сорбента, мг	91	128	92	124
Объем удерживания, см ³	120	270	300	330
Удельный объем удерживания, дм ³ /г	1690	2090	3280	2710

По полученным данным (табл.1) можно было бы сделать вывод о том, что в качестве САМ предпочтительней использовать активный уголь марки ФАД, т.к. при прочих равных условиях данный уголь позволяет извлекать аналит из больших объемов пробы. Однако с позиции концентрирования важно не только из какого объема пробы извлекаем аналит, но и в какой объем десорбента (органического растворителя) можно элюировать. Коэффициент концентрирования k , рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{V_b}{V_d},$$

где V_b – объем до проскока, V_d – объем десорбента, необходимый для количественного извлечения аналитов.

Величина k позволяет оценивать эффективность сорбента не только с позиции максимального извлечения аналита из больших объемов пробы, но и учитывает в какой минимальный объем можно количественно элюировать аналит. Чем больше k , тем эффективнее сорбент.

Были получены выходные кривые удерживания фенола из водных растворов и кривые элюирования ацетонитрилом на ПСС с различными активными углями в качестве САМ на ПТФЭ. Рассчитаны коэффициенты концентрирования. Данные занесены в табл. 2.

Таблица 2. Достижимые коэффициенты концентрирования k на ПСС с различными САМ.

Сорбент	Объем до проскока V_b , см ³	Объем десорбента V_d , см ³	Коэффициент концентрирования k
10% БАУ-А на ПТФЭ	6.0	0.35	17
10% ФАД на ПТФЭ	19.5	0.34	57
10% ФАС на ПТФЭ	20	0.30	67

Как следует из таблицы 2, наиболее эффективным является сорбент на основе активного угля ФАС.

Параметры удерживания фенолов прямо пропорционально увеличиваются с увеличением содержания активного угля [9-10]. Но нанесение более 25% САМ в составе ПСС способствует увеличению гидродинамического сопротивления и необходимости использования насосов высокого давления для обеспечения высоких расходов водной пробы [9-10]. Оптимальное содержание активного угля – 25%. В дальнейшей работе использовали сорбент 25% ФАС (<0.056) на ПТФЭ (0.25-0.3), благодаря которому возможно обеспечить коэффициенты концентрирования на уровне 200.

Выбор условий десорбции. Растворитель для элюирования сорбированных фенолов должен быть совместим с элюентами в ВЭЖХ и должен обеспечивать количественное элюирование фенолов в минимальный объем.

Были получены кривые десорбции фенола наиболее популярными для ВЭЖХ анализа растворителями, определены необходимые объемы растворителя для количественной десорбции фенола с колонки 50x3 мм, заполненной 15% ФАС на ПТФЭ (табл.3).

Таблица 3. Элюирование сорбированного фенола с колонки 50x3 мм, заполненной 15% ФАС на ПТФЭ.

Растворитель	Необходимый объем для десорбции V_d , см ³
Ацетонитрил	0.30
Метанол	0.50
Изопропанол	0.60

В качестве десорбента-растворителя оптимальными характеристиками обладает ацетонитрил, т.к. его применение позволяет проводить количественную десорбцию в меньший объем органического растворителя (табл.3). Нами также установлено, что количественная десорбция о-крезола, наиболее удерживаемого из выбранных нами аналитов, осуществляется в 0.5 см³ ацетонитрила.

Градиентный режим элюирования высокого давления. Разделение фенола и изомерных крезолов в изократическом режиме при использовании в качестве элюента водного раствора с высоким содержанием ацетонитрила не представляется возможным. Уменьшение расхода ПФ до 0.7 см³/мин и содержания ацетонитрила в смеси до 40% позволяет отделить фенол от изомерных крезолов, но не позволяет разделить крезолы. Уменьшение содержания ацетонитрила до 20% позволяет отделить фенол и о-крезол от м- и п-крезолов, но в этом случае увеличивается время анализа и ухудшается чувствительность определения за счет уменьшения высоты пиков на хроматограмме. Положительный эффект был достигнут за счет применения градиентного элюирования, которое начинали при $W=1$ см³/мин и составе элюента – 20% CH₃CN : 80% H₂O, после 3.0 минут постепенно (для установления равновесия в системе) увеличивали концентрацию ацетонитрила в элюенте и к 6.0 минутам состав ПФ становился 60% CH₃CN : 40% H₂O. Начальный участок пика фенола выходил при 6.0 минутах (рис.1). Таким образом, предложенная схема градиентного элюирования позволяет без потери чувствительности количественно определять разделять фенол, о-крезол и сумму м- и п- крезолов, которые имеют одинаковые ПДК.

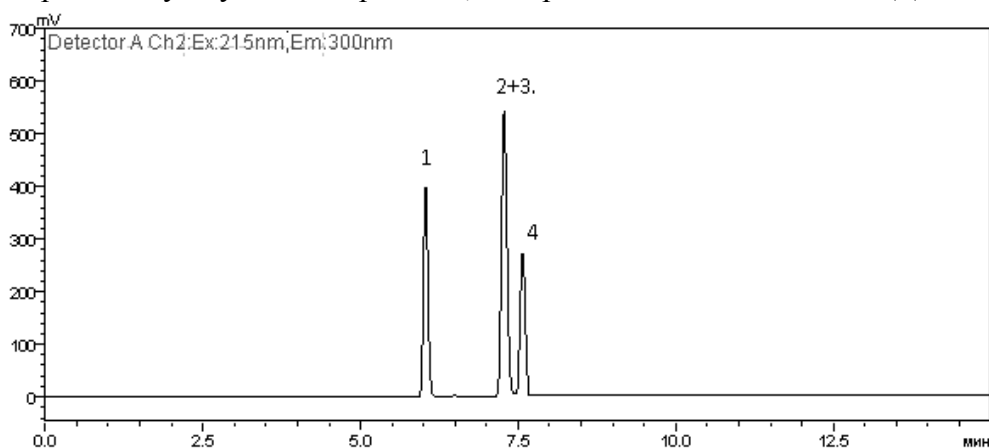


Рис.1. Хроматограмма разделения смеси фенолов в режиме градиентного элюирования: 1 – фенол; 2 – м-крезол; 3 – п-крезол; 4 – о-крезол.

Процедура определения фенола и изомерных крезолов. Учитывая найденные оптимальные условия, процедура определения фенолов принимает следующий вид:

100 см³ водной пробы пропускают через колонку размерами 50 x 3 мм, заполненную ПСС 25% ФАС на ПТФЭ (0.25-0.3 мм) со скоростью 5 см³/мин; осуществляют десорбцию в 0.5 см³ ацетонитрила и проводят дальнейшее ВЭЖХ определение ацетонитрильного концентрата в режиме градиентного элюирования. Пределы обнаружения: фенола – 0.03 мкг/дм³, крезолов – 0.04 мкг/дм³.

Заключение

Предложена схема ВЭЖХ определения фенола и изомерных крезолов с предварительным концентрированием на поверхностно-слоиных угольно-фторопластовых сорбентах на основе активного угля марки ФАС. Оптимизирован процесс десорбции: в качестве растворителя наиболее эффективно использовать ацетонитрил, который отвечает всем необходимым требованиям к десорбенту для дальнейшего ВЭЖХ определения аналитов. Предложенная схема позволяет с использованием общедоступных материалов и оборудования определять фенол и изомерные крезолы на уровне ПДК. Время анализа, включая стадию концентрирования, не превышает 30 минут.

Список литературы

1. Кузьмин Н.М., Нейман Е.Я., Попов А.А. М. Наука. 1994. С. 6-11.
2. Сонияси Р., Сандра П., Шлет К. СПб. Теза. 1995. 250 с.
3. Błażdek J., Sliwakowski M. // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Separation Science. 2000. pp. 3776-3783.
4. Takeda K., Moriki M., Oshiro W., Sakugawa H. // *Marine Chemistry*. 2013. Vol. 157. pp. 208-215.
5. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. Воронеж. Воронеж.гос.технол.акад. 2005. С. 250.
6. Anastas P.T., Warner J.C. Oxford University Press. New York. 1998. pp. 30.
7. Vidal L., Canals A., Kalogerakis N., Psilakakis E. // *J. Chromatogr. A*. 2005. Vol. 1089. pp. 25-30.
8. Королёв Д.С., Амелин В.Г., Третьяков А.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 3. С.266-272.
9. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Y. // *Talanta*. 2014. Vol. 119. pp. 407-411.
10. Родинков О.В., Карпов Д.С., Москвин Л.Н. // *Журнал аналитической химии*. 2007. Т. 62. № 12. С. 1238–1244.
11. Villar-Navarro M., Ramos-Payán M., Pérez-Bernal J.L., Fernández-Torres R. et al. // *Talanta*. 2012. Vol. 99. pp. 55.
12. Zhend M.-H., Xu H.-D., Fu C.-G. // *Chem. J. Chin. Univ.*. 1993. Vol. 14. No 2. pp. 197-199.
13. Sooba E., Jauregui O., Galceran M.T., Tenno T. // *Int. Congr. Anal. Chem.* 1997. Vol. 1. pp. 100.
14. Vera-Avila L.E., Reza J., Covarrubias R. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1996. Vol. 63. No 4. pp.301-314.
15. Thompson M.J., Ballinger L.N., Cross S.E., Roberts M.S. // *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1996. Vol. 677. pp. 117-122.
16. Борисова Д.Р., Статкус М.А., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16. № 3. С.224-231.

References

1. Kuz'min N.M., Neiman E.Ya., Popov A.A. M., Nauka, 1994. pp. 6-11.
2. Soniyasi R., Sandra P., Shlet K. SPb, Teza, 1995, 250 p.
3. Błażdek J., Sliwakowski M., Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Separation Science, 2000, pp. 3776-3783.

4. Takeda K., Moriki M., Oshiro W., Sakugawa H., *Marine Chemistry*, 2013, Vol. 157, pp. 208-215.
5. Sukhanov P.T., Korenman Ya.I., Kontsentrirovaniye i opredeleniye fenolov, Voronezh, Voronezh.gos.tekhnol.akad., 2005, pp. 250.
6. Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, pp. 30.
7. Vidal L., Canals A., Kalogerakis N., Psillakis E., *J. Chromatogr. A*, 2005, Vol. 1089, pp. 25-30.
8. Korolev D.S., Amelin V.G., Tret'yakov A.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 3, pp. 266-272.
9. Rodinkov O.V., Bugaichenko A.S., Vlasov A.Y., *Talanta*, 2014, Vol. 119, pp. 407-411.
10. Rodinkov O.V., Karpov D.S., Moskvina L.N., *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2007, Vol. 62, No 12, pp. 1238-1244.
11. Villar-Navarro M., Ramos-Payán M., Pérez-Bernal J.L., Fernández-Torres R. et al., *Talanta*, 2012, Vol. 99, pp. 55.
12. Zhend M.-H., Xu H.-D., Fu C.-G., *Chem. J. Chin. Univ.*, 1993, Vol. 14, No 2, pp. 197-199.
13. Sooba E., Jauregui O., Galceran M.T., Tenno T., *Int. Congr. Anal. Chem.*, 1997, Vol. 1, pp. 100.
14. Vera-Avila L.E., Reza J., Covarrubias R., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1996, Vol. 63, No 4, pp. 301-314.
15. Thompson M.J., Ballinger L.N., Cross S.E., Roberts M.S., *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 1996, Vol. 677, pp. 117-122.
16. Borisova D.R., Statkus M.A., Tsizin G.I., Zolotov Yu.A., *Analitika i kontrol'*, 2012, Vol. 16, No 3, pp. 224-231.

Медведев Евгений Игоревич – аспирант кафедры аналитической химии института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Родинков Олег Васильевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии института химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

Medvedev Evgeny I. – post-graduate student of analytical chemistry department of institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, e-mail: evgenymedvedev@mail.ru

Rodinkov Oleg V. – Dr. Sc. Chem., the professor of analytical chemistry department of institute of chemistry, St. Petersburg state university, St. Petersburg, e-mail: rodinkov@rambler.ru