



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ


Научная статья


УДК 543; 543.38; 543.054; 537.622

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9334

Сорбционное концентрирование фенолов из водных сред магнитными молекулярно импринтированными полимерами на основе N-винилпирролидона (часть 2)

Александр Сергеевич Губин,

Алексей Алексеевич Кушнир, Павел Тихонович Суханов 

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
pavel.suhanov@mail.ru 

Аннотация. Важными фенольными (ФЛ) загрязнителями вод являются хлорфенолы и алкилфенолы. Нормативные требования к мониторингу ФЛ (определение аналитов на уровне мкг/дм³) обусловили необходимость разработки многочисленных методов концентрирования ФЛ из водных сред. Для повышения селективности определения и извлечения аналитов активно применяются молекулярно-импринтированные полимеры (МИП). Работа является продолжением исследований коллектива авторов. Для увеличения селективности определения аналитов и уменьшения расхода растворителя синтезированы магнитные МИП.

Предварительно изучена возможность получения магнитного сорбента с МИП, где в качестве функционального мономера применен N-винилпирролидон (НВП), сшивающий агент – этиленгликольдиметакрилат, а в качестве молекул-темплатов – фенолы (2-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2-нитрофенол, 4-нитрофенол, бисфенол-А, п-трет-бутилфенол, нонилфенол, трет-нонилфенол, 4-октилфенол) и его изомеры. Установлены оптимальные условия сорбции (масса сорбента – 10 мг, объем раствора – 10 см³, pH 2, время достижения сорбционного равновесия – 30 мин). В таких условиях получены изотермы сорбции и проведена оценка сорбционной способности изучаемых МИП по отношению к ФЛ. Изотермы сорбции обрабатывали с помощью уравнений сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Наибольшие коэффициенты корреляции (r^2 0.982-0.998) установлены при их представлении в координатах Ленгмюра при этом предельная сорбция изученных ФЛ варьируется в пределах от 108.7-250.0 мг/г.

Также в работе проведена оценка селективности предварительно полученных магнитных молекулярно-импринтированных полимеров на основе N-винилпирролидона с отпечатками конкретного фенола к другим соединениям фенольного ряда. Коэффициенты селективности полимера с молекулярными отпечатками 2-хлорфенола (МИП-2ХФ) по отношению к остальным фенолам невелики и изменяются в интервале 0.7-1.1. МИП-4НФ характеризуется очень высокими показателями селективности в отношении всех фенолов ($k=11-30$), причем максимальный коэффициент k установлен по отношению к 2-НФ. Установлено, что коэффициенты селективности и предельная сорбция зависят от гидрофобности, которая оценивается коэффициентами Ганча-Лео (lgP), значений констант кислотной диссоциации (pK_a) и наличием различных заместителей в ароматическом ядре ФЛ.

Ключевые слова: сорбция, фенолы, хлорфенолы, нитрофенолы, молекулярно импринтированный полимер.

Для цитирования: Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Сорбционное концентрирование фенолов из водных сред магнитными молекулярно импринтированными полимерами на основе N-винилпирролидона (часть 2) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 3. С. 274-283. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9334>



Original article

Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone (part 2)

Aleksander S. Gubin, Aleksei A. Kushnir, Pavel T. Sukhanov[✉]

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,
pavel.suhanov@mail.ru [✉]

Abstract. Chlorophenols and alkylphenols are important phenolic water pollutants. Regulatory requirements for the monitoring of phenolic pollutants (analyte determination at the $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ level) required the development of numerous methods for the concentration of phenols from aqueous media. Molecularly-imprinted polymers (MIPs) are widely used to increase the selectivity of determination and extraction of analytes. This work continues the research of the group of authors. Magnetic MIPs were synthesised to increase the selectivity of analyte determination and to reduce solvent consumption.

Previously, we studied the possibility of obtaining a magnetic sorbent with MIPs, where N-vinylpyrrolidone (NVP) was used as a functional monomer, ethylene glycol dimethacrylate was used as a crosslinking agent, and phenols (2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, bisphenol-A, *p*-tert-butylphenol, nonylphenol, tert-nonylphenol, and 4-octylphenol) and their isomers were used as the template molecules. We determined the optimum sorption conditions (the sorbent mass is 10 mg, the solution volume is 10 cm^3 , pH 2, the sorption equilibrium is achieved in 30 min). Under these conditions, we obtained sorption isotherms and evaluated the sorption capacity of the studied MIPs with respect to phenols. The sorption isotherms were processed using the Langmuir and Freundlich sorption equations. The highest correlation coefficients (r^2 of 0.982-0.998) were determined when they were presented in the Langmuir coordinates. The ultimate sorption of the studied phenols ranged from 108.7 to 250.0 mg/g.

In this study, we also evaluated the selectivity of previously obtained magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone with imprints of a particular phenol to other compounds of the phenol type. The selectivity coefficients of the polymer with molecular imprints of 2-chlorophenol (MIP-2CP) with respect to the other phenols are rather low and vary in the range of 0.7-1.1. MIP-4NP is characterised by very high selectivity values with respect to all phenols ($k=11-30$), the maximum k coefficient was determined with respect to 2-NP. It was found that the selectivity coefficients and ultimate sorption depended on the hydrophobicity, which was estimated by Hansch-Leo coefficients ($\lg P$), acid dissociation constants (pK_a), and the presence of different substituents in the aromatic core of the phenolic compounds.

Keywords: sorption, phenols, chlorophenols, nitrophenols, molecularly imprinted polymer.

For citation: Gubin A.S., Kushnir A.A., Sukhanov P.T. Sorption concentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone (part 2). *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022. 22(3): 274-283. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9334>

Введение

Важными фенольными загрязнителями вод являются хлорфенолы (ХФ) [1] и алкилфенолы (АФ) [2]. ХФ – стойкие токсичные вещества, которые вызывают гистопатологические изменения и мутации у водных организмов, а некоторые из них являются вероятными канцерогенами для человека, например, пентахлорфенол [3]. АФ [4-октилфенол (4-ОФ), бисфенол-А (БФА), нонилфенол (НЛФ) и их изомеры] – эндокринразрушающие соединения с широкими последствиями для здоровья и функционирования целого ряда водных организмов и человека [4].

Нормативные требования (определение аналитов на уровне $\text{мкг}/\text{дм}^3$) к мониторингу фенолов (ФЛ), обусловили необходимость разработки многочисленных методов концентрирования ФЛ из водных сред. Одним из таких простейших методов концентрирования является жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ), которая применяется в США (метод 625 EPA), но он достаточно трудоемкий и требует больших объемов проб и растворителя [5]. Благодаря широкому ассортименту доступных сорбентов и сниженного расхода растворителя твердофазная экстракция (ТФЭ) более перспективный

способ концентрирования по сравнению с ЖЖЭ [6, 7]. Однако, и сорбция ограничивается использованием токсичных растворителей, дорогостоящих картриджей и многочисленных этапов пробоподготовки, которые могут занимать много времени, например, фильтрация образца, необходимая для предотвращения засорения картриджа, загрузка образца, элюирование анализируемого вещества [7]. Кроме того, низкая селективность сорбента к сорбатам приводит к совместному извлечению нежелательных соединений, что может повлиять в дальнейшем на определение целевого компонента [8].

Для повышения селективности определения и извлечения аналитов активно применяются молекулярно импринтированные полимеры (МИП). Селективное распознавание молекул достигается за счет использования в качестве каркаса для функциональных мономеров (ФМ) молекул-темплатов, которые затем преобразуются в сополимерную матрицу при добавлении сшивающего агента (СА) [9]. МИП были использованы для ТФЭ фенолов [10-12]. Для увеличения селективности определения аналитов синтезированы магнитные МИП. Например, они использовались для извлечения АФ [2], 4-нитрофенола (4-НФ) из морской воды [13] и БФА из пищевых продуктов [14]. МИП наносили на подложки различных форм и размеров (покрытия на изготовленной авторами [15] стеклянной мешалке для определения ХФ в морской воде). Для синтеза МИП применялись различные ФМ, СШ [16] и модификаторы [17, 18].

Новые МИП требуют тщательного выбора ФМ для обеспечения хорошего взаимодействия с шаблоном, СА – для структурной стабильности и порогенного растворителя – для растворения компонентов предварительной полимеризации, поддержки соответствующего разделения фаз для высокой площади поверхности и удовлетворительной селективности [19].

Цель настоящего исследования: 1) провести оценку селективности, полученных в работе [20] МИП с отпечатками конкретного фенола к другим соединениям фенольного ряда; 2) оценить сорбционную способность синтезированных сорбентов.

Экспериментальная часть

Приборы, реактивы и материалы. Для синтеза полимерных сорбентов применялись приборы, материалы и реактивы, аналогичные работе [20]. Предварительно [20] получены магнитные сорбенты с МИП, где в качестве ФМ применен N-винилпирролидон (НВП), СА – этиленгликольдиметакрилат, а в качестве молекул-темплатов – 2-хлорфенол (2-ХФ), 4-хлорфенол (4-ХФ), 2-нитрофенол (2-НФ), 4-НФ, БФА, *n*-трет-бутилфенол (ПТБФ), трет-нонилфенол (ТНЛФ), 4-ОФ и его изомеры. Синтез неимпринтированных (НИП) и МИП проводили по методике [21]. 2-НФ, 4-НФ, 2-ХФ, 4-ХФ, БФА, 4-ОФ, НЛФ, *n*-ПТБФ, ТНЛФ содержали не менее 98-99% основного вещества производства Merck (Darmstadt, Germany). В работе использовали деионизированную воду (CAS 7732-18-5, ELCCOM, РФ), растворы ФЛ подкисляли хлористоводородной кислотой (ГОСТ 14261-77, Камская химическая компания, РФ).

Изучение селективности сорбентов на основе МИП и НИП в статических условиях по отношению к каждому из фенолов и сорбции в статических условиях. 0.05 г сорбента помещали в сосуд, добавляли 10 см³ растворов, исследуемых ФЛ с исходной концентрацией (c_0) 10 мкг/см³ и 1-800 мг/дм³ (изучение сорбции в статических условиях) при pH 3. Сорбент перемешивали 30 мин с применением верхнеприводной мешалки. Общая схема сорбционного концентрирования и последующего определения ФЛ представлена в работе [20]. По полученным экспериментальным данным рассчитывали ко-

эффиценты селективности (k), величины импринтинг-фактора (IF) [22] и количественные характеристики сорбции: степени извлечения (R , %), сорбцию (Q_e , мг/г) [23].

Обсуждение результатов

Изучение сорбции фенолов в статических условиях. Предварительно на основе НВП и этиленгликольдиметакрилата синтезированы 9 МИП с отпечатками ФЛ и полимера без молекулярных отпечатков (НИП). Наибольшие значения IF для МИП-4НФ ($IF=3.8$) и МИП-БФА ($IF=7.1$), наименьшие – для полимеров с отпечатками ХФ ($IF=1.1$). Эффективность сорбции при применении МИП существенно возрастает по сравнению с НИП. Установлены оптимальные условия извлечения: масса сорбента – 10 мг, объем раствора – 10 см³, время достижения сорбционного равновесия – 30 мин, при которых степени извлечения фенолов составляют 69-96%, для 2-НФ не более 45% [22]. В указанных условиях получены изотермы сорбции и проведена оценка сорбционной способности изучаемых МИП по отношению к ФЛ. Выбранные для исследования ФЛ различаются

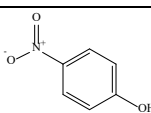
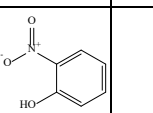
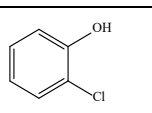
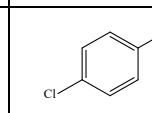
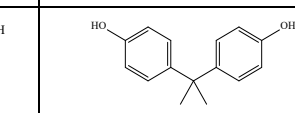
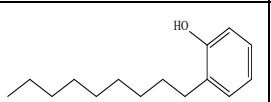
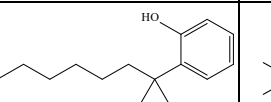
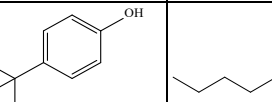
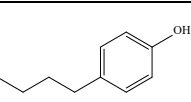
гидрофобностью, которая оценивается коэффициентами Ганча-Лео (lgP), значениями констант кислотной диссоциации (pK_a) и наличием различных заместителей в ароматическом ядре (табл. 1).

Изотермы сорбции (рис. 1) ФЛ принадлежат по классификации ИЮПАК к изотермам первого типа, локализованной обратимой адсорбции на активных энергетически однородных центрах [23]. Поверхность сорбентов насыщается молекулами ФЛ при достаточно низких равновесных концентрациях, что характеризует высокое сродство сорбатов к исследуемому полимерам.

Изотермы Ленгмюра сорбции описывают многослойную адсорбцию на поверхности, а изотермы Фрейндлиха применяются для описания сорбции на гетерогенных поверхностях [23]. Изотермы сорбции обрабатывали с помощью уравнений сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха [24]. Расчетные параметры для каждой из моделей и соответствующие им коэффициенты аппроксимации представлены в табл. 2. Наибольшие коэффициенты корреляции (r^2 0.982-0.998) установлены при

Таблица 1. Коэффициенты Ганча-Лео (lgP) и значения констант кислотной диссоциации (pK_a) (приведены по данным <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>) и структурные формулы (СФ) изучаемых фенолов.

Table 1. Hansch-Leo coefficients (lgP) and acid dissociation constants (pK_a), (based on the data from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>), and structural formulae of the studied phenols.

Сорбаты	2-НФ	4-НФ	2-ХФ	4-ХФ	БФА
pK_a	7.23	7.15	8.52	9.45	9.6
lgP	1.79	1.91	2.15	2.39	3.3
СФ					
Сорбаты	НЛФ		ТНЛФ	ПТБФ	4-ОФ
pK_a	10.31		10.31	9.6	10.15
lgP	5.76		5.76	3.3	5.3
СФ					

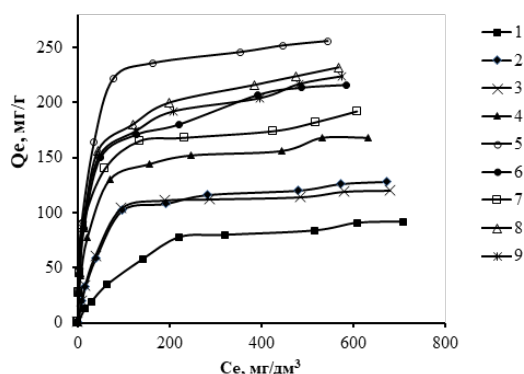


Рис. 1. Изотермы сорбции 2-НФ (1), 4-ХФ (2), 2-ХФ (3), 4-НФ (4), БФА (5), 4-ОФ (6), ПТБФ (7), ТНЛФ (8), НЛФ (9) магнитными МИП на основе N-винилпирролидона.

Fig. 1. Sorption isotherms of 2-NP (1), 4-CP (2), 2-CP (3), 4-NP (4), BPA (5), 4-OP (6), PTBP (7), TNLP (8), and NLP (9) by *N*-vinylpyrrolidone-based magnetic MIPs.

Таблица 2. Параметры изотерм сорбции хлорфенолов (ХФ), нитрофенолов (НФ), нонилфенолов (НЛФ), бутилфенолов (БФА) и 4-октилфенола (4-ОФ) магнитными МИП на основе N-винилпирролидона с отпечатком соответствующего сорбата.

Table 2. Parameters of the isotherms of sorption of chlorophenols (CP), nitrophenols (NP), nonylphenols (NLP), butylphenols (BPA), and 4-octylphenols (4-OP) by *N*-vinylpyrrolidone-based magnetic MIPs with an imprint of the respective sorbate.

Сорбат	Параметры, рассчитанные по уравнениям					
	Ленгмюра			Фрейнлиха		
	Q_{\max} (мг/г)	K_L	$*r^2$	n	K_F	$*r^2$
2-ХФ	126.5	0.0237	0.998	0.6324	3.326	0.895
4-ХФ	136.9	0.0181	0.998	0.6543	3.002	0.910
2-НФ	108.7	0.0045	0.998	0.7289	1.179	0.953
4-НФ	172.4	0.0398	0.998	0.5403	8.298	0.885
БФА	250.0	0.0701	0.997	0.5306	15.417	0.887
ПТБФ	188.6	0.0528	0.996	0.5148	11.247	0.863
НЛФ	227.3	0.0413	0.994	0.5433	11.376	0.883
ТНЛФ	232.6	0.0424	0.982	0.5556	11.018	0.893
4-ОФ	217.4	0.0353	0.995	0.5614	9.546	0.888

Примечание: * рассчитаны при доверительной вероятности 0.95

представлении изотерм сорбции в координатах уравнения Ленгмюра, они применимы для расчета предельной сорбции (Q_{\max}). Предельная сорбция изученных ФЛ варьируется в интервале от 108.7-250.0 мг/г.

Адсорбционная способность зависит от нескольких факторов. Теоретически водородные связи и ионная ассоциация оказывают большое влияние на экстракцию. Гидрофобные взаимодействия, вероятно, являются еще одним важным фактором. Сорбированные вещества со-

держат различные заместители в ароматическом ядре (хлор-, нитро-, алкильные группы и тд.), снижающие растворимость в воде и повышающие гидрофобность соединений по сравнению с фенолом [25]. Поэтому величины предельной сорбции, в основном, возрастают по мере увеличения $\lg P$ и pK_a (табл. 1). В связи с тем, что МИП характеризуется дополнительными импринтированными полостями, предельная сорбция ФЛ на нем примерно на 20% выше, по сравнению с НИП (рис. 2).

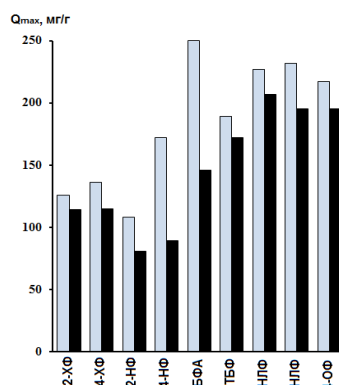


Рис. 2. Сравнение предельной сорбции фенолов МИП (светлый цвет) и НИП (темный цвет) на основе N-винилпирролидона
 Fig. 2. Comparison of the ultimate sorption of phenols by the MIPs (light colour) and NIPs (dark colour) based on N-vinylpyrrolidone.

Оценку селективности сорбентов на основе МИП и НИП к каждому из девяти ФЛ проводили по коэффициентам селективности (табл. 3-4). Для этого осуществляли сорбцию на МИП того фенола, к которому селективен полученный полимер (содержит опечаток этого фенола), а затем проводили сорбцию других ФЛ на этом же МИП. Особое внимание уделяли парам близких по свойствам соединений, которые являются либо изомерами, либо членами одного гомологического ряда. Таких выделено три пары: 2-ХФ и 4-ХФ, 2-НФ и 4-НФ, БФА и ПТБФ, а также одна группа, включающая три соединения – НЛФ, ТНЛФ и 4-ОФ. В табл. 3 представлены показатели селективности каждого полученного МИП к девяти исследуемым ФЛ. На основании данных, представленных в работе [20], получены коэффициенты селективности (табл. 4) для НИП (в скобках указано по отношению, к какому фенолу рассчитывался коэффициент k).

Коэффициенты селективности полимера с молекулярными опечатками 2-ХФ (МИП-2ХФ) по отношению к остальным фенолам невелики и изменяются в пределах 0.7-1.1. Фактически селективность определяется гидрофобностью или гидрофильностью других ФЛ. Высокая селективность по отношению к 2-НФ как для НИП, так и для МИП-2ХФ скорее определяется возможностью образования

внутримолекулярной водородной связи в молекуле 2-НФ, что приводит к существенному снижению степени извлечения. Аналогичные закономерности можно установить для МИП-4ХФ. МИП-4ХФ не селективен по отношению к 2-ХФ, как и МИП-2ХФ к 4-ХФ. Полученные значения k во многих случаях мало отличаются от сорбции на НИП. Коэффициенты селективности на МИП-2ХФ и МИП-4ХФ хотя и возрастают в 1.1-2 раза по сравнению с НИП, но остаются в большинстве случаев ниже 1.0. МИП-2ХФ и МИП-ХФ характеризуются также низкими значениями k не превышающих 1.1. Отсутствие в молекулах 2-ХФ и 4-ХФ второй группы, способной формировать водородные связи, приводит к образованию шаблона, характеризующегося низкой селективностью по отношению к другим ФЛ.

МИП-2НФ проявляет селективность к 4-НФ, однако существенно более низкую, чем МИП-4НФ к 2-НФ. Образование внутримолекулярной водородной связи в 2-НФ существенно снижает селективность полученного МИП-2НФ по отношению к 2-НФ. По сравнению с НИП селективность МИП возрастает почти на порядок, при этом $k=1.9-2.9$. Несколько выше селективность по отношению 4-НФ ($k=4.5$). МИП-4НФ характеризуется

Таблица 3. Показатели селективности магнитных МИП на основе N-винилпирролидона по отношению к фенолам

Table 3. Selectivity of the N-vinylpyrrolidone based magnetic MIPs for phenols.

Наименование МИП	Коэффициент селективности, k								
	2-ХФ	4-ХФ	2-НФ	4-НФ	БФА	ПТБФ	НЛФ	ТНЛФ	4-ОФ
МИП-2ХФ	-	1.2	8	1.0	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9
МИП-4ХФ	1.1	-	9	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9
МИП-2НФ	1.9	1.9	-	4.5	2.8	2.8	2.8	2.9	2.5
МИП-4НФ	20	17	30	-	11	21	18	20	16
МИП-БФА	21	22	95	12	-	21	18	21	18
МИП-ПТБФ	4.3	3.9	43	2.1	3.2	-	2.3	2.9	3.1
МИП-НЛФ	2.5	2.2	45	1.5	1.3	2.0	-	2.0	1.2
МИП-ТНЛФ	2.8	2.5	43	1.8	7.0	2.1	2.1	-	1.8
МИП-4ОФ	1.9	2.0	35	1.7	3.1	1.8	1.5	2.5	-

Таблица 4. Показатели селективности НИП основе N-винилпирролидона по отношению к фенолам

Table 4. Selectivity of the N-vinylpyrrolidone based NIPs for phenols

Наименование НИП	Коэффициент селективности, k								
	2-ХФ	4-ХФ	2-НФ	4-НФ	БФА	ПТБФ	НЛФ	ТНЛФ	4-ОФ
НИП (2-ХФ)	-	1.2	6.3	1.0	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5
НИП (4-ХФ)	0.9	-	5.4	0.9	0.6	0.3	0.3	0.3	0.4
НИП (2-НФ)	0.2	0.2	-	0.2	0.1	0.06	0.06	0.06	0.08
НИП (4-НФ)	1.0	1.2	6.3	-	0.6	0.4	0.4	0.4	0.5
НИП (БФА)	1.6	1.8	9.9	1.6	-	0.6	0.6	0.6	0.7
НИП (ПТБФ)	2.5	2.8	15	2.5	1.7	-	1.0	1.0	0.9
НИП (НЛФ)	2.5	2.8	15	2.5	1.7	1.0	-	1.0	0.9
НИП (ТНЛФ)	2.5	2.8	15	2.5	1.7	1.0	1.0	-	0.9
НИП (4-ОФ)	2.1	2.5	13	2.1	1.4	0.9	0.9	0.9	-

очень высокими показателями селективности в отношении всех фенолов ($k=11-30$), причем максимальный коэффициент k установлен по отношению к 2-НФ. Наличие ОН- и NO₂-групп в молекулах ФЛ позволяет образовывать водородные связи с образованием после вымывания темплата полости, подходящей с высокой степенью вероятности только для сорбции 4-НФ. Аналогичные закономерности установлены для БФА, содержащего две ОН-группы (табл. 3). Высокие показатели селективности имеет также МИП-БФА, по сравнению с неимпринтированным аналогом k увеличиваются от 5 до 33 раз. Высокая селективность отмечается к ПТБФ ($k=16$).

МИП с отпечатками гидрофобных ФЛ (МИП-ПТБФ, МИП-НЛФ, МИП-ТНЛФ и

МИП-4ОФ), несмотря на наличие в молекуле только одной ОН-группы (рис. 1), проявляют селективность ко всем ФЛ. Величины k составляют 1.4-3.1. Однако, по сравнению с НИП наблюдается лишь небольшой рост в 2-2.5 раза. Коэффициенты k ПТБФ, НЛФ, ТНЛФ и 4-ОФ по отношению к 2-ХФ и 4-ХФ на соответствующих сорбентах не отличается от селективности на НИП. Для относительно небольших молекул ХФ, вероятно, затруднений в проникновении их в полость МИП не возникает, для остальных ФЛ частично возникают стерические затруднения.

Заключение

В работе оценена селективность предварительно полученных магнитных МИП



на основе НВП с опечатками конкретного фенола к другим соединениям фенольного ряда. Коэффициенты селективности полимера с молекулярными опечатками 2-ХФ (МИП-2ХФ) по отношению к остальным фенолам невелики и изменяются в пределах 0.7-1.1. МИП-4НФ характеризуется очень высокими показателями селективности в отношении всех фенолов ($k=11-30$), причем максимальный коэффициент k установлен по отношению к 2-НФ.

Помимо этого, изучена сорбция ФЛ в статических условиях МИП. Предельная сорбция изученных ФЛ варьируется в пределах от 108.7-250.0 мг/г и аппроксимируется моделью Ленгмюра.

Установлено, что коэффициенты селективности и предельная сорбция зависят от гидрофобности, которая оценивается коэффициентами Ганча-Леона (IgP), значений констант кислотной диссоциации (pK_a) и наличием различных заместителей в ароматическом ядре.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Fattahi N., Samadi S., Assadi Y., Hosseini M.R.M. Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction-ultra preconcentration of chlorophenols in aqueous samples, *J. Chromatogr. A*, 2007; 1169: 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.09.002>
2. Xie X., Ma X., Guo L., Fan Y., Zeng G., Zhang M., Li J. Novel magnetic multitemplates molecularly imprinted polymer for selective and rapid removal and detection of alkylphenols in water. *Chem. Eng. J.* 2019; 357: 56-65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.080>
3. Igbinosa E.O., Odjadjare E.E., Chigor V.N., Igbinosa I.H., Emoghene A.O., Ekhaise F.O., Igiehon N.O., Idemudia O.G. Toxicological profile of chlorophenols and their derivatives in the environment: the public health perspective. *Sci. World J.* 2013; 2013: 1-11. <https://doi.org/10.1155/2013/460215>
4. Thomas K.V., Balaam J., Hurst M.R., Thain J.E. Identification of in vitro estrogen and androgen receptor agonists in north sea offshore produced water discharges. *Environ. Toxicol. Chem.* 2004; 23: 1156. <https://doi.org/10.1897/03-239>
5. Mahugo Santana C., Sosa Ferrera Z., Esther Torres Padron M., Juan Santana J. Rodríguez. Methodologies for the extraction

of phenolic compounds from environmental samples: new approaches. *Molecules*. 2009; 14: 298-320. <https://doi.org/10.3390/molecules14010298>

6. Bagheri H., Mohammadi A., Salemi A. On-line trace enrichment of phenolic compounds from water using a pyrrole-based polymer as the solid-phase extraction sorbent coupled with high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 2004; 513: 445-449. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.020>

7. Prieto A., Araujo L., Navalon A., Vilchez J. Comparison of solid-phase extraction and solid-phase microextraction using octadecylsilane phase for the determination of pesticides in water samples. *Curr. Anal. Chem.* 2010; 5: 219-224. <https://doi.org/10.2174/157341109788680309>

8. Turiel E., Martín-Esteban A. Molecularly imprinted polymers-based microextraction techniques. *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)*. 2019; 118: 574-586. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.016>

9. Andersson L., Sellergren B., Mosbach K. Imprinting of amino acid derivatives in macroporous polymers. *Tetrahedron Lett.* 1984; 25: 5211-5214. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)81566-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)81566-5)

10. Surikumaran H., Mohamad S., Muhamad Sarih N., Muggundha Raoov R., β -Cyclodextrin based molecular imprinted



- solid phase extraction for class selective extraction of priority phenols in water samples. *Separ. Sci. Technol.* 2015; 6395: 2342-2351. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1043016>
11. El-Sheikh A.H., Al-Quse R.W., El-Barghouthi M.I., Al-Masri F.S. 2-chlorophenol with 4-amino-anti-pyrine: a novel method for improving the selectivity of molecularly imprinted solid phase extraction of 2-chlorophenol from water. *Talanta.* 2010; 83: 667-673. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.022>
12. Caro E., Marc'e R.M., Cormack P.G., Sherrington D.C., Borrull F. On-line solidphase extraction with molecularly imprinted polymers to selectively extract substituted 4-chlorophenols and 4-nitrophenol from water. *J. Chromatogr. A.* 2003; 995: 233-238. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(03\)00543-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(03)00543-0)
13. Feng Q.-Z., Zhao L.-X., Yan W., Lin J.-M., Zheng Z.-X. Molecularly imprinted solidphase extraction combined with high performance liquid chromatography for analysis of phenolic compounds from environmental water samples. *J. Hazard. Mater.* 2009; 167: 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.115>
14. Bhogal S., Mohiuddin I., Kaur K., Lee J., Brown R.J.C., Malik A.K., Kim K.-H. Dual-template magnetic molecularly imprinted polymer-based sorbent for simultaneous and selective detection of phenolic endocrine disrupting compounds in foodstuffs. *Environmental Pollution.* 2021; 275: 116613. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116613>
15. Hashemi S.H., Najari F. Response surface methodology of pre-concentration of chlorophenols from seawater samples by molecularly imprinted stir bar sorptive extraction combined with HPLC: box-behnken design. *J. Chromatogr. Sci.* 2019; 57: 279-289. <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmy107>
16. Gryshchenko A.O., Bottaro C.S. Development of molecularly imprinted polymer in porous film format for binding of phenol and alkylphenols from water. *Int. J. Mol. Sci.* 2014; 15: 1338-1357. <https://doi.org/10.3390/ijms15011338>
17. Wu X.Q., Wang X.Y., Lu W.H., Wang X.R., Li J.H., You H.Y., Xiong H., Chen L.X. Water-compatible temperature and magnetic dual-responsive molecularly imprinted polymers for recognition and extraction of bisphenol A. *J Chromatogr A.* 2016; 1435: 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.040>
18. Li F., Cai C.C., Cheng J., Zhou H.B., Ding K.R., Zhang L.Z., Extraction of endocrine disrupting phenols with iron-ferric oxide core-shell nanowires on graphene oxide nanosheets, followed by their determination by HPLC. *Microchim Acta.* 2015; 182: 2503-2511. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1619-0>
19. Huang Y., Xu Y., He Q., Du B., Cao Y. Preparation and characteristics of a dummy molecularly imprinted polymer for phenol. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013; 128: 3256-3262. <https://doi.org/10.1002/app.38391>
20. Gubin A.S, Kushnir A.A., Sukhanov P.T. Sorption preconcentration of phenols from aqueous media by magnetic molecularly imprinted polymers based on N-vinylpyrrolidone. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy.* 2021; 21(3): 326-335. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3466>
21. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Sannikova N.Y., Proskuryakova E.D., Frolova Y.S. Use of molecularly imprinted polymer for the preconcentration of 4-nitrophenol from aqueous media. *J Anal Chem.* 2019; 74(1): S11-S17. <https://doi.org/10.1134/s1061934819070116>
22. Churilina E.V., Sukhanov P.T., Ermak S.S., Korenman Ya.I., Shatalov G.V. New N-vinylamide-based polymers for the preconcentration of nitrophenols from aqueous media. *J. Analyt. Chem.* 2012; 67(9): 767-771. <https://doi.org/10.1134/S1061934812050048>
23. Khayyun T.S., Mseer A.H., Comparison of the experimental results with the Langmuir and Freundlich models for copper removal on limestone adsorbent. *Appl Water*



Sci. 2019; 9: 170.
<https://doi.org/10.1007/s13201-019-1061-2>
24. Sviridova E.S., Voronyuk I.V., Eliseeva T.V., Selemenev V.F., Mukhin V.M. Comparison of the sorption of 4-hydroxybenzaldehyde by activated carbon of different grades under static conditions. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2022; 22(1): 50-57. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2022.22/9020>

25. Gubin A.S, Sukhanov P.T, Kushnir A.A., Shikhaliev K.S., Potapov M.M, Kovaleva E.N. 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. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2022; 17: 100652. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100652>

Информация об авторах / Information about the authors

А.С. Губин – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж;

А.А. Кушнир – к.х.н., доцент кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж;

П.Т. Суханов – д.х.н., профессор кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж.

A.S. Gubin – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, Voronezh state university of engineering technologies, Voronezh. e-mail: goubinne@mail.ru

A.A. Kushnir – Ph.D., Associate Professor, Department of Compound Technology, Polymer Converters and Technosphere Safety, Voronezh state university of engineering technologies, Voronezh. e-mail: kushnir_aleksei@mail.ru

P.T. Sukhanov – professor, doctor of science (chemistry), Department of Physical and Analytical Chemistry, Voronezh state university of engineering technologies, Voronezh. e-mail: pavel.sukhanov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 30.03.2022; одобрена после рецензирования 23.05.2022; принята к публикации 17.06.2022.

The article was submitted 30.03.2022; approved after reviewing 23.05.2022; accepted for publication 17.06.2022.