

УДК 543.38.05:543.544

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ
РАЗЛИЧНОГО ТИПА В ЭКОМОНИТОРИНГЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ****¹Байбурдов Т.А., ²Гончаров В.М., ¹Ступенькова Л.Л., ¹Шахова Г.В., ²Юрасов Н.А.**¹ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»,
Саратов, e-mail: bta@acrypol.ru;²Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,
Саратов, e-mail: nik-yurasov@yandex.ru

Проведены исследования эффективности применения полимерных сорбентов различного типа в процессах сорбции и десорбции проб водных растворов органических веществ. Показана перспективность применения полимерных сорбентов в качестве сорбентов проб водных объектов окружающей среды в процессах химико-аналитического контроля экологических загрязнителей природного и антропогенного происхождения. Сорбция проб водных растворов аналитов исследуемыми сорбентами происходит с высокой скоростью и при отрицательных температурах окружающей среды. В зависимости от типа экстрагента происходит экстракция аналита либо его водной пробы из полимерных сорбентов. В результате проведенных исследований установлены оптимальные условия десорбции аналитов из полимерных сорбентов. Получена высокая (более 90%) степень экстракции аналита через 27 суток хранения полимерных сорбентов с пробами его водных растворов.

Ключевые слова: полимерный сорбент, водная проба, сорбционные свойства, органические вещества, коэффициент экстракции, масс-спектрометрия

**PROSPECTS FOR APPLICATION OF POLYMERIC SORBENTS OF DIFFERENT
TYPES IN THE ENVIRONMENTAL MONITORING OF WATER OBJECTS****¹Bayburdov T.A., ²Goncharov V.M., ¹Stupenkova L.L., ¹Shakhova G.V., ²Yurasov N.A.**¹LLC «Saratov chemical plant acrylic polymers «AKRIPOL», Saratov, e-mail: bta@acrypol.ru;²Saratov State University named after N.G. Chernyshevskogo, Saratov, e-mail: nik-yurasov@yandex.ru

A study of efficiency of application of absorbent polymer different type in the processes of sorption and desorption of samples of aqueous solutions of organic substances. The prospects of application of polymer absorbents a sorbent sample of water objects of the environment in the process of chemical and analytical monitoring of environmental pollutants of natural and anthropogenic origin. It is shown, that sorption water solutions of the analytes investigated sorbents takes place at high speed and at low temperatures of environmental. Depending on the type of extragent are extracted analyte or polymeric absorbents. As a result of the checked researches optimum conditions of desorption of analytes from polymeric absorbents are established. High (more than 90%) extent of extraction of analyte in 27 days of storage of polymeric absorbents with tests of his water solutions is received.

Keywords: anionic polymeric absorbent, water sample, sorption conditions, organic compounds, coefficient of extraction, mass spectrometry

Контроль состояния объектов окружающей среды (ООС) и соблюдения требований нормативных документов экологического законодательства по рациональному использованию природных ресурсов являются основными задачами экологического мониторинга. Химико-аналитический контроль экологических загрязнителей природного и антропогенного происхождения водных объектов в следовых количествах требует применения систематического анализа, в основу которого положены структурно-логические схемы отбора репрезентативной пробы, доставки ее в лабораторию, пробоподготовки и собственно инструментальных методов (методик) измерений и интерпретации результатов. Внедрение в аналитическую практику новейших высокочувствительных систем, таких как высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография с масс-спектрометрическим

детектированием, позволяет использовать сорбционные полимерные композиции для отбора и подготовки жидких проб к анализу [3–6, 8]. Это приводит к уменьшению объема отбираемых проб без потери в чувствительности и специфичности обнаружения. Предлагаемые полимерные сорбенты способны удерживать широкий спектр полярных и неполярных молекул органических веществ. Основная трудность заключается в том, что невозможно создать сорбенты, которые из водной пробы с одинаковой скоростью и эффективностью сорбируют все органические вещества. Перспективным направлением является использование смитых водопоглощающих акриловых сополимеров, содержащих ионогенные функциональные группы. Такие иониты обладают регулируемыми величинами сорбционных свойств, развитой удельной поверхностью, высокой кинетикой сорбции и десорбции,

достаточной вибро- и ударопрочностью, устойчивостью к воздействию перепада температур [1–10].

Объектом исследования являлись модельные водные растворы аналитов: декана, этилбензола, никотинамида с массовой концентрацией 0,001–0,1 %.

В настоящей работе исследовали сорбцию проб водных растворов аналитов полимерными абсорбентами и десорбцию аналитов экстракцией органическими растворителями.

Материалы и методы исследования

В экспериментальных исследованиях использовали образцы порошкообразных анионного, катионного и полифункционального водопоглощающих сополимеров (ВПП), полученных в лабораторных условиях путем радикальной (со)полимеризации акриловых мономеров в присутствии *N,N'*-метилден-бисакриламида [7, 9]. В качестве анионных полимерных абсорбентов использовали сополимеры акриламида, содержащие карбоксильные звенья акриловой кислоты или сульфогруппы 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты. В качестве катионных полимерных абсорбентов использовали сополимеры акриламида, содержащие аминогруппы диметиламиноэтилметакрилата. Также исследовали сорбционные свойства амфифильного привитого сополимера акриламида, содержащего звенья полисахарида и акриловой кислоты, и композиционного полимерного абсорбента, полученного смешением анионного полимерного абсорбента, содержащего карбоксилатные звенья, и катионного полимерного абсорбента с аминогруппами.

Лабораторные образцы ВПП отличались величиной равновесной степени поглощения воды [11], которая изменялась в пределах от 13 до 500 г/г. Массовая доля растворимой части в образцах ВПП составляла менее 2%. Метод определения сорбционной емкости образцов ВПП по отношению к воде основан на измерении массы водной пробы до и после контакта с полимерным абсорбентом [2]. Степень насыщения полимерного абсорбента водной пробой (*W*, %) рассчитывали из соотношения массы пробы водного раствора аналита, сорбированной образцом полимерного абсорбента при эксперименте, к сорбционной емкости образца полимерного абсорбента по отношению к воде [2].

Для приготовления модельных водных растворов аналитов с массовой концентрацией 0,1–0,001 % использовали реактивы квалификации «чда».

Для проведения исследований сорбционных свойств полимерных абсорбентов в виалы вносили навески образцов порошкообразных ВПП и отмеряли с помощью пипетки заданные объемы дистиллированной воды или модельных водных растворов аналитов.

Основываясь на ранее полученных результатах [2], для оптимизации параметров экстракции аналитов из полимерных абсорбентов, в качестве экстрагентов были исследованы изопропиловый спирт (ИПС) и хлороформ (ХФ). При исследовании десорбции в виалы с образцами ВПП, содержащих пробы водных растворов аналитов, отмеряли заданные объемы экстрагентов. Через 10–180 мин отбирали пробы полученных экстрактов и проводили измерения содержания в них аналитов с помощью методов газовой

и высокоэффективной жидкостной хроматографии с хромато-масс-спектрометрическим и спектрофотометрическим детектированием соответственно. Количественное определение аналита проводили методом «внешнего стандарта» путем построения градуировочной зависимости по каждому определяемому веществу [2]. Рассчитывали содержание аналитов в экстракте по градуировочным зависимостям детектируемого сигнала (*S*) от концентрации (*C*) аналитов в водном растворе в диапазоне $(1-30) \cdot 10^{-5}$ г/см³. Степень экстракции (*K_s*, %) каждого из аналитов вычисляли по формуле

$$K_s = C_2 \cdot 100 / C_1,$$

где *C₁* – массовая доля аналита в пробе его модельного водного раствора, %; *C₂* – массовая доля экстрагированного аналита, %. Исследования проводили с использованием газового хромато-масс-спектрометра (ГХ-МС) Finnigan, модель Trace GC-DSQ, высокоэффективного жидкостного хроматографа (ВЭЖХ) «Стайер UV».

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно результатам ранее проведенных исследований [2], сорбционная емкость образцов анионного полимерного абсорбента по отношению к воде практически не зависит от температуры эксперимента и возрастает с увеличением равновесной степени поглощения и массы образца ВПП, используемой в эксперименте. С уменьшением размера полимерных частиц от 1 до 0,3 мм скорость поглощения водной пробы абсорбентом возрастает незначительно. Результаты предварительно проведенных исследований сорбционных свойств образцов ВПП различного типа свидетельствуют о возможности их использования в качестве полимерных абсорбентов для отбора и временного хранения водных проб. Для отбора водной пробы в объеме 1 см³ в течение 1 мин достаточно использовать порошкообразные образцы ВПП, обладающие равновесной степенью поглощения воды менее 70 г/г и имеющие размер полимерных частиц менее 1 мм.

Определение оптимальных условий сорбции аналитов

Предварительно были проведены исследования изменения сорбционных свойств образца катионного ВПП по отношению к различным органическим растворителям. На рис. 1 представлены зависимости изменения степени водопоглощения образца № 3 катионного ВПП по отношению к органическим растворителям в двухкомпонентной системе органический растворитель – вода. На рис. 1 видно, что катионный полимерный абсорбент сорбирует ХФ, АН,

декан, этилбензол и ИПС в пределах от 2 до 4 г на 1 г полимерного абсорбента. Степень поглощения образца катионного ВПП возрастает пропорционально увеличению объемной доли воды в двухкомпонентных системах ХФ – вода или декан – вода. ХФ и декан практически не оказывают влияния на сорбционные свойства ВПП по отношению к воде. В двухкомпонентных системах ИПС–вода и АН–вода степень поглощения ВПП изменяется незначительно в интервале значений объемной доли воды в ИПС–вода (или в АН–вода) от 0,1 до 0,3. Затем с увеличением объемной доли воды степень поглощения ВПП начинает возрастать и достигает максимального значения для системы, содержащей более 70% воды.

№ 1 анионного, содержащего карбоксилатные звенья, и образца № 4 амфифильного привитого ВПП, содержащего карбоксилатные звенья и звенья полисахарида, от объемной доли воды в бинарном растворителе ИПС–вода. В двухкомпонентном растворителе ИПС–вода степень поглощения образцов анионного, катионного и привитого ВПП изменяется незначительно в интервале значений объемной доли воды от 0,1 до 0,5. Степень поглощения образца № 5 композиционного ВПП, содержащего полимерный абсорбент с карбоксилатными звеньями и ВПП с аминогруппами, начинает возрастать с увеличением объемной доли воды более 0,3. Оценка выявленных зависимостей, приведенных на рис. 2,

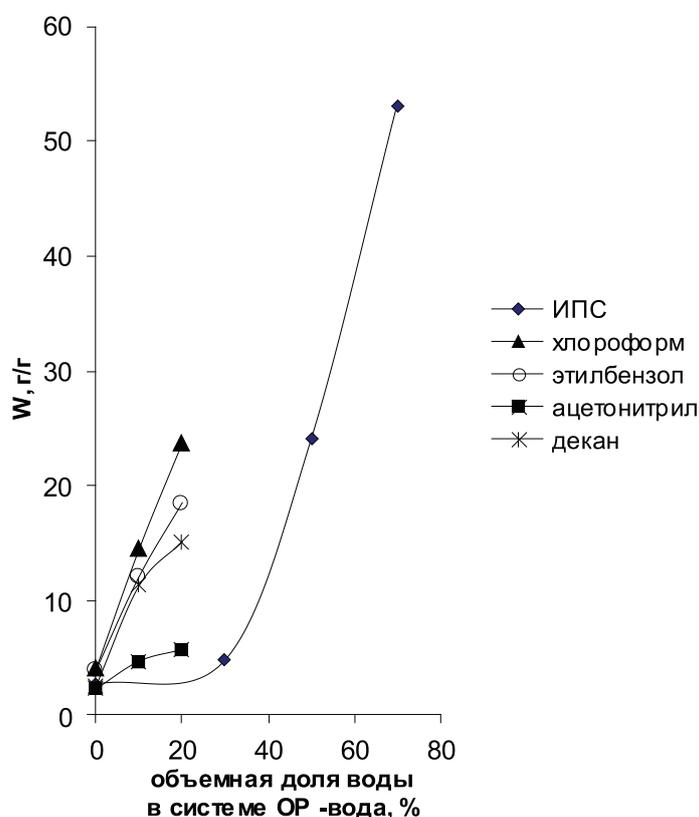


Рис. 1. Изменение степени поглощения (W , г/г) катионного полимерного абсорбента в зависимости от объемной доли воды в системе органический растворитель – вода (ОР – вода). ХФ – хлороформ, АН – ацетонитрил, ИПС – изопропиловый спирт)

На рис. 2, а представлены зависимости изменения степени водопоглощения образцов анионного, катионного и на их основе композиционного ВПП от объемной доли воды в бинарном растворителе ИПС–вода. На рис. 2, б представлены зависимости изменения степени водопоглощения образцов

показывает, что равновесная степень водопоглощения образцов ВПП, содержащих аминогруппы (№ 5 композиционного полимерного абсорбента, № 3 катионного ВПП, а также образца № 4, содержащего звенья полисахарида) в воде выше по сравнению с W в водно-спиртовом растворе.

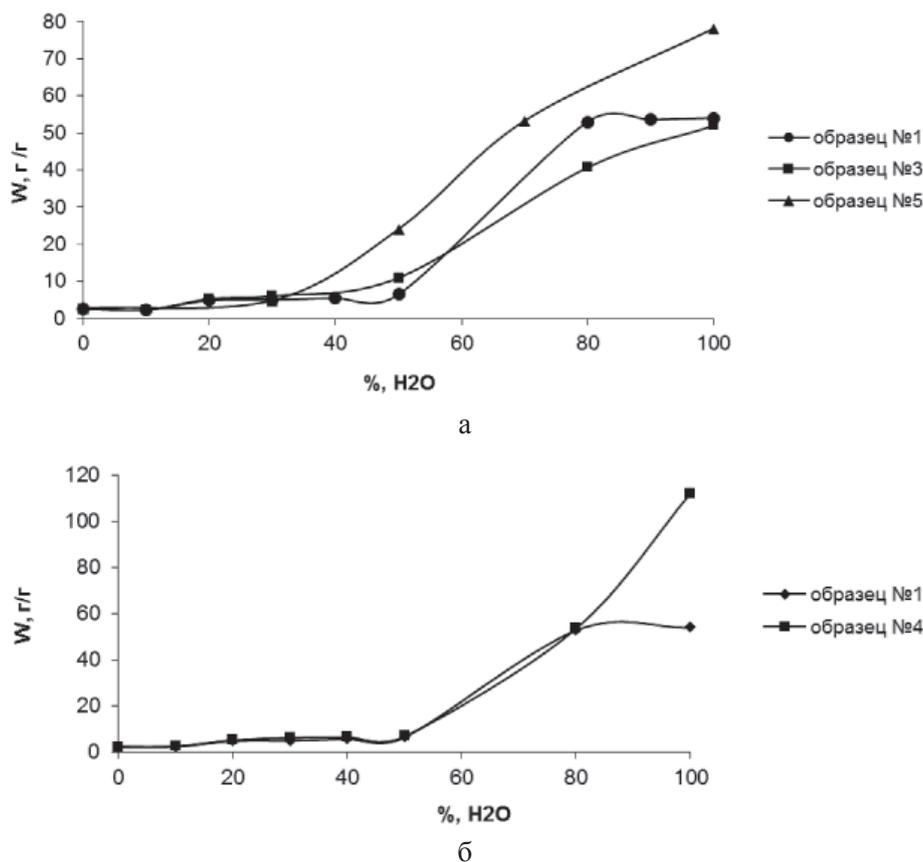


Рис. 2. Изменение степени поглощения (W , г/г) образцов ВПП в зависимости от объемной доли воды в бинарном растворителе ИПС – вода. Образец полимерного абсорбента: № 1 – анионный, содержащий карбоксилатные звенья; № 2 – катионный, содержащий аминогруппы; № 5 – композиционный, содержащий анионный и катионный ВПП; № 4 – амфифильный привитой ВПП, содержащий карбоксилатные звенья и звенья полисахарида

Определение оптимальных условий десорбции аналитов

Систематизация и анализ кинетических характеристик, приведенных на рис. 3, показывает, что с повышением объемного соотношения ИПС/вода увеличивается степень обезвоживания частиц. Так, степень набухания образца № 1 анионного ВПП, содержащего карбоксилатные звенья, при объемном соотношении ИПС/вода, равном 1, в течение 10 мин уменьшается до 14 г/г, а при объемном соотношении ИПС/вода, равном 2, – до 7,5 г/г. Образцы № 4 и 5 поликомплексов набухают в водно-спиртовых растворах. Увеличение степени экстракции водной пробы наблюдается либо при использовании привитого ВПП с большей степенью сшивания (рис. 3, б, образец № 6), либо при проведении экстракции воды ИПС при объемном соотношении ИПС/вода, равном 9 (рис. 3, в). Следовательно, ИПС экстрагирует из полимерных абсорбентов воду, и полная десорбция воды из образцов

ВПП возможна при условии использования экстрагента с объемным соотношением $V_{\text{вода}}/V_{\text{ИПС}} \leq 0,35$. При данном условии наблюдается образование осадка «обезвоженного» ВПП и надосадочной жидкости, содержащей ИПС и воду.

На рис. 4 приведены экспериментально полученные кинетические кривые изменения степени набухания образцов ВПП в присутствии ХФ. Сорбционные свойства образцов ВПП различного типа (анионного (№ 2), содержащего сульфогруппы, и амфифильного привитого ВПП (№ 6), содержащего звенья полисахарида и акриловой кислоты) по отношению к воде в присутствии хлороформа практически не изменяются. При этом наблюдается разделение смеси на два слоя: нижний слой – хлороформа, верхний слой – набухших в воде полимерных частиц ВПП. Кинетические кривые показывают, что в присутствии двухкомпонентного растворителя, содержащего ИПС и ХФ, полимерные абсорбенты сохраняют до 75% сорбированной воды.

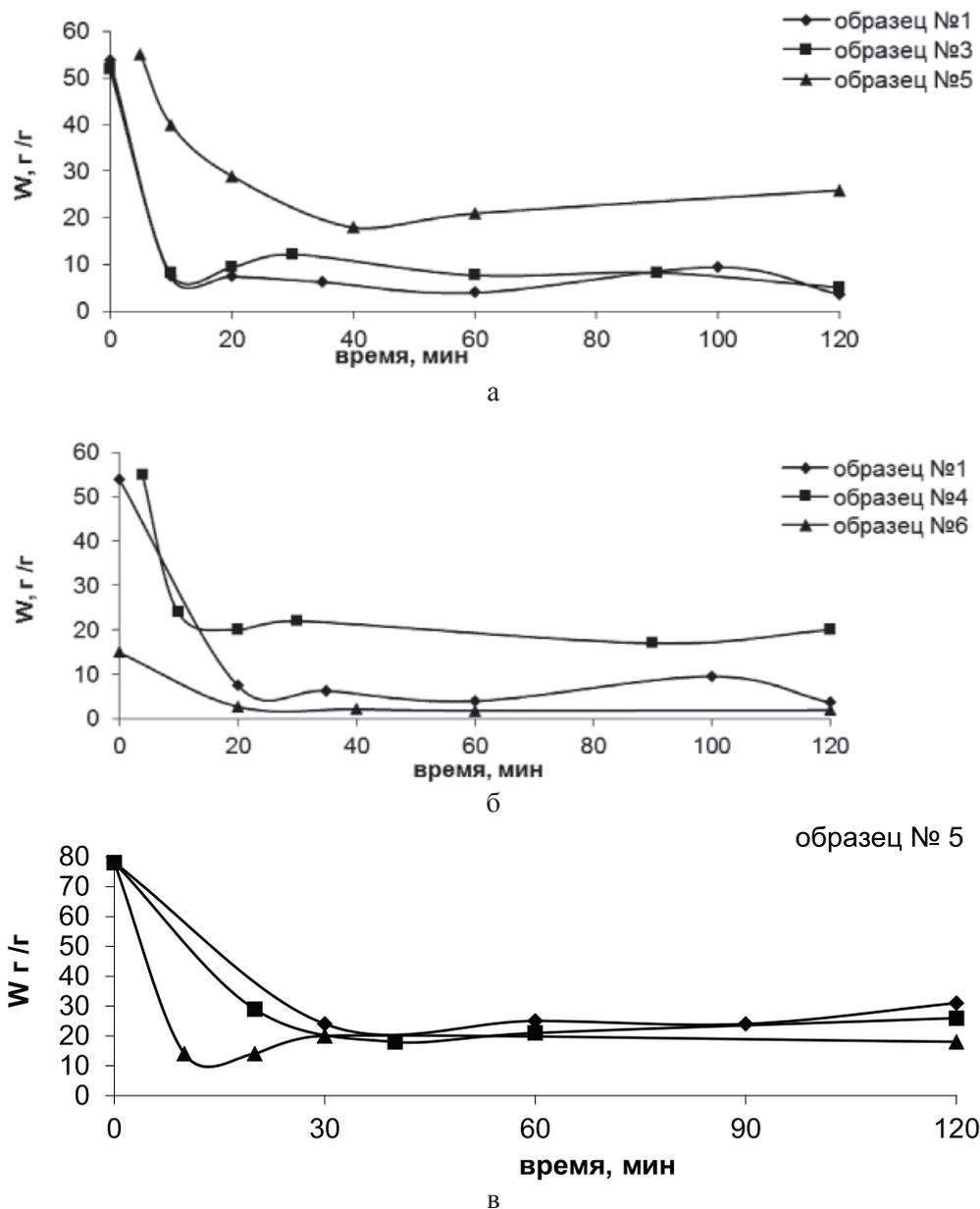


Рис. 3. Кинетические кривые изменения степени набухания (W , г/г) образцов ВПП в присутствии ИПС. $V_{\text{вода}}/V_{\text{инс}} = 1:9$ (в, кривая Δ), $1:2$ (б; в, кривая \square), $1:1$ (а; в, кривая \diamond). Образец № 6 – амфифильный привитой ВПП, содержащий звенья полисахарида и карбоксилатные звенья

Следовательно, для проведения десорбции водных растворов аналитов из полимерных абсорбентов целесообразно применять в качестве экстрагента ИПС, а для десорбции аналитов – ХФ.

Определение оптимальных условий экстракции аналитов

В работе [2] было показано, что ХФ обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к декану. В присутствии ХФ экстракция декана из анионного полимерного

абсорбента с сорбированной пробой его модельного водного раствора происходит с высокой степенью. На рис. 5, а представлены кинетические кривые изменения степени экстракции этилбензола ХФ из образца № 3 катионного ВПП, содержащего пробы модельного водного раствора аналита. В данной серии экспериментов происходит экстракция аналита экстрагентом из водной пробы, сорбированной полимерным абсорбентом. Степень экстракции этилбензола ХФ достигает более 80% в течение 30 минут экстракции.

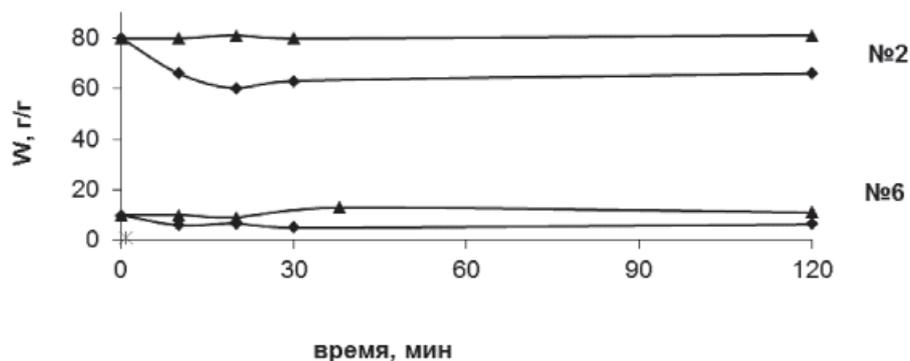


Рис. 4. Кинетические кривые изменения степени набухания (W , г/г) образцов № 2 анионного ВПП и № 6 амфифильного привитого полимерного абсорбента в присутствии ХФ: ОР:вода = 1:2. ОР:ХФ (Δ); ХФ – ИПС (\square)

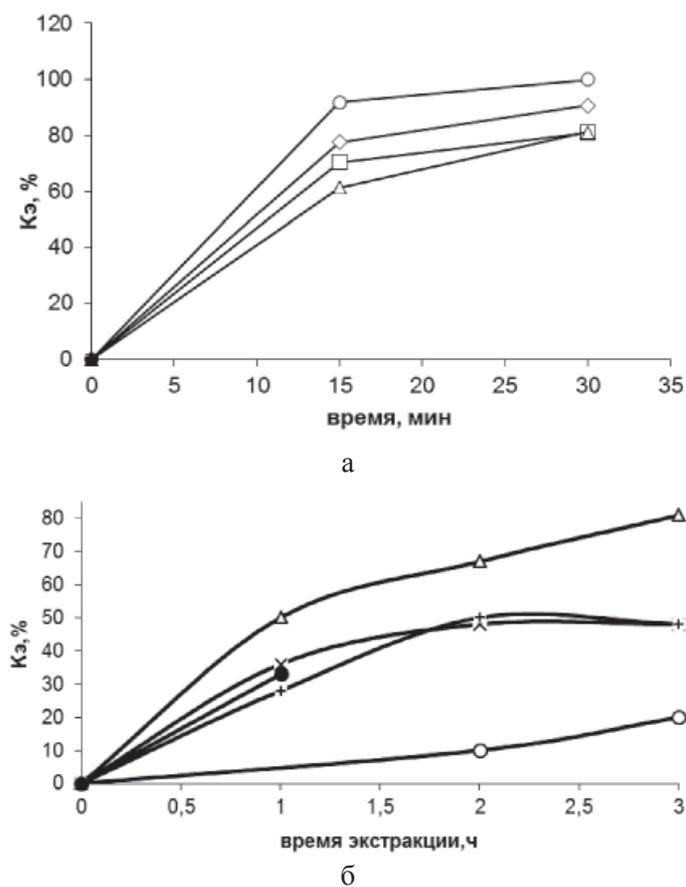


Рис. 5. Кинетические кривые изменения коэффициента экстракции (K_z , %) аналитов ХФ из катионного (а) и ИПС из композиционного (б) ВПП с пробами:
 а – водных растворов ЭБ с массовой концентрацией (%): 0,0013 (\circ), 0,0024 (\square), 0,0040 (Δ), 0,0060 (\diamond); объемное соотношение ХФ:водная проба – 2:1; степень насыщения полимерного абсорбента водной пробой – 100%;
 б – модельного водного раствора декана с массовой концентрацией 0,01 %; объемное соотношение ИПС: водная проба: 1:1(\bullet), 1,5:1(+), 2:1 (Δ), 3:1(\times), 9:1(\circ); степень насыщения полимерного абсорбента в экспериментах – 100%

На рис. 5, б представлены кинетические кривые изменения степени экстракции декана ИПС при различных объемных соотношениях экстрагента к пробе его во-

дного раствора, сорбированной композиционным ВПП. Аналогично данным, приведенным в работе [2], анализ полученных кинетических характеристик показывает,

Изменения степени экстракции (K_3) никотинамида ИПС в зависимости от концентрации водного раствора аналита, сорбированного различными полимерными абсорбентами. Время хранения сорбента с пробой водного раствора НА – 27 суток

Образец полимерного абсорбента	Объем пробы водного раствора аналита в сорбенте, мл	Общее количество НА, г·10 ⁻⁶	K_3 , %
№ 1 анионный	1,5	250	100
№ 3 катионный	1,5	23,3	93
№ 5 композиционный	1,5	2,3	92

что оптимальными условиями проведения экстракции этилбензола ХФ и декана ИПС с высокой степенью (более 80%) являются максимальная степень насыщения полимерного абсорбента водной пробой аналита и объемное соотношение экстрагент/водная проба аналита, равное 2.

В таблице представлены результаты исследований изменения степени экстракции никотинамида (НА) ИПС из ВПП различного типа, содержащими водные растворы аналита различной массовой концентрации. После хранения полимерных абсорбентов с пробами водных растворов НА в течение 27 сут получили более 90% извлечения аналита спиртом при объемном соотношении водной пробы в ВПП к ИПС, равном 0,5.

Заключение

Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований свидетельствуют об эффективности использования предлагаемых полимерных абсорбентов для отбора и подготовки жидких проб с анализу на содержание приоритетных экологических загрязнителей. Сшитые водопоглощающие акриловые сополимеры, содержащие ионогенные функциональные группы, являются эффективными сорбентами водных проб аналитов, обладающими высокой скоростью сорбции при различных температурах.

В зависимости от типа экстрагента происходит экстракция аналита либо его водной пробы из полимерного абсорбента. Оптимальными условиями экстракции аналитов являются высокая степень насыщения водной пробой полимерного абсорбента и объемное соотношение водной пробы к экстрагенту, равное 1:2.

Авторы выражают признательность доктору химических наук, доценту кафедры полимеров Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского А.Б. Шиповской за оказание помощи в орга-

низации и проведении исследований, а также Центру коллективного пользования Института химии СГУ за предоставленное оборудование для проведения хроматографического анализа.

Список литературы

1. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид / под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
2. Байбурдов Т.А., Гончаров В.М. и др. Известия Саратовского университета: серия Химия. Биология. Экология. – 2015. – Т. 15, Вып. 1. – С. 36–43.
3. Даванков В.А., Сычев К.С., Ильин М.М. Применение сверхсшитых полистирольных сорбентов в высокоэффективной жидкостной хроматографии // Заводская лаборатория. – 2003. – 3. – № 4.
4. Денисова М.В. Нейтральные полимерные сорбенты для извлечения малополярных органических веществ: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1990. – 16 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе: практ. руководство. – М.: Бином. Лаб. знаний, 2009. – 855 с.
6. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии: учеб. пособие для хим., биолог. и химико-технолог. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
7. Литвинова А.И., Ступенькова Л.Л., Байбурдов Т.А. Синтез сополимеров акриламида, акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч. тр. IX Всероссийской конф. молодых ученых с международным участием / Саратов. гос. ун-т; под ред. О.В. Федотова. – Саратов: Изд-во «КУБиК», 2013. – 233 с.
8. Макаров Е.Д. Проточная твердофазная микроэкстракция как новый способ сорбционной пробоподготовки в газовой хроматографии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – СПб., 2004. – 22 с.
9. Неровная Г.В., Ступенькова Л.Л., Байбурдов Т.А. Влияние концентрации сшивающего агента на параметры синтеза и влагопоглощающую способность акриловых сополимеров // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч. тр. IX Всероссийской конф. молодых ученых с международным участием / Саратов. гос. ун-т; под ред. О.В. Федотова. – Саратов: Изд-во «КУБиК», 2013. – 233 с.
10. Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Бектуров Е.А. Кинетика набухания сильно набухающих гидрогелей в условиях сосуществования двух фаз / И.Э. Сулейменов, Т.В. Будтова, Е.А. Бектуров // Высокомолек. соед. А. – 2002. – Т. 44. – № 9. – С. 1571–1577.
11. ТУ 2216-016-55373366-2007 «Полимер акриламида АК 639», 2008.