

*Е. И. Медведев, О. В. Родинков*

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Рассмотрены закономерности удерживания фенола на широко доступном активном угле марки БАУ-А и на поверхностно-слойных угольно-фторопластовых сорбентах на его основе. Сопоставлены эффективности сорбционного концентрирования на этих сорбентах, найдено оптимальное массовое содержание угля на фторопласте, а также оптимизированы условия для экспрессного сорбционного концентрирования фенола из водных растворов, такие как расход водной пробы через сорбционную колонку, органический растворитель для десорбции. Оптимизация условий концентрирования проводилась с ориентацией на дальнейшее количественное определение фенола методом ВЭЖХ с наиболее распространённым спектрофотометрическим детектором. Библиогр. 16 назв. Ил. 3. Табл. 2.

*Ключевые слова:* сорбционное концентрирование, фенол, поверхностно-слойные сорбенты, активные угли, ВЭЖХ.

*E. I. Medvedev, O. V. Rodinkov*

## OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR SORPTION PRECONCENTRATION OF PHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

The paper considers the regularities of the retention of phenol on widely available brand activated carbon BAU-A and surface-layer carbon-polytetrafluoroethylene adsorbents based on it. Mapped the efficiency of sorption preconcentration on both types of sorbents, the optimum mass content of carbon on PTFE, and also optimized the conditions for rapid sorption preconcentration of phenol from aqueous solutions, such as the geometrical dimensions of the column, the flow rate of the water sample through the adsorption column, an organic solvent for desorption. Optimization of conditions for preconcentration was conducted with a focus on further quantification of phenol by HPLC with most common and commercially available spectrophotometric detector. Refs 16. Figs 3. Tables 2.

*Keywords:* sorption preconcentration, phenol, surface-layer sorbents, activated carbon, HPLC.

**Введение.** Одной из актуальных проблем современной аналитической химии является разработка экспрессных методов определения техногенных загрязнителей в различных объектах окружающей среды на уровне ПДК. Решение этой задачи возможно для подавляющего большинства органических загрязнителей, включая фенолы, при условии предварительного концентрирования. Предельно допустимая концентрация фенола, который классифицируется как приоритетный токсичный загрязнитель группы С (канцерогены) [1], в воде хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного назначений составляет 0,001 мг/л [2, 3].

Наиболее распространенным и эффективным методом концентрирования фенола при анализе водных растворов является динамическая сорбция (так называемая твер-

дофазная экстракция) [4, 5]. Её преимущества по сравнению с классической жидкостно-жидкостной экстракцией состоят в экспрессности, применении минимальных объёмов органических растворителей, возможности извлечения веществ различной полярности, элюировании больших объёмов пробы при малых количествах твёрдой фазы (соответственно небольших объёмах десорбирующего раствора) [6].

Для концентрирования фенолов применяют три типа сорбентов: полимерные (порапаки, амберлиты XAD), обращённо-фазовые, прежде всего октадецилсиликагель, и активные угли различных марок [7–11]. Проведённые исследования [12] показали, что для выделения фенола ёмкости полимерных и обращённо-фазовых сорбентов недостаточно и более перспективным представляется использование активных углей, обладающих большей удельной поверхностью. Однако применение мелкодисперсных углей с целью повышения эффективности сорбционного выделения аналитов ведёт к возрастанию гидродинамического сопротивления и необходимости использования дорогостоящих насосов высокого давления для обеспечения высоких скоростей пропускания пробы через колонку. Это обстоятельство определяет актуальность оптимизации условий сорбционного концентрирования.

Одним из решений проблемы повышения эффективности сорбции является применение поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС), в которых микродисперсный сорбционно-активный материал (САМ) нанесён на поверхность инертного относительно крупнодисперсного носителя [13]. Однако эта работа была ориентирована на последующее газохроматографическое определение концентрата. В частности, для десорбции был предложен диметилформамид, который не может быть использован в ВЭЖХ в качестве элюента.

Цель настоящей работы — выбор оптимальных условий концентрирования фенола на поверхностно-слоистых угольно-фтормономерных сорбентах с ориентацией на его дальнейшее ВЭЖХ определение. Применение ВЭЖХ имеет ряд преимуществ: возможность определения аналитов независимо от их летучести, отсутствие пиков растворителя, наличие высокоселективных детекторов, таких как амперометрический или флуориметрический.

#### **Экспериментальная часть.**

**Приготовление сорбентов и модельных растворов.** Наиболее перспективными сорбентами для выделения из водных растворов относительно гидрофильного фенола представляются активные угли, которые нашли широкое применение для сорбционного концентрирования [7–13]. Это неполярные гидрофобные адсорбенты с очень высокой удельной поверхностью (1000–2000 м<sup>2</sup>/г) и развитой микропористостью [14, 15]. В качестве САМ был выбран активный уголь БАУ-А, обладающий высокой гидрофобностью и характеризующийся минимальной среди доступных активных углей каталитической активностью, способной приводить к окислению фенола растворённым в воде кислородом [14]. Выбор пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ) обусловлен его высокой инертностью и достаточно высокой, как показала практика [13], адгезионной способностью по отношению к углеродным материалам.

Для получения ПСС использовали суспензионный способ приготовления сорбентов [13]. В бюкс с навеской угольной пыли с размером частиц менее 40 мкм добавляли 1,5 мл этанола. Небольшими порциями добавляли макропористый ПТФЭ фракции 0,25–0,3 мм с размером макропор 50–80 мкм, и получившуюся суспензию интенсивно перемешивали. Бюкс помещали на электроплитку для испарения растворителя, а затем на 2 ч в сушильный шкаф при температуре 180°С для полного удаления растворителя. Далее сорбент из бюкса переносили на сито 150 мкм, чтобы удалить уголь,

который не прилип к поверхности ПТФЭ, и с сита в бюкс. Взвешивали его и рассчитывали количество нанесённого угля. Полученным ПСС заполняли сорбционные трубки из нержавеющей стали длиной 50 мм и внутренним диаметром 3 мм.

Модельные растворы фенола готовили объёмно-весовым способом. Навеску кристаллического вещества вносили в мерную колбу и разбавляли до метки дистиллированной водой. Из приготовленного раствора методом последовательных разбавлений получали водный раствор с концентрацией аналита 50 мг/л.

**Исследование процессов сорбции-десорбции фенола.** Для исследования процесса сорбции фенола 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 спектрофотометра и измеряли оптическую плотность раствора относительно дистиллированной воды при  $\lambda = 269$  нм. Движение пробы осуществляли за счёт избыточного давления газа  $N_2$  в сосуде с помощью регулятора давления и измерений манометром. Расход водной пробы измеряли с помощью мерного цилиндра и секундомера и рассчитывали по формуле  $W = V_i/t$ , где  $V_i$  — объём водной пробы, прошедший через колонку с сорбентом, мл;  $t$  — время, с.

Для исследования процесса десорбции через колонку с сорбированным фенолом плавно пропускали с помощью шприца органический растворитель, собирали элюат по 0,1 мл в стеклянные флаконы, разбавляли 3 мл дистиллированной воды, перемешивали. Содержимое флаконов переносили в стеклянную кювету и измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре относительно холостого раствора (0,1 мл растворителя + 3 мл дистиллированной воды) при  $\lambda = 269$  нм.

**Методика оценки аналитических возможностей исследуемых сорбентов.** На основании полученных экспериментальных данных строили выходные кривые удерживания фенола в виде зависимостей  $A/A_0$  от  $V$ , где  $A$  и  $A_0$  — оптическая плотность фенола в жидкой фазе на выходе из колонки и в исходном растворе соответственно;  $V$  — объём модельного раствора, пропущенного через колонку.

Из выходных кривых удерживания определяли параметры удерживания:

- объём до проскока  $V_b$  — объём отдающей фазы, где появлением сорбата на выходе из сорбционной колонки пренебрегать нельзя (степень извлечения аналита менее 95%);
- объём удерживания  $V_R$  — объём, при котором  $A = A_0/2$ .

Характеристику эффективности сорбционной колонки — число эквивалентных теоретических тарелок  $N$  — рассчитывали по предложенной для фронтального варианта хроматографии формуле [16]  $N = V_R^2/(V_R - V_{0,159})^2$ , где  $V_{0,159}$  — объём, пропущенной через колонку пробы, для которого выполняется условие  $A = 0,159A_0$ .

Высоту, эквивалентную теоретической тарелке  $H$  (ВЭТТ), которая служит показателем эффективности массообмена, рассчитывали по формуле  $H = L/N$ , где  $L$  — длина колонки, см.

По полученным кривым десорбции определяли объём растворителя, необходимый для полного элюирования фенола из колонки.

Коэффициент концентрирования  $k$ , который служит показателем эффективности концентрирования, рассчитывали по формуле  $k = V_b/V_d$ , где  $V_d$  — объём растворителя, необходимый для элюирования фенолов с поверхности сорбента, мл;  $V_b$  — объём до проскока, мл.

В качестве обобщающего показателя эффективности концентрирования, учитывающего не только достигнутый коэффициент концентрирования, но и время, за которое

он достигнут, использовали скорость концентрирования  $Q = k/t_{\text{сорб.}}$ , где  $t_{\text{сорб.}}$  — время сорбции, с.

### Результаты и их обсуждение.

**Выбор оптимального содержания активного угля в ПСС.** Как было установлено ранее [13], параметры удерживания аналитов возрастают прямо пропорционально с увеличением содержания активного угля на ПТФЭ. Однако, как видно на рис. 1, при увеличении содержания угля постепенно уменьшается проницаемость сорбционного слоя и вследствие этого уменьшается расход водной пробы при одном и том же давлении на входе в сорбционную колонку. При размере частиц ПТФЭ 0,25–0,3 мм в качестве оптимального содержания можно принять 15 мас. % угля от массы ПТФЭ носителя.

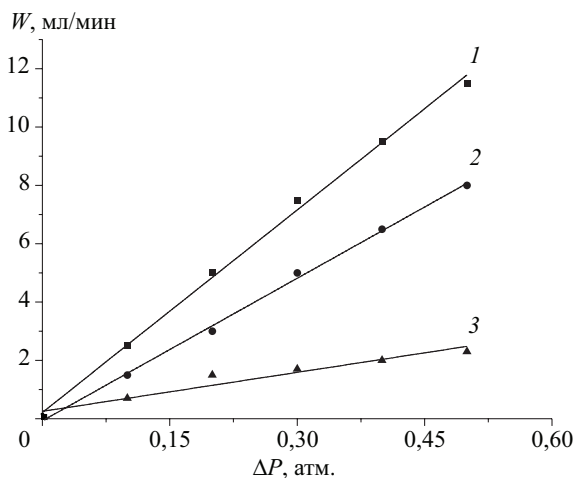


Рис. 1. Зависимость объемной скорости прохождения водной пробы через сорбционную колонку ( $50 \times 3$  мм), заполненную поверхностно-слойными сорбентами с различным содержанием активного угля, %, от перепада давления:  
1 — 10; 2 — 15; 3 — 25

**Влияние объемной скорости (расхода) водной пробы в сорбционной колонке.** Это влияние отражает рис. 2.

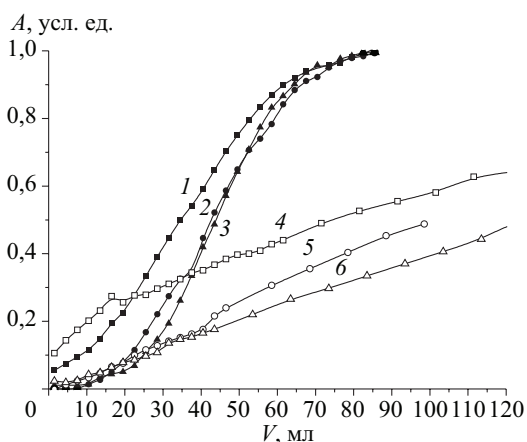


Рис. 2. Выходные кривые удерживания фенола на колонках ( $50 \times 3$  мм), заполненных различными сорбентами, при различных расходах:  
1–3 — БАУ-А (0,25–0,3 мм); 4–6 — 15% БАУ-А на ПТФЭ (0,2–0,3 мм);  
1, 4 — 2 мл/мин; 2, 5 — 4 мл/мин;  
3, 6 — 8 мл/мин

Благодаря более высокой эффективности массообмена ПСС по сравнению с традиционными объемно-пористыми сорбентами позволяют при прочих равных условиях

количественно извлекать аналиты из больших объёмов пробы, несмотря на меньшее количество САМ. Как видно из табл. 1, особенно заметно преимущества ПСС проявляются при больших расходах водной пробы через сорбционную колонку.

Таблица 1

Параметры удерживания фенола (50 мг/л) из водных растворов, полученные на активном угле марки БАУ-А (0,25–0,3 мм) и поверхностно-слоистом угольно-фторопластовом сорбенте 15% БАУ-А на ПТФЭ (0,25–0,3 мм)

W, мл/мин	БАУ-А				15% БАУ-А на ПТФЭ			
	$V_b$ , мл	$V_R$ , мл	$N$	$H$ , см	$V_b$ , мл	$V_R$ , мл	$N$	$H$ , см
2	$39 \pm 2$	$123 \pm 6$	$2,4 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$29 \pm 3$	$44 \pm 4$	$9,1 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,1$
4	$37 \pm 3$	$102 \pm 4$	$2,1 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,1$	$25 \pm 2$	$43 \pm 3$	$5,9 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,2$
8	$6 \pm 2$	$74 \pm 5$	$1,2 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$14 \pm 2$	$35 \pm 2$	$2,9 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,2$

Таким образом, ПСС позволяют многократно повысить эффективность сорбционного концентрирования фенола по сравнению с традиционными объёмно-пористыми активными углями. С увеличением линейной скорости водной фазы число теоретических тарелок уменьшается, а значит увеличивается ВЭТТ, что свидетельствует об уменьшении эффективности массопереноса с увеличением расхода, при этом преимущества ПСС перед объёмно-пористыми сорбентами только увеличиваются.

**Десорбция фенола.** Были построены кривые элюирования фенола из колонок, заполненных индивидуальным активным углём и ПСС (рис. 3). По полученным зависимостям определены минимальные объёмы ацетонитрила, необходимые для полного элюирования фенола. Как видно на рисунке, в случае ПСС необходимый для количественной десорбции объём ацетонитрила почти в 10 раз меньше, чем для индивидуального угля. Это создает дополнительное преимущество ПСС с точки зрения достигаемых коэффициентов концентрирования.

**Сопоставление возможностей ПСС и индивидуального активного угля.** Параметры сорбционного концентрирования фенола на объёмно-пористом сорбенте и ПСС приведены в табл. 2, из которой видно, что применение ПСС позволяет в 4–13 раз увеличить коэффициенты концентрирования в зависимости от расхода. С увеличением расхода водной фазы скорости концентрирования на индивидуальном углеродистом сорбенте и на ПСС пропорционально увеличиваются за счёт уменьшения времени

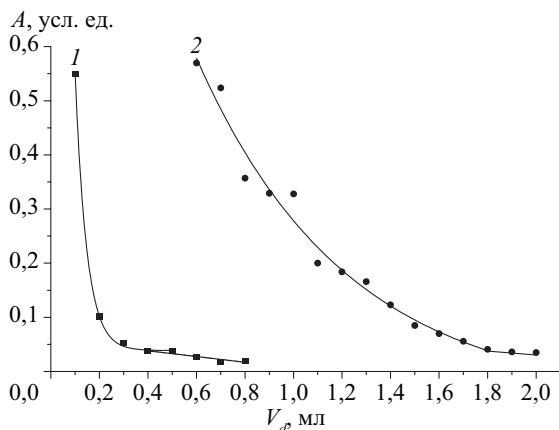


Рис. 3. Кривые десорбции сорбированного фенола с различных сорбентов:

1 — ПСС 15% БАУ-А на ПТФЭ (0,25–0,3 мм); 2 — активный уголь БАУ-А (0,25–0,3 мм)

сорбции, но общая тенденция преимуществ ПСС перед индивидуальными углями не изменяется: скорости концентрирования на ПСС в 6 раз выше.

Таблица 2

Параметры концентрирования фенола на различных сорбентах

W, мл/мин	БАУ-А				15% БАУ-А на ПТФЭ			
	V <sub>d</sub> , мл	V <sub>b</sub> , мл	k	Q, мин <sup>-1</sup>	V <sub>d</sub> , мл	V <sub>b</sub> , мл	k	Q, мин <sup>-1</sup>
2	1,7	39 ± 2	23 ± 2	1,2 ± 0,02	0,3	29 ± 2	98 ± 3	7 ± 0,5
4		37 ± 2	22 ± 2	2,4 ± 0,02		25 ± 1	84 ± 3	13 ± 0,5
8		6 ± 1	4 ± 1	4,7 ± 0,04		14 ± 1	48 ± 2	27 ± 0,8

**Заклучение.** Были исследованы поверхностно-слойные угольно-фторопластовые сорбенты и традиционные объёмно-пористые активные угли при сорбции фенола. Доказана большая эффективность использования ПСС, практическим результатом которого является уменьшение времени стадии концентрирования, а значит и сокращение времени всего анализа. Дополнительный практический эффект от применения ПСС — снижение пределов обнаружения фенола за счёт достижения больших коэффициентов концентрирования, что в свою очередь делает данную схему более конкурентоспособной для целей определения фенола в реальных объектах.

Литература

1. Callahan M. A., Slimark M. W., Gabel N. W., May I. P., Fowler C. F., Freed J. R., Jennings P., Durfee R. L., Whitmore F. C., Maestri B., Mabey W. R., Holt B. R. Water related environmental fate of 129 priority pollutants // United States Environmental Protection Agency Report #EPA-440/4-79-029. 1979.
2. Кузьмин Н. М., Хейман Е. Я., Попов А. А. Системы эколого-аналитического контроля в действии. М.: Наука, 1994. С. 6–11.
3. Сонияси Р., Сандра П., Шлет К. Анализ воды: органические микропримеси. СПб: Теза, 1995. 250 с.
4. Blądek J., Sliwakowski M. Phenols. Solid-phase extraction // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Separation Science. 2000. P. 3776–3783.
5. Takeda K., Moriki M., Oshiro W., Sakugawa H. Determination of phenolic concentrations in dissolved organic matter preconcentrate using solid phase extraction from natural water // Marine Chem. 2013. Vol. 157. P. 208–215.
6. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологическая аналитическая химия. СПб: Анатолия, 2002. 464 с.
7. Anisuzzaman S. M., Bono A., Krishnaiah D., Tan Y. Z. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column // J. King Saud University. Engineering Sciences. 2014. Vol. 28, iss. 1. P. 47–55.
8. Giraldo L., Moreno-Pirajan J. C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2014. Vol. 106. P. 41–47.
9. Angin D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride // Fuel. 2014. Vol. 115. P. 804–811.
10. Aljeboree A. M., Alshirifi A. N., Alkaim A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon // Arab. J. Chem. 2014. Vol. 7, iss. 1. P. 109–113.
11. Gil R. R., Ruiz B., Lozano M. S., Martín M. J., Fuente E. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 245. P. 80–88.
12. Rodinkov O. V., Bugaichenko A. S., Vlasov A. Y. Compositional surface-layered sorbents for preconcentration of organic substances in the air analysis // Talanta. 2014. Vol. 119. P. 407–411.
13. Родинков О. В., Карпов Д. С., Москвин Л. Н. Композиционные поверхностно-слойные углеродно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования органических веществ из водных растворов // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 12. С. 1238–1244.
14. Козановский А. М., Клименко Т. М., Левченко Т. М. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия, 1990. 256 с.
15. Щербачева К. Д., Яшин Я. И. Углеродные адсорбенты в хроматографии // 100 лет хроматографии. 2003. С. 670–697.

## References

1. Callahan M. A., Slimark M. W., Gabel N. W., May I. P., Fowler C. F., Freed J. R., Jennings P., Durfee R. L., Whitmore F. C., Maestri B., Mabey W. R., Holt B. R. Water related environmental fate of 129 priority pollutants. *United States Environmental Protection Agency Report #EPA-440/4-79-029*. 1979.
2. Kuzmin N. M., Neiman E. Ya., Popov A. A. *Sistemy ekologo-analiticheskogo kontrolya v deistvii* [The system of environmental-analytical control in action]. Moscow, Nauka Publ., 1994, pp. 6–11. (In Russian)
3. Soniassy R., Sandra P., Schlett C. Water analysis. Organic micropollutants. [Russ. ed.: Soniyasi R., Sandra P., Shlet K. *Analiz vody: organicheskie mikroprimesi*. St. Petersburg, Teza Publ., 1995. 250 p.]
4. Bładek J., Sliwakowski M. Phenols. Solid-phase extraction. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Encyclopedia of Separation Science*, 2000, pp. 3776–3783.
5. Takeda K., Moriki M., Oshiro W., Sakugawa H. Determination of phenolic concentrations in dissolved organic matter preconcentrate using solid phase extraction from natural water. *Marine Chem.*, 2013, vol. 157, pp. 208–215.
6. Drugov Yu. S., Rodin A. A. *Ekologicheskaya analiticheskaya khimiya* [Environmental analytical chemistry]. St. Petersburg, Anatoliya Publ., 2002. 464 p. (In Russian)
7. Anisuzzaman S. M., Bono A., Krishnaiah D., Tan Y. Z. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. J. King Saud University. *Engineering Sciences*, 2014, vol. 28, iss. 1, pp. 47–55.
8. Giraldo L., Moreno-Pirajan J. C. Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells. *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*, 2014, vol. 106, pp. 41–47.
9. Angin D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 2014, vol. 115, pp. 804–811.
10. Aljeboree A. M., Alshirifi A. N., Alkaim A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arab. J. Chem.*, 2014, vol. 7, iss. 1, pp. 109–113.
11. Gil R. R., Ruiz B., Lozano M. S., Martín M. J., Fuente E. VOCs removal by adsorption onto activated carbons from biocollagenic wastes of vegetable tanning. *Chem. Eng. J.*, 2014, vol. 245, pp. 80–88.
12. Rodinkov O. V., Bugaichenko A. S., Vlasov A. Y. Compositional surface-layered sorbents for preconcentration of organic substances in the air analysis. *Talanta*, 2014, vol. 119, pp. 407–411.
13. Rodinkov O. V., Karpov D. S., Moskvina L. N. *Kompozitsionnye poverkhnostno-sloynnye uglerodno-toroplastovyye sorbenty dlia ekspressnogo kontsentrirvaniia organicheskikh veshchestv iz vodnykh rastvorov* [Composite surface-layer carbon-PTFE sorbents for rapid preconcentration of organic substances from aqueous solutions]. *Zhurn. analit. khimii*. [Rus. J. Analyt. Chem.], 2007, vol. 62, no 12, pp. 1238–1244. (In Russian)
14. Koganovskii A. M., Klimenko T. M., Levchenko T. M. *Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vody* [Adsorption of organic substances from water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990. 256 p. (In Russian)
15. Shcherbakova K. D., Yashin Ya. I. *Uglerodnye adsorbenty v khromatografii* [Carbon adsorbents in chromatography]. *100 let khromatografii* [100 years of a chromatography. Collected papers]. 2003, pp. 670–697. (In Russian)
16. Nemirovskii A. M. *Raschety vo frontal'noi khromatografii* [Calculations in frontal chromatography]. *Zavodskaya Laboratoriya*. 1996, no 3, pp. 13–15. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 12 апреля 2016 г.

## Контактная информация

Медведев Евгений Игоревич — аспирант; e-mail: evgenymedvedev@mail.ru

Родинков Олег Васильевич — доктор химических наук, профессор; e-mail: rodinkov@rambler.ru

Medvedev Evgeny I. — post-graduate student; e-mail: evgenymedvedev@mail.ru

Rodinkov Oleg V. — Doctor of Chemistry, Professor; e-mail: rodinkov@rambler.ru