

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

*На правах рукописи*

**МАХОВА ТАТЬЯНА МИХАЙЛОВНА**

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЛАУКОНИТА И  
СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОВОЛОКОН**

Специальность 1.4.2 — Аналитическая химия

диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

**Научный руководитель:**

Доронин Сергей Юрьевич

доктор химических наук, профессор

САРАТОВ

2022

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химической экологии  
Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный  
исследовательский государственный университет имени  
Н.Г. Чернышевского»

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1. Сорбция органических соединений нановолокнами.....	12
1.1.1. Методы получения нановолокон.....	12
1.1.2. Твёрдофазные сорбенты на основе нановолокон для извлечения и концентрирования органических аналитов.....	15
1.2. Сорбция фенолов некоторыми алюмосиликатами.....	35
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1. Применяемые в работе реактивы и оборудование .....	41
2.2. Методики приготовления растворов.....	43
2.3. Методы исследования.....	46
2.4. Методики определения фенолов.....	47
2.4.1. Фотометрическое и флуориметрическое определение фенола.....	47
2.4.2. Спектрофотометрическое определение нитрофенолов.....	48
2.4.3. Спектрофотометрическое определение по реакции с 4-аминоантипирином и $K_3Fe(CN)_6$ .....	48
2.4.4. Спектрофотометрическое определение по реакции с 4-нитрофенилдиазонием.....	49
2.5. Методики сорбции фенолов в статических условиях.....	49
ГЛАВА 3. ГЛАУКОНИТ – КАК СОРБЕНТ ФЕНОЛОВ.....	51
3.1. Физико-химические характеристики глауконита.....	52
3.2. Сорбция 4-нитрофенола и фенола глауконитом.....	54
3.3. Дериватизация фенолов по реакциям diaзотирования, азосочетания и окислительной конденсации.....	60
3.4. Направленная модификация наночастицами меди нитрофенолов.....	65
3.4.1. Получение наночастиц меди.....	66
3.4.2. Каталитическое восстановление 2- и 4-нитрофенолов.....	69

3.4.3. Азосочетание аминифенолов с 4-нитрофенилдиазонием.....	72
3.5. Изучение сорбционных свойств глауконита по отношению к 4-нитрофенилазосоединениям при варьировании различных факторов.....	74
ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ НЕТКАНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	79
4.1. Получение нановолокон на основе полиамида-6, полиакрилонитрила и полиуретана.....	79
4.2. Изучение физико-химических свойств полученных нановолокон.....	80
4.3. Исследование сорбционных свойств нетканых материалов по отношению к некоторым фенолам.....	83
4.3.1. Влияние времени электроформования и размера волокон на эффективность сорбции.....	84
4.3.2. Влияние рН на характер сорбции.....	87
4.3.4. Построение изотерм сорбции фенолов.....	89
4.3.5. Изучение десорбции 4-нитрофенилазосоединений.....	91
ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	95
5.1. Цветометрическое определение фенолов с применением математической обработки окрашенных зон цветовых изображений.....	95
5.2. Методики сорбционно-цветометрического и спектрофотометрического определения фенолов.....	99
5.3. Примеры определения фенолов в реальных объектах. Оценка правильности результатов.....	105
ВЫВОДЫ.....	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	110

## СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\alpha_D$  – степень десорбции

$\theta^\circ$  – краевой угол смачивания

$c_a$  – концентрация аналита

$c_0$  – исходная концентрация

$D$  – коэффициент распределения

$K$  – коэффициент концентрирования

Na<sub>2</sub>ЭДТА – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты

$Q$  – сорбционная емкость

$R$  – степень извлечения

RB – родамин В

$S_r$  – относительное стандартное отклонение

$S_{y_0}$  – удельная площадь поверхности

$pK_a$  – константа диссоциации

ST – сафранин Т

ААП – аминокантипирин

АУ – активированный уголь

БЭТ – теория адсорбции Брюннера-Эммета-Теллера

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ГХ-МС – хромато-масс-спектрометрия

ДМФА – диметилформамид

ДНА – диазотированный 4-нитроанилин

ЖХ-УФ – жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором

ИК-Фурье – метод инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием

ИНЧ – инкапсулированные наночастицы

ЛД – лепестковая диаграмма

МВ – метиленовый синий

МИП – молекулярно импринтированный полимер

ММТ – монтмориллонит

НВ – нановолокно

НМ – нетканый материал

НФ – нитрофенол

НФАФ – нитрофенилазофенол

НФААФ – нитрофенилазоаминофенол

НФАХФ – нитрофенилазохлорфенол

НЧ – наночастицы  
ОУНТ – окисленные углеродные нанотрубки  
ПМИПАМ – поли-*N*-изопропилакриламид  
ПА-6 – полиамид-6  
ПАК – полиакриловая кислота  
ПАН – полиакрилонитрил  
ПАУ – полиароматические углеводороды  
ПБТ – полибутилентерефталат  
ПВС – поливиниловый спирт  
ПДК – предельно-допустимая концентрация  
ПИ – полиимид  
ПЛГ – полактидогликолид  
ПММА – полиметилметакрилат  
ПрО – предел обнаружения  
ПС – полистирол  
ПУ – полиуретан  
ПФОС – перфтороктановый сульфонат  
ПЭА – полиэтиленамин  
ПЭГ – полиэтиленгликоль  
ПЭИ – полиэфиримид  
ПЭС – полиэфирсульфон  
ПЭТ – полиэтилентерефталат  
СФМ – спектрофотометрия  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ТГФ – тетрагидрофуран  
ХФ – хлорфенол  
ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Фенолы являются одними из приоритетных органических загрязнителей природных и сточных вод. Они токсичны (ПДК в питьевой воде - 1 мкг/л) и канцерогенны, обладают биоаккумулятивностью и устойчивостью в окружающей среде [1, 2]. Поэтому их предварительное концентрирование и последующее определение в водных средах остаётся одной из актуальных аналитических задач. Для решения этой задачи необходима разработка подходов к получению высокоэффективных сорбентов для предварительного концентрирования фенолов, а также новых тест-методов для определения данных аналитов. Для их концентрирования применяют экстракцию, сорбцию на активированных углях, углеродных, волокнистых и природных материалах. Однако при их использовании существуют проблемы с количественной десорбцией; низкими степенями извлечения фенолов. Среди известных природных минералов (алюмосиликатов), обладающих хорошими сорбционными свойствами, широко применяют глауконит – экологически безопасный и распространённый сорбент. Современной альтернативой природным твёрдофазным сорбентам являются синтетические нановолокна, которые получают методом электроформования из растворов полимеров или их композитов. Нетканые материалы (НМ) на основе нановолокон обладают рядом преимуществ, такими как высокая удельная площадь поверхности, высокопористая структура, улучшенные механические свойства и увеличенная пропускная способность, что позволяет их применять для создания тест-средств определения различных органических соединений, в том числе фенолов.

**Цель исследования** – разработка способов сорбционного концентрирования фенола, его хлор- и нитро-замещенных глауконитом и синтетическими нановолокнами для определения этих соединений методами цветометрии и спектрофотометрии в водных средах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить сорбцию фенола, его некоторых замещенных и 4-нитрофенилазопроизводных глауконитом Белоозерского месторождения Саратовской области в статических условиях.

2. Получить нетканые материалы из синтетических нановолокон на основе полиамида-6, полиакрилонитрила, полиуретана методом бескапиллярного электроформования и установить их некоторые физико-химические параметры.

3. Изучить сорбцию аналитических форм фенолов полученными синтетическими нановолокнами.

4. Оптимизировать условия цветометрического определения исследуемых фенолов математической обработкой цифровых изображений окрашенных зон.

5. Применить полученные закономерности сорбционного концентрирования фенолов для разработки методик спектрофотометрического, колориметрического и цветометрического определения в водных объектах.

**Научная новизна.** Для концентрирования фенола и его некоторых нитро- и хлорзамещенных производных из водных сред впервые предложены твердофазные сорбенты: глауконит Белоозерского месторождения Саратовской области и нановолокна, полученных методом бескапиллярного электроформования из растворов полимеров (полиамид-6, полиуретан, полиакрилонитрил).

Установлены закономерности сорбции фенола, его нитро- и хлорзамещенных при варьировании рН и концентрации сорбатов указанными сорбентами в статическом режиме. Рассчитаны основные количественные характеристики сорбции (статические сорбционные емкости, степени извлечения, коэффициенты концентрирования и распределения).

Для повышения эффективности сорбции исследованных фенолов предложены подходы к их дериватизации путем реакций азосочетания с 4-нитрофенилдиазонием, а также реакций окислительной конденсации с



4-аминоантипирином. Впервые предложена направленная модификация наночастицами меди нитрофенолов для его концентрирования нановолокнами.

Разработаны оригинальные методики сорбционного концентрирования исследованных фенолов нановолокнами с последующим их тест-определением на уровне ПДК методами колориметрии с применением цифровых технологий и математической обработки окрашенных зон тест-средств.

**Практическая значимость.** Исследуемый глауконит и синтезированные нановолокна на основе полиамида-6 и полиуретана могут быть предложены для эффективного извлечения и концентрирования некоторых фенолов из водных объектов.

Сочетание предложенных экстракционных систем для предварительного концентрирования фенола и его монозамещенных с последующим их тест-определением позволяет осуществлять экспресс-оценку концентрации данных анализов на уровне ПДК и ниже.

**Автор выносит на защиту.**

1. Данные по сорбции глауконита по отношению к 4-нитрофенолу в статических условиях. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия фенолов с 4-нитрофенилдиазонием и 4-аминоантипирином. Разработка методики и оптимизация условий дериватизации нитрофенолов. Данные по сорбционным свойствам глауконита по отношению к 4-нитрофенилазофенолу.

2. Условия получения нановолоконных сорбентов на основе полиакрилонитрила, полиамида-6 и полиуретана; результаты исследования некоторых физико-химических свойств полученных нетканых материалов.

3. Результаты сорбционного концентрирования 4-нитрофенилазосоединений синтетическими нановолокнами на основе ПАН, ПА-6 и ПУ; оптимизация параметров, влияющих на его эффективность, такие как время сорбции и *pH* растворов.

4. Методики определения фенола и его монозамещенных в виде 4-нитрофенилазосоединений в водных средах методами спектрофотометрии и цветометрии.

**Личный вклад автора** состоит в проведении основных экспериментальных и теоретических исследований, обработке результатов, их анализу. В диссертации обобщены результаты, полученные лично автором совместно с соавторами публикаций.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016), «Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения С. Е. Харина» (Воронеж, 2016), XII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2017), «Третьем съезде аналитиков России» (Москва, 2017), VI Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Туапсе, 2021), «Четвёртом съезде аналитиков России» (Москва, 2022).

**Публикации.** Опубликовано 17 работ, из них 12 по теме диссертации: 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в научном сборнике, 9 тезисов докладов международных и Всероссийских конференций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка, состоящего из 97 наименований. Работа изложена на 120 листах, включает 32 таблицы и 49 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения, представленные к защите. **В первой главе** приведен обзор литературы, где рассмотрены и обобщены данные по способам получения нановолокон (НВ), применению их в качестве сорбентов органических соединений, а также твердофазному концентрированию фенолов некоторыми алюмосиликатами. **Во второй главе** представлены применяемые в

работе аппаратура, посуда, реактивы и методики проводимых исследований, в том числе методики спектрофотометрического определения и сорбции фенолов в статических условиях. **В третьей главе** рассмотрены сорбционные свойства глауконита по отношению к фенолу, 4-нитрофенолу и 4-нитрофенилазофенолу. Также предложены подходы к направленной дериватизации фенолов по реакциям диазотирования, азосочетания и окислительной конденсации. **В четвёртой главе** представлены данные по получению и изучению физико-химических свойств нановолокон на основе ПА-6, ПУ и ПАН; по исследованию сорбционных свойств НВ по отношению к 4-нитрофенилазосоединениям.

**Пятая глава** посвящена практическому применению установленных закономерностей сорбции фенола и его производных для разработки высокочувствительных методик их спектрофотометрического и цветометрического определения с предварительным концентрированием на уровне ПДК в водных средах. **В заключении** обсуждается соответствие полученных результатов ранее поставленным задачам, намечены перспективы дальнейших исследований.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Сорбция органических соединений нановолокнами

### 1.1.1. Методы получения нановолокон

Наноматериалы, согласно [3] – материалы, полностью или частично состоящие из структурных элементов (частиц, волокон, слоев), геометрические размеры которых не превышают 100 нм хотя бы в одном измерении и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. По размерности структурных элементов наноматериалы разделяют на нульмерные, одномерные, двумерные и трехмерные. К двумерным наноматериалам относят нановолокна с длиной от 100 нм до десятков микрометров [3]. Следует подчеркнуть, что в настоящее время мнение ученых относительно определения «нановолокно» неоднозначно. Так, согласно [4], нановолокно - объект, два характеристических размера которого находятся в нанодиапазоне (~1-100 нм) и существенно меньше третьего. Однако авторы [5] определение «нановолокно» применяют и к таким волокнам, диаметр которых может достигать до 300 нм, что в научной сфере определяется как субмикронный диапазон. Такие различия объясняются влиянием диаметра волокон (вплоть до сотен нм) на характеристики самого материала, такие как гидрофобность, механическая прочность, воздухо- и водопроницаемость, некоторые др.

Интерес к нановолокнам вызван тем, что, по сравнению с их аналогами микронного диаметра, волокна наноуровня приобретают новые уникальные свойства, такие как большая удельная площадь поверхности (за счет малого диаметра волокон) и высокопористая структура. Эти достоинства нановолокон позволяют улучшить параметры материалов, изготовленных на их основе, например, повысить механическую прочность, пропускную способность, химическую активность. Поэтому материалы на основе нановолокон получили широкое распространение в медицине (для фильтрации жидкостей и воздуха), энергетике, текстильной промышленности и защите окружающей среды [6].

В настоящее время нановолокна получают тремя основными способами:

- 1) вытягиванием длинных волокон; 2) темплатным методом (метод нанофильер);
- 3) электроформованием. Рассмотрим кратко каждый способ.

Первый состоит из 2 этапов: погружение тонкой иглы при помощи микроманипулятора в каплю полимерного раствора вблизи контактной границы с последующим извлечением иглы из капли со скоростью  $\sim 10^{-4}$  м/с. При этом происходит вытягивание нановолокна.

В методе нанофильер раствор полимера продавливается через темплатную подложку с ориентированными нанопорами за счет создаваемого гидростатического давления. Сформированные нановолокна пропускают через отверждающий раствор [5].

Данные методы не нашли широкого применения в связи с их малой эффективностью, ограниченностью в выборе исходных полимеров, поэтому остановимся более подробно на третьем способе получения нановолокон.

*Получение нановолокна методом электроформования.* Это наиболее популярный способ получения нановолокон, который реализуется в капиллярном и бескапиллярном вариантах. Типичный процесс электроформования включает в себя применение электрического поля, индуцированного от источника высокого напряжения, между раствором полимера и осадительным электродом, разделенных на определенном расстоянии (рис. 1.1).

Основное отличие между двумя технологиями электроформования заключается в способе подачи полимерного раствора: через капилляр в методе капиллярного электроформования (рис. 1.1б). Во втором случае – для введения полимера используется вращающийся электрод, частично погруженный в формовочный раствор этого полимера (рис. 1.1а). Основные преимущества и недостатки этих технологий сопоставлены в табл. 1.1.

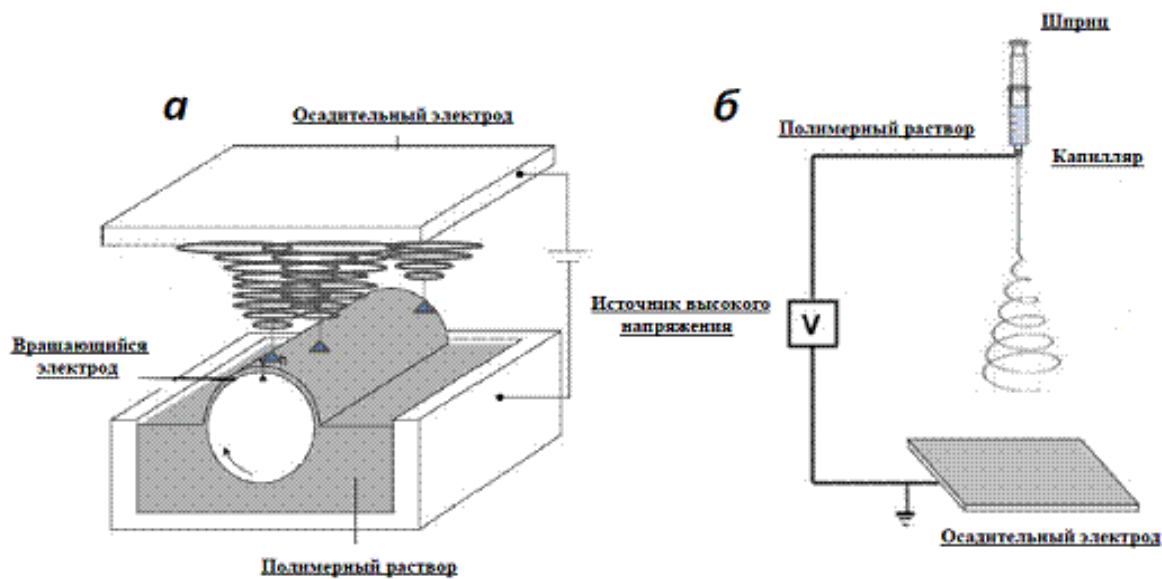


Рисунок 1.1 - Схемы установок бескапиллярного (а) и капиллярного (б) электроформования.

**Таблица 1.1 - Достоинства и недостатки технологий капиллярного и бескапиллярного электроформования**

Характеристика методов	Метод электроформования:	
	Капиллярный	Бескапиллярный
Достоинства	Простота и доступность оборудования	Узкое распределение диаметра волокна в нетканом материале
	Низкое энергопотребление	Равномерное распределение нановолокон на осадительном электроде
	Широкий диапазон концентраций растворов полимеров ( $\omega$ масс. до 30%)	Гибкость в управлении параметрами процесса
Недостатки	Засорение капилляров	Ограниченный набор исходных полимеров; высокое энергопотребление

Как следует из данных табл. 1.1, одним из основных преимуществ технологии бескапиллярного электроформования является отсутствие самого капилляра, а, следовательно, и его засорения, приводящего к осложнению процесса. Эта технология является также наиболее применяемой для промышленного получения нановолокон, так как позволяет добиваться высокой производительности при достаточно простом конструктивном исполнении. Однако производительность установки бескапиллярного электроформования сильно зависит от способности раствора полимера образовывать относительно устойчивые струи, поэтому не все полимеры могут быть пригодны для получения нановолокон по такой технологии [6].

### **1.1.2. Твёрдофазные сорбенты на основе нановолокон для извлечения и концентрирования органических аналитов**

В последние годы в области аналитической химии все больше и больше изучаются нановолокна и нетканые материалы, полученные методом электроформования. Интерес ученых направлен на разработки разнообразных сенсоров и датчиков для анализа загрязняющих веществ, применение нановолокон в ультратонкой тонкослойной хроматографии, создание SERS платформ и др. Также одним из направлений в применении нетканых материалов – твердофазная экстракция. Преимущества применения нановолокон по сравнению с другими обычными сорбентами заключаются в их уникальных свойствах, таких как высокая удельная площадь поверхности и пористость, высокий потенциал для включения активных функциональных групп на наноуровне и, вследствие чего, в возможности выборочной сорбции определенных целевых молекул путем иммобилизации лигандов на поверхности мембраны. В связи с этим нановолокна являются альтернативой традиционным сорбентам для извлечения как органических, так и неорганических веществ [18].

Анализ данных литературы глубиной в 20 лет показал актуальность применения нановолоконных структур и особое внимание к изучению сорбционного концентрирования органических соединений за последние 10 лет, о чем свидетельствует терминологический поиск по ключевым словам «нановолокна» и «сорбция органических соединений» («nanofibers», «organic sorption»). Так, только за 2021 год количество соответствующих публикаций приближается к 12000, что отражено в диаграмме их распределения по годам (рис. 1.2) и указывает на новизну данной темы.

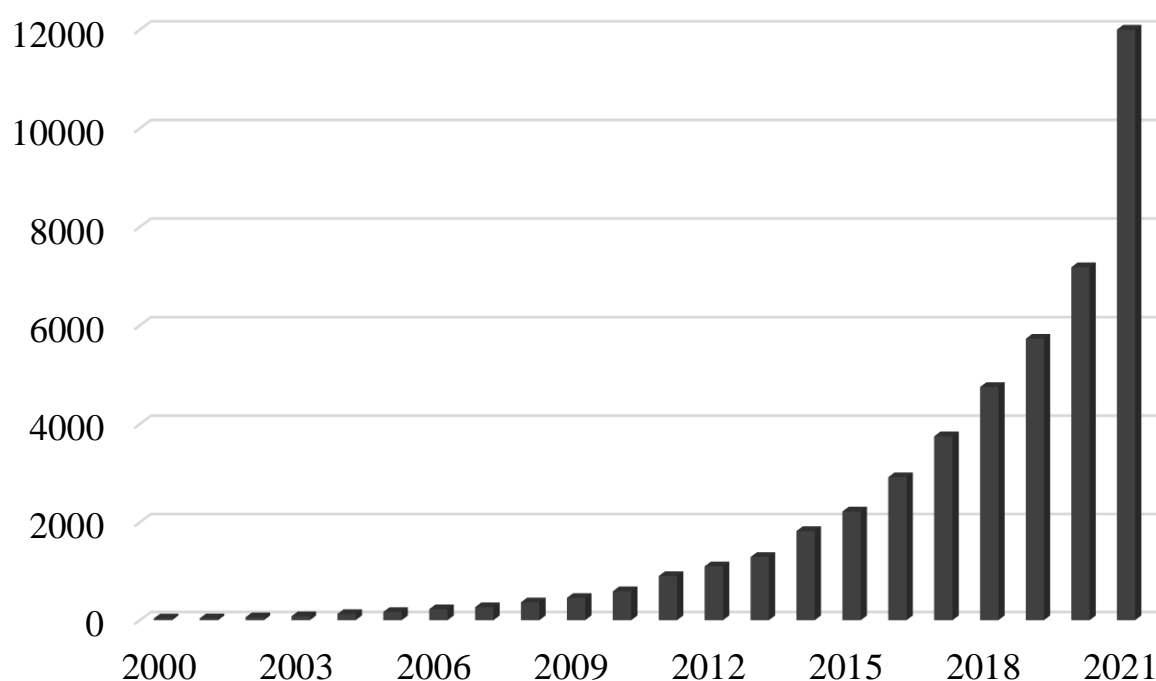


Рисунок 1.2 – Диаграмма распределения по годам количества зарубежных публикаций, найденных на сайте Академия Google (<https://scholar.google.ru>) по ключевым словам: «nanofibers», «organic sorption».



Способы получения сорбентов из нановолокон. Известные способы получения сорбентов – нетканых материалов можно разделить на три основные стадии (рис. 1.3). Первая – растворение исходного полимера(ов) в легколетучем растворителе. Вторая – электроформование раствора и получение нетканого материала. Третья (при необходимости) – физическая или химическая модификация последнего.

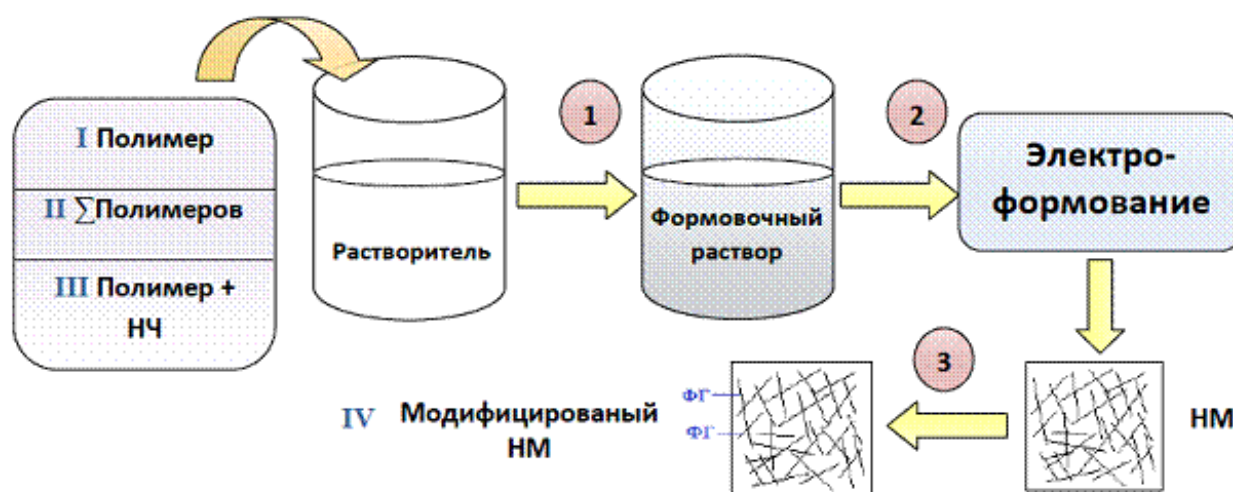
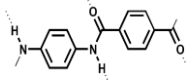


Рисунок 1.3 - Схема получения сорбента - нетканого материала

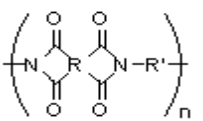
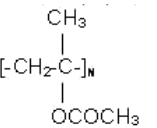
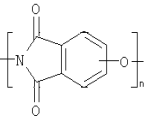
(1 – переводение исходного полимера в раствор; 2 – процесс электроформования;  
3 – стадия модификации поверхности НМ).

Анализ данных литературы (табл. 1.2, 1.3) показал, что реализованы четыре способа получения нановолокон – сорбентов органических аналитов.

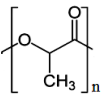
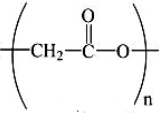
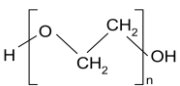
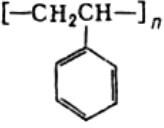
Таблица 1.2 - Некоторые физико-химические характеристики, способы и условия получения НВ-сорбентов

№ п/п	Полимер (формула)	Раствор для электроформования	Аналит (объект / метод)	Условия сорбции	Некоторые метрологические характеристики	Лит-ра
<b>I Способ получения НВ-сорбента</b>						
1	Полиамид (ПА) $\left[ \begin{array}{c} \text{---C---N---(CH}_2\text{)}_m\text{---} \\ \parallel \quad   \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Муравьиная кислота; $\omega$ (ПА) = 5–30 %	Хлорфенолы (водные среды / ГХ-МС)	Дериват: 0,1 мл (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O + 3 г NaCl + 0,2 г NaHCO <sub>3</sub> ; $\tau$ = 30 мин; $T$ = 30 °С	$R$ = 84–89 %; $PrO$ = 10 нг/л; $S_r$ (n=3) = 1–7 %	[8]
2		Муравьиная кислота : <i>m</i> -крезол (6:4)	Эстрадиол, этинилэстрадиол, эстрон (природная и водопроводная воды / ЖХ-УФ)	$m$ = 1,5 мг; $pH$ = 9	$R$ = 85-95 %; $PrO$ = 0,05; 0,08 и 0,17 нг/л для E2, EE и E1; $S_r$ (n=3) = 6 %	[9]
3		Муравьиная кислота; $\omega$ (ПА) = 18 %	Пестициды (речная и морская воды / ВЭЖХ)	$m$ = 6 мг; $\tau$ = 30 мин	$R$ = 84–99 %; $PrO$ = 0,4–4 мкг/л; $S_r$ (n=5) = 5,9–11,5%	[10]
4		Муравьиная кислота	Бисфенол А	$c_a$ = 50–150 ммоль/л; $\tau$ = 270 мин	$Q$ = 35,7 мг/г	[11]
5	Арамидные волокна 	Диметилацетамид	Бисфенол А, фенол, <i>n</i> -гидрохинон (водные среды / СФМ)	$c_a$ = 100, 200, 300 ммоль/л; $\tau$ = 2 ч; $T$ = 20 °С	$Q$ = 22,2; 37,5 и 55,9 мг/г для бисфенола А, фенола и <i>n</i> -гидрохинона	[12]

Продолжение таблицы 1.2

6	<p>Полиимид (ПИ)</p> 	<p>ДМФА;  <math>\omega</math> (ПИ) = 5–30 %</p>	<p>2-Хлорфенол, 2,6 –            диметилфенол, 2-            нитрофенол,            2,4-дихлорфенол,            2,4,6-трихлорфенол            (водные среды /            ГХ-МС)</p>	<p><math>m = 3</math> мг;  <math>c_a = 0,2</math> мг/л;  <math>pH = 6,7</math>;  <math>0,2</math> г/мл NaCl;  <math>\tau = 20</math> мин</p>	<p><math>PrO = 0,0006–0,008</math>            мкг/л;  <math>S_r (n=3) = 2,7 –</math>  <math>10,6</math> %</p>	[13]
7	<p>Полиимид</p>	<p>ДМФА</p>	<p>2, 4- Дихлорфенол</p>	<p><math>m = 4</math> мг;  <math>c_a = 20</math> мг/л;  <math>pH = 5</math>;  <math>\tau = 100</math> мин</p>	<p><math>Q = 483</math> мг/г</p>	[14]
8	<p>Полиметилмет-            акрилат            (ПММА)</p> 	<p>Хлористый метилен :            ДМФА (8 : 2);  <math>\omega</math> (ПММА) = 12–21 %</p>	<p>Фенол            (сточные воды /            СФМ)</p>	<p><math>m = 1</math> мг;  <math>\tau = 60</math> мин</p>	<p><math>Q = 3,73</math> мг/г</p>	[15]
9	<p>Полиэфиримид            (ПЭИ)</p> 	<p>ДМФА : ТГФ            (80 : 20);  <math>\omega</math> (ПЭИ) = 10 – 20 %</p>	<p>ПАУ            (водопроводная            вода /            ГХ-МС)</p>	<p><math>\tau = 40</math> мин;  <math>T = 40</math> °С</p>	<p><math>R = 84–98</math> %;  <math>PrO = 1–5</math> нг/л;  <math>S_r (n=3) = 1-7</math> %</p>	[16]

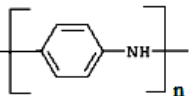
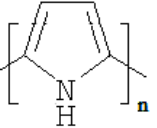
Продолжение таблицы 1.2

10	Полилактид 	Метилендихлорид; $\omega = 6-9 \%$	Антрацен, бензантрацен, бензопирен (сточные воды / ВЭЖХ)	$m = 50-55$ мг; $c_a = 10-100$ мкг/л; $\tau = 3$ ч	$Q = 4,11; 1,34$ и $0,71$ мг/г для антрацена, бензантрацена и бензопирена	[17]
11	Полилактид-гликолид (ПЛГ) 	Метилендихлорид	Пентахлорфенол (водные среды / ВЭЖХ)	$m = 50$ мг; $c_a = 1 - 13$ мг/л; $pH = 2; \tau = 2$ ч; $T = 25$ °С	$Q = 44,69$ мг/г; $R = 83 \%$	[18]
12	Полиэтиленгликоль (ПЭГ) 	Метилендихлорид	Триклозан (природные воды / ВЭЖХ)	$m = 100$ мг; $pH = 6; \tau = 6$ ч; $T = 25$ °С	$Q = 130$ мг/г; $R = 96 \%$	[19]
13	Полистирол (ПС)	ДМФА; $\omega$ (ПС) = 20–40 %	Нефтепродукты (морская вода)	$m = 5-100$ мг; $\tau = 30$ мин	$Q = 95,5$ мг/г	[20]
14		ДМФА : ТГФ (4 : 6)	Сульфонамид (сточные воды / ВЭЖХ-МС)	$m = 1-15$ мг; $pH = 4;$ $0,01$ М $Na_2$ ЭДТА	$R = 85,8-96,2 \%$ ; $PrO = 0,8-5$ нг/л	[21]

Продолжение таблицы 1.2

15	Полистирод	ДМФА : ТГФ (4 : 6); $\omega$ (ПС) = 10 %	Эдаравон, цинхонин, хинин, вориконазол, хлордiazепоксид, верапамил (водные среды)	$m = 2$ мг; $pH = 7-8$	$PrO = 3-10$ мкг/л; $S_r = 6,1-12,1$ %	[22]
16		ДМФА : ТГФ (1 : 1); $\omega$ (ПС) = 10–30 %	Моторное масло (водные среды)	$m = 100$ мг; $\tau = 1$ ч	$Q = 79,62$ г/г	[23]
17		ДМФА : ТГФ (1 : 4); $\omega$ (ПС) = 20 %	Моторное, подсолнечное масла (водные среды)	$m = 100$ мг; $\tau = 15$ мин	$Q = 113,87$ и $96,89$ г/г для моторного и подсолнечного масла	[24]
18		ДМФА; $\omega$ (ПС) = 20 %	Моторное, дизельное, арахисовое масла (водные среды)	$m = 100$ мг; $\tau = 40$ мин	$Q = 113,63; 7,3; 112,3$ г/г для моторного, дизельного, арахисового масла	[25]
19	Полиакрило- нитрил (ПАН-NH <sub>2</sub> )	ДМФА; $\omega$ (ПАН) = 10 %	Фенол, 3-метоксифенол, 4-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, пентахлорфенол, бисфенол А	$m = 9$ мг; $c_a = 10$ нг/мл; динамика	$R = 82,4$ %; $PrO = 4-60$ пг/мл; $S_r (n=3) = 4-11,4$ %	[26]

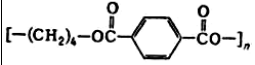
Продолжение таблицы 1.2

20	Поли-3- гидроксибутират	ДМФА	Фенол	$m = 0,14 \text{ г};$ $pH = 4;$ $\tau = 120 \text{ мин}$	$R = 98 \text{ \%};$ $Q = 35,7 \text{ мг/г}$	[27]
<b>II Способ получения НВ-сорбента</b>						
21	ПА / ПЭГ	Муравьиная кислота; $\omega$ (ПА) = 18 %; $\omega$ (ПЭГ) = 0 - 5 %	Хлорфенол (водные среды / ГХ-МС)	Дериват: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (30 мл) + 1,2 г NaCl + 0,6 г $\text{NaHCO}_3$ ; $\tau = 10 \text{ мин};$ $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	$R = 85\text{--}98 \text{ \%};$ $PrO = 0,8\text{--}25 \text{ мг/л};$ $S_r (n=3) = 2,1\text{--}12,2 \text{ \%}$	[28]
22	ПА / полианилин 	Муравьиная кислота	Хлорбензол (водные среды / ГХ-МС)	3 г NaCl; $m = 2 \text{ мг};$ $pH = 3; \tau = 30 \text{ мин};$ $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$	$R = 93\text{--}103 \text{ \%};$ $PrO = 19\text{--}33 \text{ нг/л};$ $S_r (n=3) = 8\text{--}14 \text{ \%}$	[29]
23	ПА / полипиррол 	Муравьиная кислота	Малатион (водные среды / ГХ-МС)	3 г NaCl; $\tau = 40 \text{ мин};$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$R = 98 \text{ \%};$ $PrO = 0,8\text{--}25 \text{ нг/л};$ $S_r (n=3) = 2 \text{ \%}$	[30]
24			Фосфорорганическ ие пестициды (речная вода / ГХ)	$m = 8 \text{ мг};$ $c_a = 0,5 \text{ мг/л}$	$PrO = 0,04\text{--}0,1$ нг/мл; $S_r (n=4) = 3,7\text{--}11,8 \text{ \%}$	[31]
25			Анионные красители (водные среды / ВЭЖХ)	$m = 2,5 \text{ мг};$ $pH=3;$ NaCl (5 %)	$PrO = 0,15\text{--}0,3$ мкг/л; $S_r (n=3) = 2\text{--}7 \text{ \%}$	[32]

Продолжение таблицы 1.2

26	<p><i>m</i>-Арамид / поли-акриловая кислота</p> $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array} \right]_n$	-	2,4 –Дихлорфенол (водные среды / СФМ)	$m = 10 \text{ мг};$ $c_a = 20\text{--}200 \text{ мг/л};$ $pH = 4;$ $\tau = 4 \text{ ч}$	$R = 65 \%$	[33]
27	<p>ПЛГ / поливиниловый спирт (ПВС)</p> $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\   \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$	Хлористый метилен	Перфтороктановый сульфонат (водные среды / ВЭЖХ-МС)	$m = 50 \text{ мг};$ $c_a = 20\text{--}1000 \text{ мкг/л};$ $\tau = 2 \text{ ч}$	$Q = 337,77 \text{ мкг/г}$	[34]
28	<p>ПС / полиакрило- нитрил (ПАН)</p> $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	ДМФА; $\omega$ (ПАН) = 18%	Нефтепродукты (природные воды)	$m = 0.15 \text{ г};$ $\tau = 1 \text{ ч}$	$Q = 194,85 \text{ мг/г}$	[35]
29	<p>Стирол / метакриловая кислота; стирол / стиролсульфонат натрия</p>	ДМФА : ТГФ (4 : 6)	Нитробензол, 2-нафтол, бензол, <i>n</i> -бутил, <i>n</i> -гидроксibenзоат (природные воды / ВЭЖХ)	$m = 1 \text{ мг};$ $pH=7;$ натриевая соль гептасульфоновой кислоты (0,5 М)	$PrO = 0,01\text{--}0,15$ нг/мл; $S_r (n=3) = 3\text{--}7 \%$	[36]

Продолжение таблицы 1.2

30	Полипиррол / полибутиленте- рефталат (ПБТ) 	Трифторуксусная кислота; $\omega$ (ПБТ) = 10 -16 %	Триазин (водные среды / ГХ-МС)	$m = 10$ мг; $pH = 7$ ; $\tau = 25$ мин	$R = 94$ %; $PrO = 0,05-0,09$ нг/мл; $S_r = 5,1-7,9$ %	[37]
31	ПЭГ / поли-N- изопропилакри- ламид (ПНИПАМ)	Дистиллированная вода; $\omega$ (ПНИПАМ) = 20 %	Витамин В <sub>12</sub> (водные среды / СФМ)	$c_a = 0,1 - 2$ мг/мл; $pH = 7,4$ ; $\tau = 1$ ч	-	[38]
32	ПАН / полиэтиленимин	ДМФА; $\omega$ (ПАН) = 8 %; $\omega$ (ПЭА) = 0,5%	Хлорфенолы, нитрофенолы	$m = 25$ мг; $c_a = 80$ мг/мл; $pH = 7$ ; $\tau = 1$ ч	$Q = 38,4$ мг/г	[39]
33	Полиуретан (ПУ) / Полистирол-SiO <sub>2</sub>	ДМФА : ТГФ (3 : 1)	Хлорфенолы	Дериват: (CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O (30 мкл) + 0,8 г NaCl + 0,06 г NaHCO <sub>3</sub> ; $c_a = 200$ нг/мл; $\tau = 15$ мин; $T = 60$ °С	$PrO = 0,02-0,83$ нг/мл; $S_r (n=3) = 2,7-9,6$ %	[40]
34	Хитозин / ПВС	Уксусная кислота	Фенол	$m = 0,05$ г; $c_a = 1$ г/л	$R = 69$ %	[41]



III Способ получения НВ-сорбента						
35	ПАН / НЧ MgO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ДМФА; $\omega$ (ПАН) = 18 %; $\omega$ (MgO) = 5–15 %; $\omega$ (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = 10–20 %	2-Хлорэтил этил сульфид (водные среды / ГХ)	$m = 9$ мг	-	[42]
36	Полиэтилентере фталат (ПЭТ) / НЧ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , CoO, NiO	Трифторуксусная кислота; $\omega$ (ПЭТ) = 10 %	Бензол, толуол, этилбензол, ксилол (водные среды / ГХ-МС)	NaCl (25 %) $\tau = 10$ мин; $T = 50$ °С	$PrO = 0,7–0,9$ нг/л; $S_r (n=3) = 2–7$ %	[43]
37	ПС / ОУНТ	ДМФА	Бензопирен (водные среды / МАЛДИ-МС)	$\tau = 15$ мин; $T = 30$ °С	$PrO = 0,1–20$ нг/мл; $S_r (n=3) = 2–7$ %	[44]
38	ПЭТ / МИП НЧ	Дихлорметан; $\omega$ (ПЭТ) = 10 %	Пропранолол (водопроводная вода / ВЭЖХ-МС)	$m = 5$ мг; $c_a = 100$ нг/мл; $\tau = 1$ ч	-	[45]
39	ПВС / НЧ SiO <sub>2</sub>	Дистиллированная вода; $\omega$ (ПВС) = 10 %	Индиго кармин (водные среды / СФМ)	$m = 10$ мг; $c_a = 90–720$ мг/л; $pH = 5,2$ ; $\tau = 40$ мин	$Q = 495$ мг/г; $R = 82$ %	[46]
40	ПАН / ИНЧ 4-нитрофенол	ДМФА	4-Нитрофенол (водные среды / СФМ)	$m = 30$ мг; $c_a = 0,2–2,5$ ммоль/л; $pH = 9$ ; $\tau = 3$ ч	$Q = 121,6$ мкмоль/г	[47]
41	Полиуретан / MnO	ДМФА	Нитрофенол	20 г/л NaCl; $pH = 8$ ; $\tau = 20$ мин	$R = 90$ %; $PrO = 0,02–0,14$ нг/мл	[48]

Таблица 1.3 - Некоторые физико-химические характеристики, способы и условия получения и модификации НВ-сорбентов

№ п/п	Полимер	Раствор для электроформования	Условия модификации НВ	Аналиты (объект / метод)	Условия сорбции	Некоторые метрологические характеристики	Лит-ра
1	ПАН	ТГФ; $\omega$ (ПАН) = 10 %	$-C\equiv N \rightarrow -COOH$ Модификатор: 10 %-ный NaOH; $\tau = 1$ ч; $T = 80$ °C	Краситель BV14 (сточные воды / СФМ)	$m = 200$ мг; $c_a = 10$ мг/л; $pH = 7$ ; $\tau = 30$ мин; $T = 25$ °C	-	[49]
2		ДМФА; $\omega$ (ПАН) = 10 %	$-C\equiv N \rightarrow -CNH$ Модификатор: 1,66 М диметилгидразин	Катионные красители (сточные воды / СФМ)	$c_a = 200$ мг/л; $pH = 7$ ; $\tau = 4$ ч; $T = 25$ °C	$Q = 94,07; 110,62;$ 138,69 мг/г для MB, ST, RB	[50]
			$-C\equiv N \rightarrow -NH_2$ Модификатор: 80 %-ный гидразин; $T = 90$ °C	Фенол, 3-метоксифенол, 4-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол (природные воды / ВЭЖХ)	$m = 9$ мг; $c_a = 0,2-100$ нг/мл	$PrO = 0,004-0,06$ нг/мл; $R = 82$ % $Q = 4,28; 0,89;$ 2,74 нг/мл	[51]

Окончание таблицы 1.3

3	ПАН	ДМФА; $\omega$ (ПАН) = 10 %	Модификатор: 16,5 мл диэтиламина + 1 г $K_2CO_3$ ; $\tau = 2-6$ ч; $T = 95$ °С	Анионные красители (сточные воды / СФМ)	$m = 3-7$ мг; $c_a = 40$ мг/л; $pH = 2$ ; $\tau = 1$ ч	$Q = 155,28$ мг/г	[52]
4	ПЭС / полиэтиленимин	<i>N,N</i> - Диметилаце- тамид	Модификатор: глутар-альдегид / ацетон + 0,5 М HCl; $\tau = 2$ ч	Анионные красители, Pb (II), Cu (II), Cd (II) (водные среды)	$c_a = 100 - 2000$ мг/л; $pH = 1$ ; $\tau = 24$ ч	$Q = 1000; 344,83$ ; 454,44 мг/г	[53]
5	ПВС / полиакриловая кислота (ПАК)	ПВС : ПАК (1:1); $\omega$ (ПВС) = 10 %	Модификатор: допамин (2 мг/мл) + 10 мМ трис-буфер ( $pH = 8,5$ ); $T = 50$ °С	Метиленовый синий (сточные воды)	$m = 10-12$ мг; $c_a = 50-1000$ мг/л; $pH = 1$ ; $\tau = 3$ ч	$Q = 1147,6$ мг/г	[54]

Наиболее простой способ получения нановолокна-сорбента (НВ-сорбента, рис. 1.3, вариант I) базируется на электроформовании раствора индивидуального полимера. В этом случае в качестве матрицы сорбента органических соединений применяют полимеры на основе амидов (табл. 1.2, №1-4, 17-21), имидов (табл. 1.2, №5), метилметакрилатов (табл. 1.2, №6), эфириmidов (табл. 1.2, №7), лактидов (табл. 1.2, №8, 9, 23), этиленгликолей (табл. 1.2, №10, 27), стиролов (табл. 1.2, №11-16, 31), анилинов (табл. 1.2, №18), пирролов (табл. 1.2, №19-21, 26), акриловой кислоты (табл. 1.2, №22; табл. 3, №6), акрилонитрилов (табл. 1.2, №24, 28, 34; табл. 1.3, №1-4), этилен- и бутилентерефталатов (табл. 1.2, №29, 30, 32) и некоторых других.

Особое внимание при получении нановолокон уделяется выбору растворителя для исходного твердого полимера. Растворитель должен удовлетворять следующим основным требованиям [7]:

- температура кипения в интервале 80-200 °С;
- давление насыщенных паров в интервале 0,35-10 кПа при 20 °С;
- поверхностное натяжение не выше 0,05 Н/м;
- электропроводность в интервале  $10^{-6}$ - $10^{-2}$  См/м;
- относительная диэлектрическая проницаемость не более 100.

Так, применение низко летучего растворителя приводит к слипанию осажденных волокон между собой в трёхмерную сетчатую структуру, а использование высоко летучего растворителя может привести к засыханию формовочного электрода, увеличить диаметр формируемых волокон. Таким образом, необходимо, чтобы растворитель полностью улетучивался из волокон до того, как они осядут на коллектор. Также существенную роль играет электропроводность формовочного раствора, поскольку формирование струи происходит под действием электрического поля. Применение растворителей с высокой электропроводностью ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  См/м) позволяет получить гладкие волокна, в то время как при невысокой электропроводности раствора (менее  $10^{-6}$  См/м) происходит образование различных дефектов на волокнах [7]. Оптимальное значение поверхностного натяжения (менее 0,05 Н/м) формовочного раствора

обеспечивает образование струи и при этом предотвращает свободное истечение раствора.

В табл. 1.4 приведены основные физико-химические характеристики некоторых растворителей, применяемых при электроформовании.

**Таблица 1.4 - Основные характеристики растворителей полимеров, применяемых для электроформования**

<b>Растворитель</b>	<b>Диэлектрическая проницаемость</b>	<b>Коэффициент поверхностного натяжения, Н/м</b>	<b>T<sub>кипения</sub>, °С</b>
Ацетон	21,4	0,023	56
Вода	81,0	0,072	100
Диметилацетамид	37,8	0,052	165
Диметилформаид	36,7	0,036	153
Метиленхлорид	8,9	0,028	40
Муравьиная кислота	58,0	0,038	101
Тetraгидрофуран	7,4	0,024	66
Трифторуксусная кислота	39,0	0,013	72
Этанол	27,0	0,022	78

В связи с вышеизложенным наиболее распространенными растворителями для исходного полимера(ов) при электроформовании нановолокон являются: муравьиная кислота (табл. 1.2, №1-3, 17-22), диметилацетамид (табл. 1.2, №4; табл. 1.3, №5), диметилформаид (табл. 1.2, №5-7, 11-16, 24, 25, 28, 31; табл. 1.3, №2-3), дихлорметан (табл. 1.2, №6, 8-10, 23, 32), тетрагидрофуран (табл. 1.2, №7, 12-15, 25; табл. 1.3, №1), трифторуксусная кислота (табл. 1.2, №26, 29, 30).

Для извлечения полярных органических соединений важное значение при выборе исходного полимера имеют его гидрофильные свойства. К гидрофильным по своей природе относят полимеры, содержащие полярные функциональные группы, такие как -C(O)-OH, -OH, -C(O)H, >C=O, -NH<sub>2</sub>, -NH, -

$C(O)-NH_2$ ,  $-C(NH)-OR$ . Химическая модификация полимера, например, посредством гидролиза или сополимеризацией с гидрофильными мономерами позволяет варьировать его гидрофильные свойства. Так, например, химическая структура полиимида делает его пригодным для извлечения полярных органических соединений, таких как 2-хлорфенол, 2,6-диметилфенол, 2-нитрофенол, 2,4-дихлорфенола и 2,4,6-трихлорфенол. Авторы (табл. 1.2, №5) показали, что обработка НМ на основе полиимида ацетоном приводила к увеличению площади поверхности и улучшению его гидрофильных свойств. Кроме того, полиимид обладает хорошими физико-химическими свойствами, такими как термостабильность до 350 °С (что позволяет авторам (табл. 1.2, №5) проводить его десорбцию при высоких температурах) и химическая стойкость к большинству органических растворителей.

Широкое применение среди сорбентов органических соединений нашли НМ на основе полиамида. Алифатические полиамиды обладают хорошими механическими свойствами, что обусловлено высокой степенью кристалличности и наличием межмолекулярных водородных связей. Мембраны на основе полиамида применяются для извлечения хлорфенолов (табл. 1.2, №1), эстрогенов (табл. 1.2, №2), фосфорорганических пестицидов (табл. 1.2, №3), хлорбензолов (табл. 1.2, №18), анионных красителей (табл. 1.2, №21) и так далее. Так, авторы (табл. 1.2, №1) получают нановолокно из полиамида (ПА) диаметром 100-200 нм с площадью поверхности 18,4 м<sup>2</sup>/г, расстояние между волокнами находится в диапазоне 200-500 нм, что способствует быстрой диффузии растворов аналитов. Показано, что при увеличении концентрации ПА до 20 % масс. эффективность сорбции хлорфенолов возрастала, а затем снижалась, что объяснялось образованием волокон большего диаметра и уменьшением удельной площади поверхности. При этом степень извлечения для фенола, 2- и 4-хлорфенолов составила 84-98%.

Нановолокна на основе полистирола (ПС) перспективны для извлечения умеренно полярных или неполярных соединений с коэффициентом распределения *n*-октанол/вода – 1.5 или выше. Так, Lin и др. (табл. 1.2, №14-16)

рассматривают гидрофобные волокна ПС, в качестве сорбентов для извлечения масел и нефтепродуктов из водных сред, что важно при ликвидации последствий аварий разлива нефти. При этом высокопористые нановолокна ПС (размер пор 2-50 нм), полученные с помощью электроформования, обладают сорбционной емкостью в 3-4 раза выше, чем у коммерчески используемых волокон ПС.

Однако применение полистирола для извлечения органических соединений из водных образцов имеет ограничение, вследствие плохой смачиваемости, что может быть устранено включением в стирол соответствующих гидрофобных сополимеров. Такой подход реализован в работе (табл. 1.2, №25) введением метакриловой кислоты в матрицу НМ в качестве сополимера, что позволило повысить эффективность экстракции ряда ароматических соединений (нитробензол, 2-нафтол, бензол, *n*-гидроксибензоат, нафталин, *n*-дихлорбензол) из водных сред.

Авторы работы (табл. 1.2, №7) показали, что наличие в химической структуре полиэфиримида эфирной  $-C(O)H$ , а также имидной  $-C(O)-N(R)-C(O)$  групп, позволяющих связываться с рядом органических соединений по средству  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия, делает НМ на его основе перспективным сорбентом для эффективного извлечения некоторых полициклических углеводородов (нафталин, флуорен, аценафтилен, аценафтен) из водных сред. Разработанный метод с применением такого вида сорбента позволяет идентифицировать полиароматические углеводороды на уровне 1-5 нг/мл. Кроме того, полиэфиримид обладает высокой термической ( $t_{\text{плавл}} = 427\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{разлож.}} > 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и химической стабильностью, что также объясняет выбор его в качестве исходного полимера для электроформования.

Вторым способом получения НВ является сочетание полимеров различной природы с целью повышения эластичности полученного нетканого материала (контроль диаметра и пористости). При этом такой подход к приготовлению формовочного раствора является более простым и экономичным по сравнению, например, с необходимостью предварительной сополимеризации.

Так, в ряде работ (табл. 1.2, №17-21) в качестве одного из компонентов полимерной смеси применен полиамид-6, благодаря его хорошим сорбционным свойствам. Авторы (табл. 1.2, №19) оценивали сочетание полиамида-6 с полипирролом в НМ. Как указано, такой НМ характеризовался высокой площадью поверхности и пористостью, а также наличием функциональных групп полипиррола (-NH) и полярных групп полиамида-6 (>C=O, -NH), что способствовало эффективному извлечению полярных органических соединений, таких как хлорфенолы и анионные красители. Кроме того, одним из преимуществ такой полимерной комбинации является её устойчивость к органическим растворителям, применяемым в качестве элюентов.

Qi и др. использовали аналогичную полимерную систему для извлечения азосоединений (красителей) из природных вод (табл. 1.2, №21). Полиамид обеспечивал НВ-сорбенту превосходную механическую и химическую стабильность. При сравнении сорбционных свойств НМ на основе смеси полиамида и полипиррола и НМ на основе полиамида по отношению к моносulfонированным красителям было показано, что эффективность экстракции указанных аналитов возросла в 4 раза, если в НМ присутствовал полипиррол.

Полиамид в сочетании с полианилином применен в качестве сорбента хлорбензолов (табл. 1.2, №18). Комбинированный НМ обладал более высокой удельной поверхностью, механической прочностью, что способствовало его повторному применению для твердофазной экстракции органических соединений (до 100 циклов). При этом химическая структура полианилина обеспечивала связывание этих аналитов через  $\pi$ - $\pi$  и гидрофобные взаимодействия.

В работе (табл. 1.2, №17) исследован НВ-сорбент на основе полиамида и полиэтиленгликоля. Прямое электроформование полиамида затруднено из-за его низкой молекулярной массы и малой растворимости в летучих растворителях. Введение в состав НМ полиэтиленгликоля усиливало электропроводность полимерного раствора, что приводило к возможности получения более длинных,



однородных нановолокон с меньшим диаметром, наряду с более высокой площадью поверхности. Это позволило увеличить эффективность сорбции хлорфенолов в 2-3 раза. При этом по сравнению с НМ на основе только полиамида (первый способ получения НВ-сорбента) при применении полиамидного нановолокна с добавкой полиэтиленгликоля степень извлечения 2-хлорфенола возросла на 20%.

Третий способ создания нановолоконного сорбента заключается в получении композита на основе нетканого материала и наночастиц металлов (Ag, Cu), оксидов металлов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , CoO, NiO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и неметаллов ( $\text{SiO}_2$ ). Он подразделяется на два подхода: один основывается на включении готовых наночастиц в нановолокна после процесса электроформования, а другой представляет собой получение композитных нановолокон в процессе электроформования. Когда наночастицы включены в нановолокна, с одной стороны, они наделяют НМ новыми свойствами, улучшают их механические свойства, с другой стороны, НМ служат матрицей для наночастиц, защищая их от окисления и предотвращая их агрегацию.

Bagheri и др. предложили получение НВ-сорбента сочетанием наночастиц  $\text{SiO}_2$  с полиамидом для экстракции хлорбензолов из водных сред. Результаты исследования показали, что композит, содержащий наночастицы диоксида кремния, модифицированные цис-9-октадеценовой кислотой, обладает более высокой сорбционной способностью, чем те, которые получены с использованием чистого диоксида кремния и метил-диоксида кремния. Это связано с лучшей дисперсией наночастиц модифицированного кремнезема в полимере, а также с его химической структурой, которая усиливает гидрофобные и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия с аналитами. В работе (табл. 1.2, №29) было изучено влияние наночастиц неорганических оксидов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , CoO, NiO) в НМ на основе полиэтилентерефталата на эффективность экстракции летучих органических соединений (бензол, толуол, этилбензол, ксилол). Было показано, что исследуемый НМ на основе полиэтилентерефталата и наночастиц  $\text{SiO}_2$  сохраняет свою однородную структуру и высокую пористость, а диаметр

волокон не превышает 300 нм. Наибольшая степень извлечения бензола была достигнута при включении в НМ наночастиц  $\text{SiO}_2$ , предел обнаружения составил 0,9 нг/л.

Четвёртый способ состоит из двух этапов: первый – электроформование полимерного раствора; второй – модификация поверхности (введением функциональных групп) полученного НМ.

Так, в работе (табл. 1.3, №1) для замещения нитрильных групп ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) нановолокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) на карбоксильные группы ( $-\text{COOH}$ ) авторами [39] применен один из наиболее часто используемых способов – щелочной гидролиз раствором  $\text{NaOH}$ . Модификацию осуществляли при варьировании концентраций гидроксида натрия, температуры и времени. Для контроля и оценки полноты степени гидролиза применяли ИК-Фурье спектроскопию, а также гравиметрию для определения степеней конверсии нитрильной группы ПАН.

Также в качестве модифицирующего реагента ПАН нановолокна применен гидразингидрат с целью получения аминифункционального НМ (табл. 1.3, № 3). Результаты показали, что соответствующая функциональная модификация улучшает сорбционную способность нетканого материала на основе полиакрилонитрила по отношению к некоторым фенольным соединениям (фенол, 3-метоксифенол, 4-нитрофенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, пентахлорфенол).

## 1.2. Сорбция фенолов некоторыми алюмосиликатами

Для сорбционного концентрирования фенолов могут быть применены различные по природе сорбенты, например полимерные матрицы, активированные угли, силикагели, алюмогели, глинистые минералы (бентонит, монтморрилонит, глауконит) [55]. Последние составляют большой класс природных сорбентов, которые обладают значительной поглотительной способностью без всякой дополнительной обработки, что является их преимуществом перед искусственными сорбентами. Также повышенный интерес к ним объясняется их адсорбционными и структурными характеристиками (удельная площадь поверхности, большой объем микропор, широкий спектр поверхностных функциональных групп).

В табл. 1.5 представлены данные по сорбции одних из представителей фенольных соединений, а именно фенола и 4-нитрофенола, природными сорбентами на основе глинистых минералов за последние 10 лет.

Таблица 1.5 – Данные по сорбции некоторых фенолов сорбентами на основе глинистых минералов

№ п/п	Сорбент	Условия сорбции	Некоторые метрологические характеристики	Лит-ра
<i>Аналит - 4-нитрофенол</i>				
1	Цеолит, модифицированный $\beta$ -циклодестрином	$m = 0,5$ г; $c_a = 100$ мг/л; $\tau = 25$ мин; $pH = 3,5-4$	$Q = 800$ мкг/г; без модификации - $Q = 60$ мкг/г	[56]
2	Fe-наноцеолит $S_{уд} = 987$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,5$ г; $c_a = 100$ мг/л; $\tau = 180$ мин; $pH = 5$	$Q = 223$ мг/г; $R = 92,5$ %	[57]
3	Наноцеолит $S_{уд} = 698$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,6$ г; $c_a = 100$ мг/л; $\tau = 150$ мин; $pH = 6$	$Q = 156,7$ мг/г; $R = 70$ %	[58]

4	Бентонит	$c_a = 50$ мг/л; $t = 180$ мин; $pH = 6$	$Q = 284$ мг/г; $R = 98$ %	[59]
5	Каолинит $S_{уд} = 20,6$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,2$ г; $c_a = 50$ мг/л; $\tau = 120$ мин; $pH = 8$	$Q = 3,74$ мг/г; $R = 58,7$ %	[60]
6	ММТ, модифицированный N-оксид 4-метил-морфолином и N-оксид диметил-додециламином $S_{уд} = 245$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,3$ г; $c_a = 5-25$ мг/л; $\tau = 24$ ч; $pH = 7$	Увеличение $Q$ до 30 раз	[61]
7	Композит на основе ММТ, АУ и цемента $S_{уд} = 140$ м <sup>2</sup> /г	$c_a = 0,72$ ммоль/л; $\tau = 120$ мин; $pH = 3$	$Q = 0,28$ ммоль/г	[62]
8	Геокомпозит на основе Al-ММТ и АУ	$m = 0,1$ г; $c_a = 20$ мг/л; $\tau = 24$ ч; $pH = 3$	$R = 72$ %	[63]
9	ММТ, модифицированный ЦТАБ $S_{уд} = 15$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,1$ г; $c_a = 50$ мг/л; $\tau = 15$ мин; $pH = 5-6,5$	$Q = 3,74$ мг/г; $R = 79,1$ %	[64]
<i>Аналит - фенол</i>				
10	Цеолит Y (тип фожазит) $12Na_2O:1Al_2O_3:14SiO_2:270H_2O$ $S_{уд} = 558$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,13$ г; $c_a = 60$ мг/л; $\tau = 25$ мин; $pH = 5,5$	$Q = 78,4$ мг/г	[65]
11	Цеолит $S_{уд} = 740$ м <sup>2</sup> /г	$m = 0,13$ г; $c_a = 1$ г/л; $\tau = 60$ мин; $pH = 5,3$	$Q = 0,44$ ммоль/г	[66]

12	Цеолит $S_{y\partial} = 727 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 3 \text{ мг};$ $c_a = 120 \text{ мг/л};$ $\tau = 24 \text{ ч}$	$Q = 17,3 \text{ мг/г}$	[67]
13	Цеолит $S_{y\partial} = 49 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 0,10 \text{ г};$ $c_a = 90 \text{ мг/л};$ $\tau = 120 \text{ мин};$ $pH = 4$	$Q = 34,5 \text{ мг/г}$	[68]
14	Цеолит, модифицированный гуминовыми кислотами	$m = 0,15 \text{ г};$ $c_a = 75 \text{ мг/л};$ $\tau = 15 \text{ мин};$ $pH = 6,5$	$Q = 309,7 \text{ мг/г}$	[69]
15	Цеолит Y, модифицированный триметилхлорсиланом $S_{y\partial} = 821 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 0,1 \text{ г};$ $c_a = 50 \text{ мг/л};$ $\tau = 120 \text{ мин};$ $pH = 6$	$Q = 21,9 \text{ мг/г};$ $R = 60 \%$	[70]
16	Цеолит $S_{y\partial} = 98,5 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 0,1 \text{ г};$ $c_a = 100 \text{ мг/л};$ $\tau = 120 \text{ мин};$ $pH = 7$	$Q = 4,5 \text{ мг/г}$	[71]
17	Композит на основе цеолита и целлюлозы $S_{y\partial} = 78 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 2 \text{ г};$ $c_a = 10 \text{ мг/л};$ $\tau = 120 \text{ мин};$ $pH = 7$	$Q = 2,3 \text{ мг/г};$ $R = 83 \%$	[72]
18	Композит на основе цеолита X и АУ $S_{y\partial} = 872 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 1,5 \text{ г};$ $c_a = 100 \text{ мг/л};$ $\tau = 20 \text{ ч};$ $pH = 6,5$	$Q = 40,3 \text{ мг/г}$	[73]
19	ММТ	$m = 0,1 \text{ г};$ $c_a = 5 \text{ мг/л};$ $\tau = 5 \text{ ч}; pH = 5$	$Q = 14,3 \text{ мг/г}$	[74]
20	ММТ, модифицированный октадецилдигидроксиэтил- метиламмонием	$m = 0,3 \text{ г};$ $c_a = 100 \text{ мг/л};$ $\tau = 60 \text{ мин};$ $pH = 11$	$Q = 526,3 \text{ мг/г};$ $R = 70 \%$	[75]

21	Композит на основе на ММТ, АУ и цемента  $S_{уд} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 1,5 \text{ г};$ $c_a = 0,72$ ммоль/л; $\tau = 120 \text{ мин};$ $pH = 3$	$Q = 0,25 \text{ ммоль}/\text{г};$ $R = 80 \%$	[76]
22	Бентонит, модифицированный бензилгексадецилдиме- тиламмония хлоридом  $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$	$m = 0,1 \text{ г};$ $c_a = 10 \text{ мг}/\text{л};$ $\tau = 48 \text{ ч};$ $pH = 6$	$Q = 0,95 \text{ мг}/\text{г};$ $R = 98 \%$	[77]
23	Бентонит, модифицированный гексадецилтриметиламмония бромидом	$m = 0,2 \text{ г};$ $C_0 = 500 \text{ мг}/\text{л};$ $\tau = 60 \text{ мин};$ $pH = 5$	$Q = 49,5 \text{ мг}/\text{г}$	[78]
24	Глауконит 95 % концентрат	$m = 0,5 \text{ г};$ $c_a = 20 \text{ мг}/\text{л};$ $\tau = 250 \text{ мин};$ $pH = 10$	$Q = 0,25 \text{ мг}/\text{г};$ $R = 94 \%$	[79-81]

К числу глинистых минералов-сорбентов относят цеолиты, которые имеют широкую распространенность и низкую себестоимость. Поскольку сорбционная способность цеолита по отношению к 4-НФ ограничена из-за структурных особенностей минерала, авторами [56] была предложена методика его модификации с помощью катионных ПАВ, в частности  $\beta$ -циклодекстрина. Результаты исследования показали, что сорбционная емкость модифицированного цеолита выше, чем у исходного в 8 раз.

В последние годы ученые проявляют интерес к синтезу нанокристаллических цеолитов для очистки вод от органических токсикантов. Так, в работе (табл. 1.5, №2) была оценена целесообразность использования Fe-наноцеолита для удаления 4-НФ из сточных вод. Максимальная сорбционная емкость по отношению к 4-НФ составила 223 мг/г. Таким образом, наноцеолит, обладая высокой сорбционной способностью, может быть использован как эффективный и экономичный сорбент для очистки сточных вод от нитрофенолов.

Одним из направлений синтеза новых сорбентов является получение органоглин с заданным комплексом свойств, связанное со взаимодействием органических модификаторов и глинистых минералов. Так, для гидрофобных органических соединений такие модифицированные оргонофильные глины проявляют высокие сорбционные свойства. Наиболее часто используемыми органическими модификаторами для синтеза органоглин являются катионы четвертичного аммония с общей формулой  $(\text{CH}_3)_n\text{NRX}$ , где R представляет собой ароматический или алкильный углеводород ( $n = 1-3$ ), а X = Cl, Br, I [82].

Так, авторами [70] была изучена сорбция фенола из водных растворов цеолитом Y, модифицированным путём силилирования. Модификацию цеолита проводили путём химического осаждения триметилхлорсилана. Полученные результаты показали, что модификация силилированием увеличивает скорость адсорбции фенола примерно на 30%, что связано с увеличением гидрофобности цеолита за счёт замещения Н силанольных групп триметилсилильными группами  $((\text{CH}_3)_3\text{Si}-)$ , также степень извлечения фенола из водных растворов возрастает с увеличением отношения Si/Al в сорбенте (чем больше отношение Si/Al, тем больше гидрофобный характер цеолита).

Одним из представителей природных сорбентов органических токсикантов является бентонит, состоящий из смектитовых глинистых минералов, таких как монтмориллонит, сапонит, гекторит и нонтронит. Бентонитовые глины проявляют способность к набуханию в водной суспензии, поэтому обычно проявляют более высокую адсорбционную способность для органических загрязнителей по сравнению с не набухающими каолиновыми и иллитовыми глинами [83]. В работе (табл. 1.5, №4) изучена возможность применения бентонита в качестве недорогого сорбента для извлечения 4-НФ из загрязнённых вод. Установлено, что изотермы его сорбции хорошо описываются классическим уравнением Ленгмюра, максимальная сорбционная емкость составила 284 мг/г. При этом повышение температуры и увеличение  $pH$  больше, чем  $pK_a$  (для 4-НФ  $pK_a = 7,15$ ) отрицательно влияли на адсорбционную способность бентонита по отношению к 4-нитрофенолу. Это связано с

формированием электростатического отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью бентонита и частично отрицательным зарядом 4-НФ. Авторами [77] синтезирован орагобентонит путём включения гексадецилтриметиламмония бромида. Установлено, что исходный бентонит не эффективен для сорбции фенола, в то время как применение модифицированного сорбента позволяет достигнуть значения степени извлечения фенольных соединений из водных сред до 60 %.

\* \* \*

Обзор данных литературы показал, что одними из перспективных твёрдофазных сорбентов органических соединений являются нановолокна, полученные относительно простым и гибким в управлении методом электроформования. По сравнению с типичными сорбентами нановолокна обладают рядом преимуществ: сверхвысоким соотношением площади поверхности к объёму; улучшенными механическими свойствами; высокой пористостью и увеличенной пропускной способностью, что делает их перспективными для сорбционного концентрирования различных по природе аналитов и позволяет применять для создания тест-средств определения органических соединений, в том числе фенолов. Для создания таких нановолоконных сорбентов преимущественно применяют такие полимеры, как – полиамид, полиимид, полиакрилонитрил и полиуретан. Среди природных сорбентов выделяют класс глинистых минералов – алюмосиликатов, в частности, *глаукониты*, которые отличаются экологичностью, доступностью, а также хорошими сорбционными свойствами. Однако для эффективного извлечения фенолов в большинстве случаев требуется модификация глин с помощью, например, катионных ПАВ.

Таким образом, для сорбционного концентрирования, а также тест-определения одних из приоритетных органических загрязнителей вод – фенола и его монозамещенных – нами предложены два различных по природе сорбента: синтетические нановолокна и природный минерал – глауконит Саратовской области.



## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Применяемые в работе реактивы и оборудование

#### *Оборудование*

1. Шкаф сушильный SNOL 58/350 (Литва).
2. Шейкер Elrap горизонтальный (Laboratory shaker type 358S, Польша) для создания вращательного движения жидкости в пробирках и лабораторной посуде с плоским дном.
3. Центрифуга «Eppendorf» (Centrifuge 5430 R, Германия).
4. Весы аналитические общего типа AND HR-250AZG I специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 252 г/ 0,1 мг по ГОСТ 24104-88Е (Япония).
5. *pH*-метр «*pH*-150 М» (Белоруссия).
6. Магнитная мешалка US-6100А (Россия).
7. Дозаторы Экрос ОП-100-1000 мкл; 10-100 мкл (Россия).
8. Установка бескапиллярного электроформования Elmarco “Nanospider NS Lab 200” (Чехия).

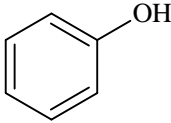
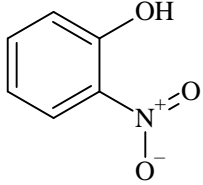
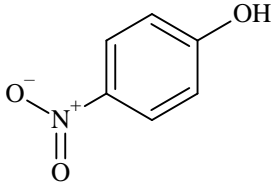
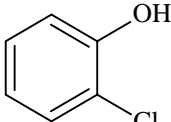
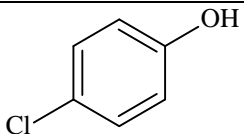
#### *Посуда*

1. Колбы мерные 22-го класса точности, номинальной вместимостью 25, 50, 100, 250, 500, 1000 мл, ГОСТ 1770-74.
2. Колбы стеклянные лабораторные конические номинальной вместимостью 100 и 250 см<sup>3</sup>, типа Кн, ГОСТ 25336.
3. Пробирки стеклянные, ГОСТ 1770-74.
4. Пипетки 1, 2-го класса точности номинальной вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 мл, ГОСТ 29227-91.
5. Стаканы стеклянные мерные 2-го класса точности, номинальной вместимостью 100, 200, 250 мл, ГОСТ 1770-74.
6. Воронки стеклянные, лабораторные тип В стекло ХС, ГОСТ 25336-82.
7. Фильтры зольные «чёрная лента», d=15 см, ГОСТ 12026-76.

### Реактивы

1. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.
2. Вода деионизированная, ГОСТ 52501-2005.
3. ПАН волокно, ГОСТ 30713-2000.
4. ПА-6, ГОСТ 17648-83.
5. ПУ, ГОСТ 14896.
6. Диметилформамид ( $C_3H_7NO$ ), ГОСТ 20289-74.
7. Бутилацетат ( $C_6H_{12}O_2$ ), ГОСТ 22300-76.
8. Спирт этиловый ректификационный ( $C_2H_5OH$ ), ГОСТ 5962-67.
9. Кислота соляная (HCl), х.ч., ГОСТ 3118-77.
10. Кислота уксусная ( $CH_3COOH$ ), ч.д.а., ГОСТ 61-75.
11. Кислота муравьиная (HCOOH), ч.д.а., ГОСТ 5848-73.
12. Натрия карбонат безводный ( $Na_2CO_3$ ), ГОСТ 5100-85.
13. Гидроксид натрия (NaOH), ч.д.а., ГОСТ 9285 - 78.
14. Аммиак водный ( $NH_3 \cdot H_2O$ ), ч.д.а., ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.
15. Нитрит натрия ( $NaNO_2$ ), х.ч., ГОСТ 4197-74.
16. Гексацианоферрат (III) калия ( $K_3Fe(CN)_6$ ), х.ч., ГОСТ 4206.
17. Магнезон I ( $C_{12}H_9O_4N_3$ ), ч.д.а., ТУ 6-09-166-74.
18. 4-Нитроанилин ( $C_6H_6N_2O_2$ ), х.ч., ГОСТ 5274-75.
19. 4-Аминоантипирин ( $C_{11}H_{13}N_3O$ ), ч.д.а., ТУ 6-09-3948.
20. Меди (II) сульфат ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), ч.д.а., ГОСТ 4165-78.
21. Боргидрид натрия ( $NaBH_4$ ), 98% (Sigma).
22. Гидразин гидрат, ГОСТ 19503-88, 64 %-ный раствор.
23. Ряд фенольных соединений и их некоторые свойства, представлены в табл. 2.1.

**Таблица 2.1 - Структурные формулы и некоторые физико-химические параметры  
аналитов - фенолов**

Аналит	Структурная формула	М, г/моль	logP	pKa
Фенол		94	1,48	9,89
2-Нитрофенол		139	1,71	7,21
4-Нитрофенол			1,57	7,16
2-Хлорфенол		128,5	2,04	8,56
4-Хлорфенол			2,43	9,14

## 2.2. Методики приготовления растворов

### *Приготовление формовочных растворов*

Полиакрилонитрил (ПАН). Для приготовления 13 %-ного формовочного раствора полиакрилонитрила навеску 14,9430 г ПАН помещали в коническую колбу (250 мл) и заливали 100 мл ДМФА, непрерывно перемешивая при комнатной температуре в течение 2 ч на магнитной мешалке.

Полиамид-6 (ПА-6). Для приготовления 15 %-ного формовочного раствора полиамида-6 навеску 14,9430 г ПА-6 помещали в коническую колбу (250 мл), заливали 100 мл раствора уксусной и муравьиной кислоты в соотношении 2 : 1 и непрерывно перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч.

Полиуретан (ПУ). Для приготовления 10 %-ного формовочного раствора полиуретана навеску 9,9670 г ПУ помещали в коническую колбу (250 мл),

заливали 100 мл раствора диметилформамида и бутилацетата в соотношении 1 : 1, непрерывно перемешивая при температуре 60 °С в течение 4 ч.

#### *Приготовление растворов реагентов*

Фенол, 2-нитрофенол (2-НФ), 4-нитрофенол (4-НФ), 2-хлорфенол (2-ХФ), 4-хлорфенол (4-ХФ). Для приготовления исходных растворов фенолов с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М навески фенола, 2- и 4-НФ, 2- и 4-ХФ массой 0,0940, 0,1390 и 0,1280 г соответственно растворяли в мерной колбе вместимостью 100 мл в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед применением. Хранили в стеклянной посуде с пришлифованными пробками в темноте при +4 °С.

4-Нитроанилин ( $C_6H_6N_2O_2$ ). Для приготовления исходного раствора 4-нитроанилина концентрацией 0,1 М навеску 0,3450 г реактива растворяли в 25 мл этилового спирта. Хранили в посуде из тёмного стекла при +4 °С.

4-Аминоантипирин ( $C_{11}H_{13}N_3O$ ). Для приготовления исходного раствора 4-аминоантипирина концентрацией 0,1 М навеску 1,0163 г реактива растворяли в 50 мл дистиллированной воды, фильтровали и переносили в посуду из тёмного стекла.

Магнезона I ( $C_{12}H_9O_4N_3$ ). Щелочной раствор магнезона I с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М готовили растворением навески 0,0647 г в 0,1 М растворе NaOH в колбе на 25 мл.

Нитрит натрия ( $NaNO_2$ ). Для приготовления исходного раствора концентрацией 0,1 М навеску  $NaNO_2$  массой 0,3440 г переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки.

Гидроксида натрия (NaOH). Для приготовления 10 М раствора гидроксида натрия навеску щелочи 20 г помещали в термостойкий стакан и порциями добавляли дистиллированную воду до полного растворения. Затем перемещали раствор в колбу объёмом 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрацию NaOH варьировали разбавлением 10 М раствора.

Карбонат натрия ( $Na_2CO_3$ ). Для приготовления 2 М раствора карбоната натрия навеску 5,3 г реагента переносили в мерную колбу 25 мл и растворяли в дистиллированной воде.

Уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH). Для приготовления 2н. раствора уксусной кислоты 120 мл концентрированной CH<sub>3</sub>COOH (плотность 1,24 г/мл) переносили в мерную колбу объёмом 1000 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Аммиак водный (NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O). Раствор 2н. аммиака готовили разбавлением дистиллированной водой 165 мл концентрированного NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (плотность 1,1 г/мл) в мерной колбе вместимостью 1 л.

Гексацианоферрат (III) калия (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>). Для приготовления исходного 8 %-ного раствора K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> навеску 4 г реактива растворяли в 50 мл дистиллированной воды, фильтровали и переносили в посуду из тёмного стекла.

Меди (II) сульфат (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O). Для приготовления исходного раствора сульфата меди (II) концентрацией 0,2 М навеску 1,2480 г реактива переносили в мерную колбу объёмом 25 мл и растворяли в деионизированной воде.

Боргидрид натрия (NaBH<sub>4</sub>). Для приготовления исходного раствора боргидрида натрия концентрацией 0,1 М навеску 0,0400 г реактива переносили в пробирку и растворяли в 10 мл деионизированной воды.

#### *Приготовление ацетатно-аммиачных буферных растворов*

Для приготовления ацетатно-аммиачных буферных растворов с необходимым значением *pH* смешивали растворы аммиака (2н.) и уксусной кислоты (2н.) в пропорциях, представленных в табл. 2.2.

**Таблица 2.2 – Объёмы водных 2н. растворов NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>COOH**

<i>pH</i>	V(NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O), мл	V(CH <sub>3</sub> COOH), мл
3	0,7	99,3
4	14,1	85,9
5	40,3	59,7
6	48,8	51,2
7	50,0	50,0
8	50,7	49,3
9	55,9	44,1
10	79,4	20,6

### 2.3. Методы исследования

*Метод сканирующей электронной микроскопии.* Получены микрофотографии поверхности исследуемых образцов нетканых материалов и глауконита с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, производства фирмы Tescan, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Чехия). Разрешающая способность микроскопа – 1 нм, чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10 мм<sup>2</sup>.

*Адсорбционный метод Брюннера-Эммета-Теллера (БЭТ).* Для определения удельной поверхности глауконита и полученных нетканых материалов методом БЭТ регистрировали изотермы адсорбции на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e (США). Расчёт распределения пор по радиусам осуществляли методом Баррета-Джойнера-Халенды (ВНН).

*Метод ИК – спектроскопии.* ИК-спектры образцов нетканых материалов ПАН, ПА-6 и ПУ получены при помощи пятилучевого ИК–Фурье спектрометра Nicolet 6700 THERMO SCIENTIFIC производства фирмы Intertech Corporation (США). Стандартный спектральный диапазон составляет 7800 – 350 см<sup>-1</sup> при разрешении 0,09 см<sup>-1</sup>.

*Рентгенофазовый анализ.* Для определения фазового состава образцов глауконита использовались дифрактометры ДРОН-3,0 (НПП "Буревестник", Россия) и ARL X'TRA (Thermo, Швейцария). Рентгенофазовый анализ образцов проводился с применением CuK $\alpha$ -излучения ( $\lambda_{CuK\alpha}=0,15412$  нм) в диапазоне углов  $2\Theta$  (3-80 градусов). В первом случае использована геометрия измерений Брегга-Брентано, пошаговый режим сканирования со скоростью 1-2 градуса, время накопления сигнала 1 секунда. Для идентификации фаз на дифрактометре ARL X'TRA использовались библиотеки международной электронной базы дифракционных стандартов – базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File – 2) в программе Crystallographic Search-Match Version 3,1,0,2.

*Спектрофотометрия.* Электронные спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (Япония). Предел допускаемых значений абсолютной погрешности: по шкале  $\lambda \pm 0,3$  нм, по коэффициенту пропускания  $\pm 1\%$ . Метод применяли для количественной оценки фенола, 2-, 4-нитрофенолов и 2-, 4-хлорфенолов в растворах до и после сорбции.

*Флуориметрия.* Электронные спектры интенсивности флуоресценции исследуемых растворов регистрировали на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Предел допускаемой абсолютной погрешности установки длин волн  $\pm 1,0 \%$ . Метод применяли для количественной оценки фенола до и после сорбции.

*Цветометрически* оценивали содержание фенолов и их производных в водах после твёрдофазной экстракции с применением математической обработки цифровых изображений окрашенных зон тест-средств, снятых зеркальным фотоаппаратом Nikon 5100 в специализированном боксе, снабжённом лампами дневного света. Параметры фотоаппарата: ISO – 160, выдержка – 1/250, приближение – 18 мм, F – 3,5. Объектив AF-S Nikkor 18-55 мм. Качество изображений – RAW.

## **2.4. Методики определения фенолов**

### **2.4.1. Фотометрическое и флуориметрическое определение фенола**

*Фотометрия.* Оптическую плотность растворов фенола измеряли при  $\lambda_{\max} = 269$  нм. В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду. Для построения градуировочного графика готовили растворы с концентрацией фенола от 0,1 до 0,5 ммоль/л. Градуировочный график характеризуется уравнением вида:  $y = 0,0015x + 0,0035$  с коэффициентом корреляции 0,999.

*Флуориметрия.* Интенсивность флуоресценции раствора фенола измеряли в диапазоне длин волн 250 - 300 нм. Установлено, что проведение аналитического определения при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм и длине волны регистрации  $\lambda_{\text{рег}} = 290$  нм позволяли осуществлять количественное определение массовой концентрации фенола в диапазоне концентраций от 0,025 до 0,5 мг/л с достаточно высокой точностью. Градуировочный график характеризуется уравнением вида:  $y = 1221x + 35,693$  с коэффициент корреляции 0,999.

#### **2.4.2. Спектрофотометрическое определение нитрофенолов**

Для спектрофотометрического определения нитрофенолов (НФ) применяли реакцию с аммиаком: к 4 мл водного раствора НФ добавляли 1 мл раствора аммиака с концентрацией 5 мас. %, через 5 мин измеряли оптическую плотность полученного раствора при  $\lambda_{\text{max}} = 415$  нм относительно дистиллированной воды. Для построения градуировочных графиков готовили стандартные растворы 2- и 4- НФ с концентрациями 200 мг/л. В мерных колбах разбавлением стандартного раствора готовили серию растворов с содержанием 2-НФ в интервале концентраций 1 – 35 мг/л и 4-НФ в интервале концентраций 1 – 8 мг/л. Градуировочные графики характеризуются уравнениями вида:  $y = 0,029x + 0,004$  с коэффициентом корреляции 0,999 и  $y = 0,127x + 0,008$  с коэффициентом корреляции 0,999 для 2- и 4-НФ соответственно.

#### **2.4.3. Спектрофотометрическое определение по реакции с 4-аминоантипирином и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$**

В пробирках общим объемом 10 мл вносили раствор фенола, 0,05 мл  $1 \cdot 10^{-1}$  М спиртового раствора 4-аминоантипирина, 0,05 мл 8 %-ный  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  и 1 мл 1,25 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержимое тщательно перемешивали. После чего оптическую плотность полученного раствора регистрировали через 2; 10; 20; 30 мин в спектральном диапазоне 200 – 800 нм. Градуировочный график



характеризуется уравнением вида:  $y = 0,1172x + 0,0512$  с коэффициентом корреляции 0,997.

#### **2.4.4. Спектрофотометрическое определение по реакции с 4-нитрофенилдиазонием**

В пробирки помещали по 0,15 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М спиртового раствора 4-нитроанилина, 0,15 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{NaNO}_2$  и 0,5 мл 1 М  $\text{HCl}$ , тщательно перемешивали и оставляли на 5 минут. Затем добавляли 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл исходного  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора фенола, 0,25 мл 2 М раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , дистиллированной воды до 5 мл и тщательно перемешивали. Через 10 минут измеряли оптическую плотность полученных растворов при  $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм относительно раствора сравнения. Градуировочные графики характеризуются уравнениями вида:  $y = 0,1289x - 0,0925$  с коэффициентом корреляции 0,999 и  $y = 0,1475x - 0,0982$  с коэффициентом корреляции 0,999 для фенола и 2-хлорфенола соответственно.

#### **2.5. Методики сорбции фенолов в статических условиях**

##### *1) Методика изучения сорбции фенолов глауконитом.*

Для изучения кинетики сорбции навески глауконита помещали в конические колбы вместимостью 100 мл, добавляли 25 мл анализируемых растворов и перемешивали на горизонтальном шейкере. По истечению определенного времени, сорбент отделяли от раствора фильтрованием через двойной складчатый фильтр «чёрная лента» и определяли остаточную концентрацию фенолов фотометрически.

Для изучения влияния массы глауконита на процесс сорбции навески сорбента от 0,1 до 2,0 г помещали в конические колбы, добавляли 25 мл анализируемых растворов фенолов и перемешивали на шейкере до установления сорбционного равновесия.

Для изучения влияния  $pH$  на процесс сорбции навески сорбента помещали в конические колбы, добавляли 25 мл анализируемых растворов, предварительно доведенные до метки ацетатно-аммиачным буферным раствором ( $pH = 2-10$ ) и перемешивали на шейкере до установления сорбционного равновесия.

2) *Методики изучения сорбции фенолов неткаными материалами.*

Для изучения кинетики сорбции азопроизводных фенолов образцы НМ ( $\sim 0,030$  г) помещали в конические колбы, добавляли 10 мл анализируемых растворов и перемешивали на горизонтальном шейкере. Через равные промежутки времени отбирали аликвотную часть (500 мкл) раствора, переносили в пробирки «Эппендорфа» и фотометрически определяли их остаточную концентрацию.

Изучение влияния  $pH$  растворов на сорбцию фенолов и их азосоединений проводили с учетом кинетики сорбции с использованием ацетатно-аммиачного буферного раствора в интервале  $pH = 2-10$ . Контроль  $pH$  проводили с применением портативного  $pH$ -метра.

По полученным экспериментальным данным проводили расчет количественных характеристик сорбции фенолов по нижеприведенным уравнениям: значения степени извлечения ( $R$ , %), сорбционной ёмкости ( $Q$ , мг/г) коэффициента концентрирования ( $K$ ) и коэффициента распределения ( $D$ ):

$$R = 100 \cdot (c_0 - c) / c_0, \quad Q = [(c_0 - c) \cdot V] / m,$$
$$D = R \cdot V / [(100 - R) \cdot m], \quad K = (m_1 / m) \cdot R,$$

где:  $c_0$  и  $c$  – концентрации определяемых фенолов до и после сорбции соответственно (мг/л);  $m_1$  – масса анализируемого раствора, равная его объему, ( $\rho_{p-pa} = 1$ ) (г);  $m$  – масса навески сорбента (г),  $R$  – степень извлечения (%);  $V$  – объем анализируемого раствора (л).

### ГЛАВА 3. ГЛАУКОНИТ – КАК СОРБЕНТ ФЕНОЛОВ

Одним из широко распространённых минералов, применяемых в качестве природного сорбента по отношению к ряду органических соединений, является глауконит – водный алюмосиликат железа, кремнезема и оксида калия переменного состава общей формулой:  $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2 [Si_3AlO_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$  [84]. Глауконит является представителем группы алюмосиликатов, к которым относят полевые шпаты (альбит, ортоклаз, анортит), глинистые минералы (монтмориллонит и каолинит) и слюды. Глауконит входит в состав глинисто-сланцевой группы (рис. 3.1).

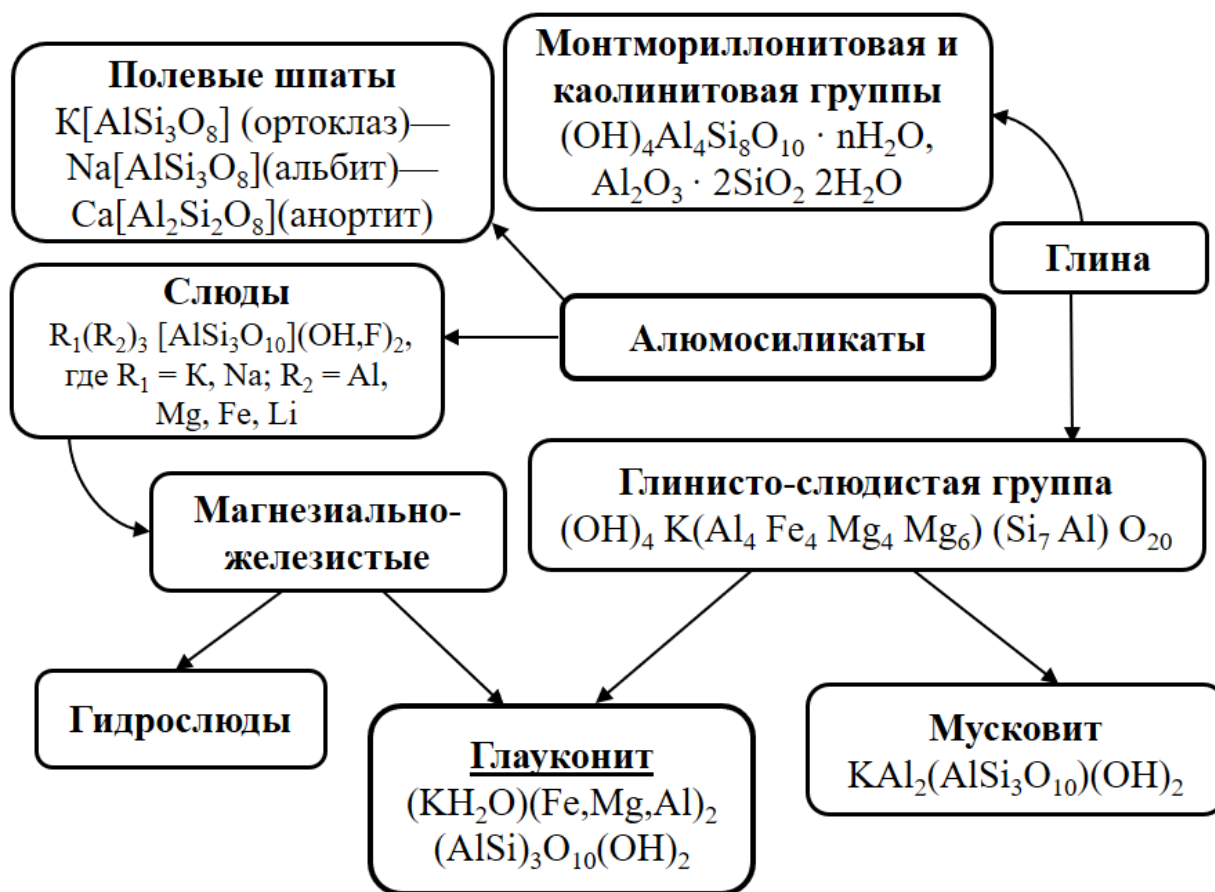


Рисунок 3.1 – Классификация алюмосиликатов.

Структура минерала имеет однотипные алюмосиликатные слои 2 : 1, разделенные прослойками из катионов  $K^+$  (слюда), воды и обменных катионов (монтмориллонит), то есть структуру трехслойных силикатов: в их кристаллической решетке одной сетке октаэдров соответствуют две сетки тетраэдров, обращенных навстречу друг к другу (рис. 3.2). Ионы кремния в тетраэдрах способны замещаться на ионы алюминия, что приводит к возникновению положительного заряда [85].

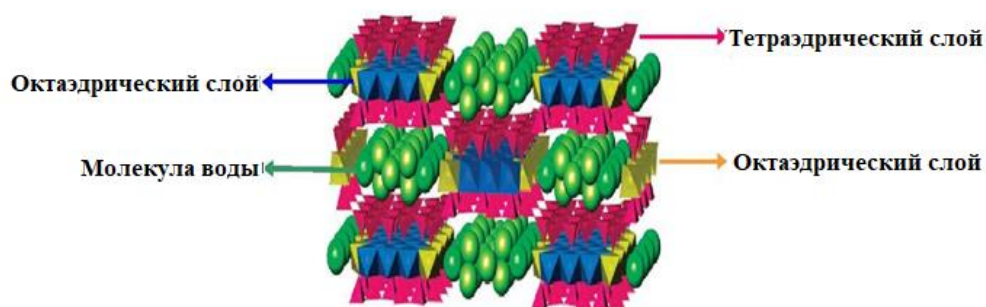


Рисунок 3.2 - Трехмерная модель структуры глауконита.

### 3.1. Физико-химические характеристики глауконита

Глауконитовый песок, используемый в настоящей работе, добывали на Белоозерском месторождении Лысогорского района Саратовской области, для удаления фракции диоксида кремния, а также механических и др. примесей, образцы глауконитового песка фракционировали по размерам на стандартных ситах, отбирали фракцию 200–500 мкм (содержание глауконита ~ 90%) и высушивали до постоянной массы при температуре 115 °С.

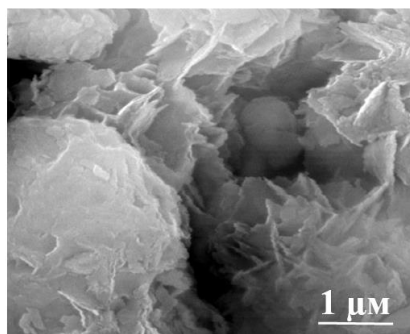


Рисунок 3.3 - Электронная микрофотография глауконита.

Структуру образцов глауконита изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Пример микрофотографии глауконита представлен на рис. 3.3, на которой видна типичная для таких минералов слоистая структура с многочисленными наноразмерными чешуйками глиняных частиц с листоподобной морфологией.

Для установления адсорбционных характеристик глауконита, проводили измерение удельной площади поверхности, общей пористости и распределения пор по радиусам методом БЭТ (табл. 3.1).

**Таблица 3.1 – Удельная поверхность и пористость глауконита**

Удельная поверхность, (м <sup>2</sup> /г)		19,7
Общий объем пор, (см <sup>3</sup> /г)		0,013
d <sub>сред.</sub> микропор, нм		3,2
Разделение пор по диаметрам, %	2,0-10 нм	52
	10-20 нм	34
	Более 20 нм	14

Полученные результаты свидетельствуют о принадлежности глауконита к микропористым образцам, преимущественно содержащим поры диаметром от 2 до 10 нм, с относительно небольшой внешней поверхностью ( $S_{уд} = 19,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Фазовый состав образцов глауконита определяли с помощью рентгеновских дифрактограмм (рис. 3.4). Химический состав глауконита отражен в табл. 3.2.

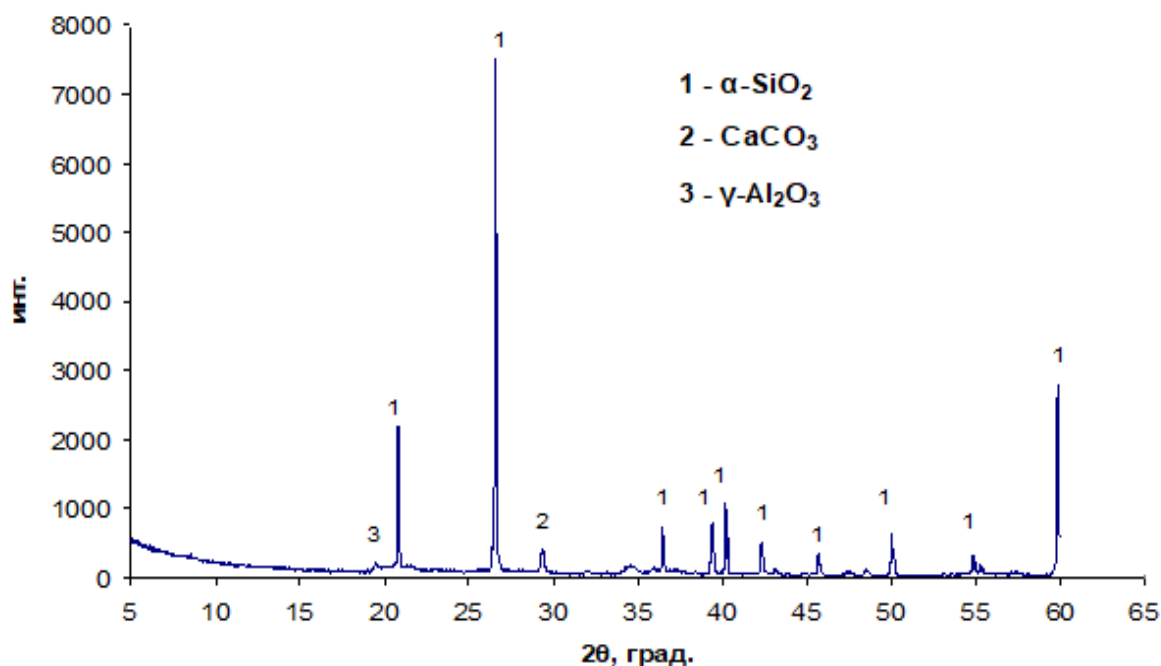


Рисунок 3.4 - Дифрактограмма глауконита.

Таблица 3.2 – Химический состав глауконита

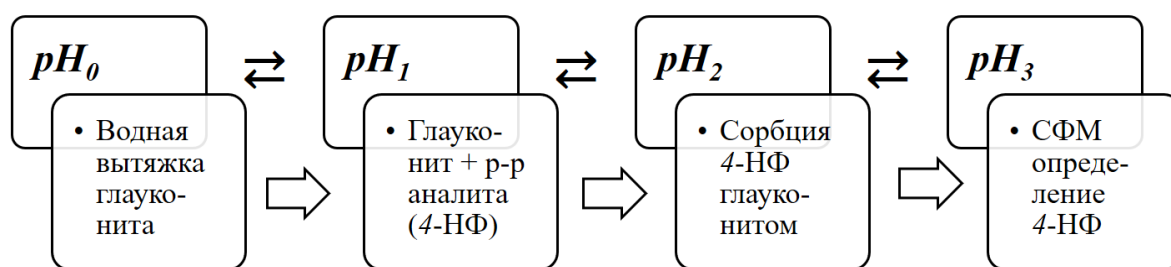
Масс. %							
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZrO <sub>2</sub>
15,1	46,4	19,5	14,2	4,6	0,06	0,03	0,02

Как показало исследование, в образцах глауконита преимущественно присутствуют монтмориллонит,  $\alpha$ -кварцит и кальцит. В следовых количествах встречаются: каолинит, кристобалит и тридимит (модификации оксида кремния); анкерит (представитель сложных карбонатов из группы доломита) и плагиоклаз (полевые шпаты).

### 3.2. Сорбция 4-нитрофенола и фенола глауконитом

Сорбционная способность глауконита Белоозерского месторождения по отношению к фенолам ранее не изучалась. Однако известны работы, в которых данный алюмосиликат был применен как эффективный сорбент для концентрирования ионов тяжёлых металлов, таких как Cu(II), Pb(II), Fe(III) и Mn(II) [86], а также некоторых лекарственных соединений (тетрациклина, дротаверина и амборксолола) [87]. Для оценки сорбционных свойств глауконита по отношению к фенолам в качестве модельного соединения в настоящей работе выбран 4-нитрофенол (4-НФ), который имеет максимум поглощения в видимой области спектра, что позволяет контролировать его содержание фотометрически.

Важным фактором при изучении сорбции 4-НФ является  $pH$  на всех стадиях сорбционно-фотометрического определения. Таким образом, предложена многостадийная схема контроля  $pH$ :



На первом этапе установлено, что водная вытяжка глауконита имеет  $pH_0 \sim 8$ , поэтому на следующем этапе изучено влияние глауконита на  $pH_1$  растворов 4-НФ. Так, 4-нитрофенол может находиться в растворе как в форме *A*, так и в аци-форме *B*. При образовании аци-формы, атом водорода из фенольного гидроксила переходит к атому кислорода в нитрогруппе (рис. 3.5).

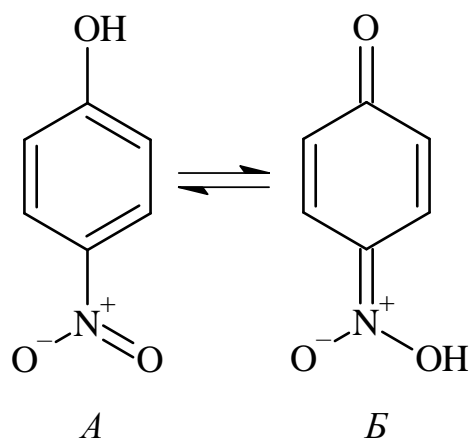


Рисунок 3.5 – Таутомерия 4-нитрофенола.

Фотометрически изучено поведение 4-нитрофенола при различных  $pH$  (в щелочной, нейтральной и кислой средах). Полученные спектры (рис. 3.6) демонстрируют, что в кислой и нейтральной средах равновесие смещено в сторону формы *A* (рис. 3.5), и они характеризуются одним максимумом поглощения при  $\lambda_{max} = 317$  нм. В щелочной среде равновесие смещено в сторону аци-формы,  $\lambda_{max} = 401$  нм, раствор приобретает желтую окраску.

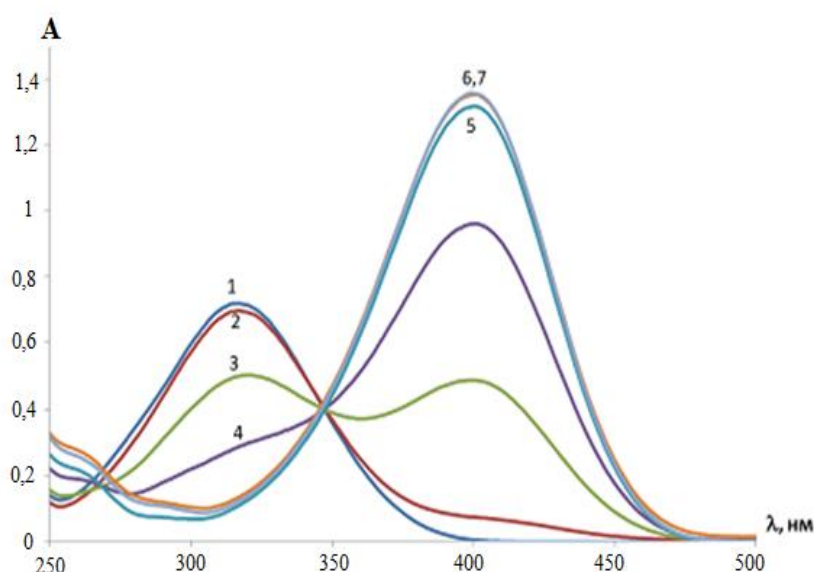


Рисунок 3.6 - Спектры поглощения 4-НФ при различных  $pH$ :  
1 – 3; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 7;  
5 – 8; 6 – 9; 7 – 10.

В спектрах поглощения 4-НФ в водной вытяжке глауконита (навеска глауконита 0,50 г, растворенная в 25 мл дистиллированной воды) появляется максимум поглощения при 400 нм, характерный для аци-формы *Б* (рис. 3.7). Поскольку глауконит содержит силанольные группы и проявляет свойства слабого основания, это и приводит к формированию слабощелочной среды, смещая, при этом, равновесие (рис. 3.5) в сторону образования этой формы.

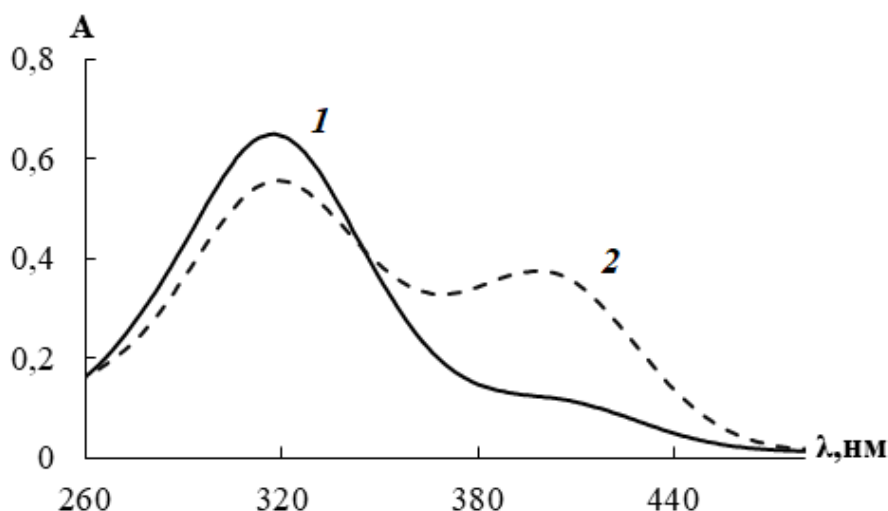


Рисунок 3.7 - Спектры поглощения 4-НФ: 1 - вода, 2 - водная вытяжка глауконита.

При проведении сорбции фенолов для некоторых аналогов глауконита – природных алюмосиликатов – приводят противоречивые данные по рекомендуемым в качестве оптимальных значений  $pH$  в диапазоне от 3 до 8 [56, 59-61]. Согласно [56, 60, 61], для некоторых твердофазных сорбентов оптимальным  $pH$  для сорбции 4-НФ является  $pH = 3$ , что обусловлено сорбцией нитрофенола преимущественно в молекулярной форме, поэтому для таких систем необходимо подкисление исходного раствора. Учитывая вышесказанное, в настоящей работе сорбцию 4-НФ глауконитом проводили при  $pH = 3$ , для этого в водную суспензию глауконита по каплям добавляли 0,01 М раствор HCl до необходимого значения  $pH$ , который контролировали в течение 10 – 30 минут до момента достижения равновесных значений  $pH$ .



На рис. 3.8 приведена кинетическая кривая сорбции 4-НФ глауконитом из 100 мл раствора с исходной концентрацией нитрофенола 100 мг/л, из которой видно, что равновесное значение сорбции достигается в течение ~ 20 минут.

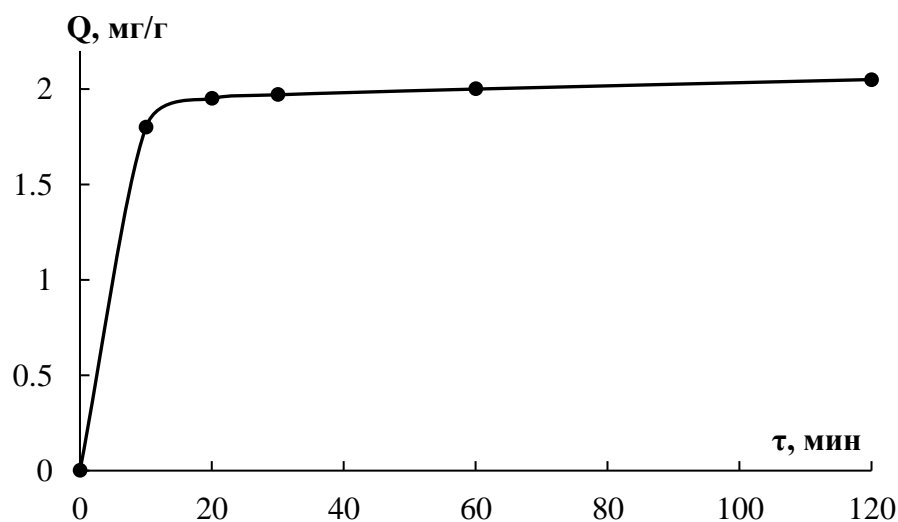


Рисунок 3.8 - Кинетическая кривая сорбции 4-НФ (100 мг/л) на глауконите (0,50 г).

Для оценки сорбционных свойств глауконита по отношению к 4-НФ построена изотерма сорбции в диапазоне концентраций 20 - 100 мг/л (рис. 3.9) в следующих условиях: время сорбции 20 мин, масса сорбента 0,50 г,  $pH \sim 3$  и рассчитаны некоторые характеристики сорбции (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Количественные характеристики сорбции 4-НФ глауконитом

$c_0$ , мг/л	Q, мг/г	R, %
20	0,62	32,0
40	1,27	30,7
60	1,84	29,5
80	2,05	24,3
100	2,05	20,1

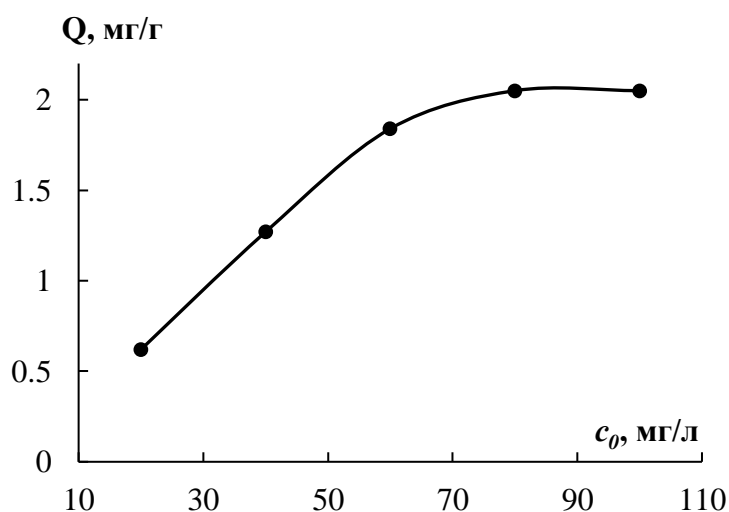


Рисунок 3.9 – Изотерма сорбции 4-НФ.

Изотерму сорбции 4-НФ характеризовали уравнениями Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2):

$$Q = Q_{\infty} \cdot \frac{K_l \cdot c_{равн}}{K_l \cdot c_{равн} + 1} \quad (1)$$

$$Q = K_{\phi} \cdot c_{равн}^{1/n} \quad (2)$$

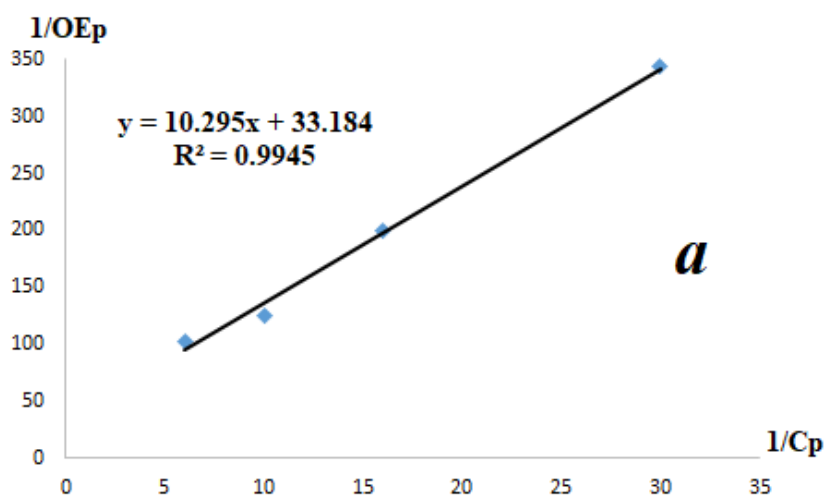
где  $Q$  и  $Q_{\infty}$  - удельная и предельная сорбция соответственно, моль/г;  $c_{равн}$  - равновесная концентрация сорбата, моль/л;  $K, n$  - эмпирические константы уравнений.

Для выбора модели сорбции, наиболее полно описывающей изучаемый процесс, проводили линеаризацию зависимостей (3 и 4):

$$\frac{c_{равн}}{Q} = \frac{1}{Q_{\infty} \cdot c_{равн}} + \frac{1}{Q_{\infty}} \cdot \frac{1}{c_{равн}} \quad (3)$$

$$\lg Q = \lg K_{\phi} + \frac{1}{n} \cdot \lg c_{равн} \quad (4)$$

Константы в уравнениях Ленгмюра и Фрейндлиха находили графически (рис. 3.10), применяя линеализированные формы уравнений. Экстраполяция изотермы (рис. 3.10а) на ось ординат отсекает отрезок, равный  $1/ Q_{\infty} \cdot K_l$ , а тангенс угла наклона прямой равен  $1/ Q_{\infty}$ .



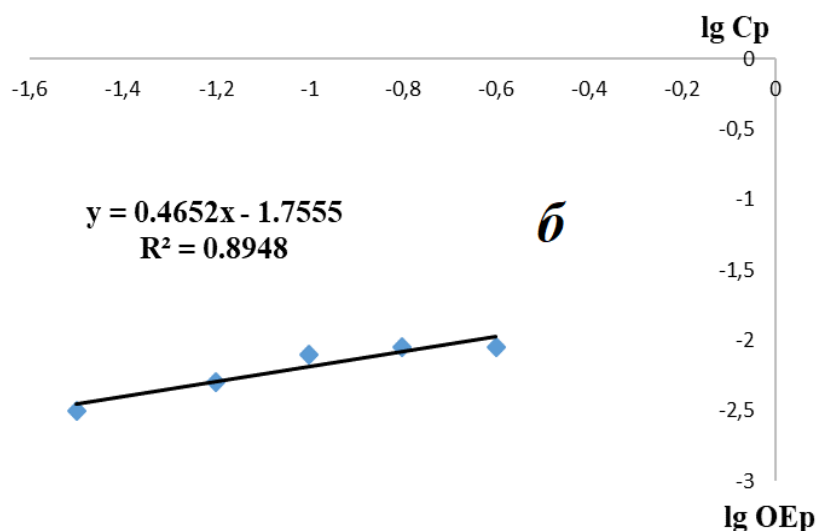


Рисунок 3.10. Изотермы сорбции 4-НФ глауконитом в линейных координатах Лэнгмюра (а) и Фрейндлиха (б).

Рассчитанные значения предельной сорбции ( $Q_{\infty}$ ), константы сорбционного равновесия ( $K_L$ ), эмпирические константы ( $K_f$  и  $n$ ) представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Рассчитанные константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра

Тип изотермы	Сорбционные характеристики		
	Лэнгмюра	$Q_{\infty}$	$K_L$
0,02		5,38	0,994
Фрейндлиха	$K_f$	$1/n$	$R^2$
	43,6	0,56	0,894

Анализ данных табл. 3.4 показал, что сорбция 4-НФ может быть охарактеризована моделями как Лэнгмюра, так и Фрейндлиха для соответствующих концентрационных областей изотерм сорбции, поскольку рассчитанные значения  $R^2$  лежат в интервале значений от 0,894 до 0,994.

Аналогично изучена сорбция глауконитом фенола в диапазоне концентраций от 0,25 до 25 мг/л при варьировании  $pH$  от 3 до 10. Исходные и остаточные концентрации фенола контролировали спектрофотометрически и флуориметрически, согласно методикам, представленным в главе 2.

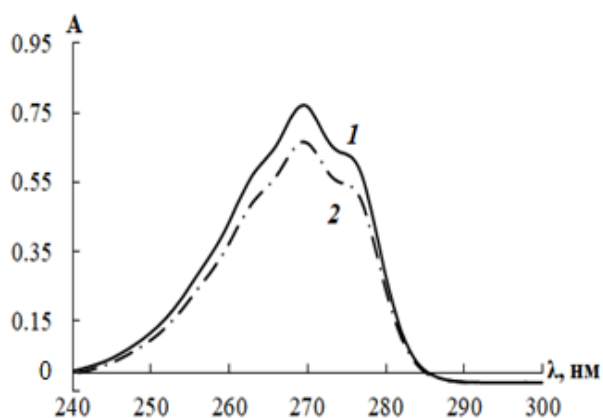


Рисунок 3.11 – Спектры поглощения исходного (1) и остаточного (2) после сорбции глауконитом раствора фенола (8 мг/л).

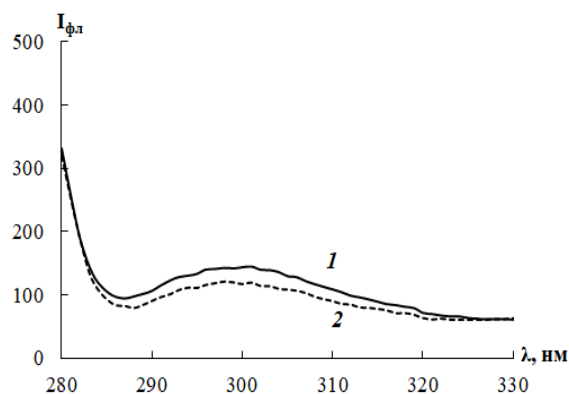


Рисунок 3.12 – Спектры флуоресценции исходного (1) и остаточного (2) после сорбции глауконитом раствора фенола (0,2 мг/л).

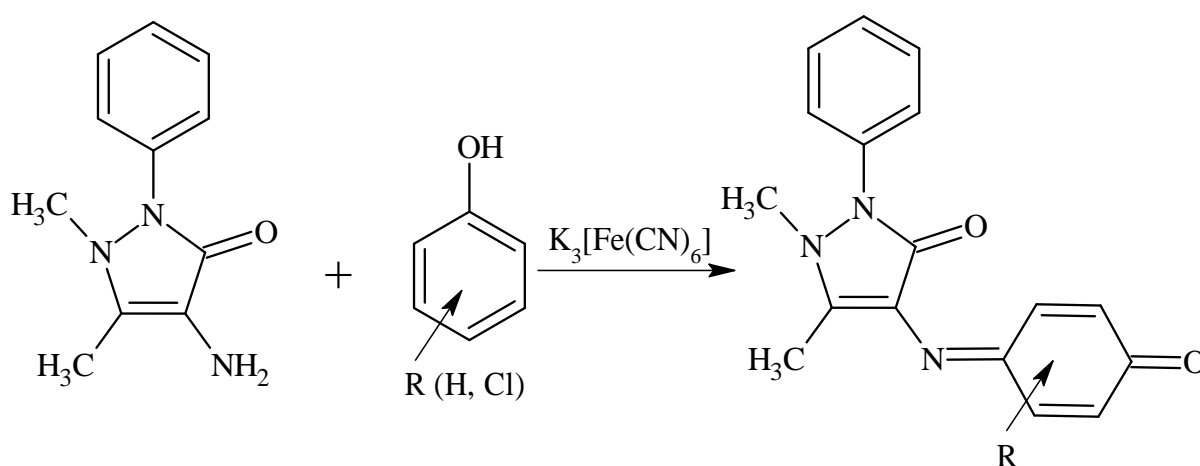
По полученным спектрам поглощения (рис. 3.11) и флуоресценции (рис. 3.12) можно сделать вывод, что исследуемые образцы глауконита не целесообразно применять в качестве сорбента фенола, так как степень извлечения исследуемого анализта не превышает 10 %.

### 3.3 Дериватизация фенолов по реакциям диазотирования, азосочетания и окислительной конденсации

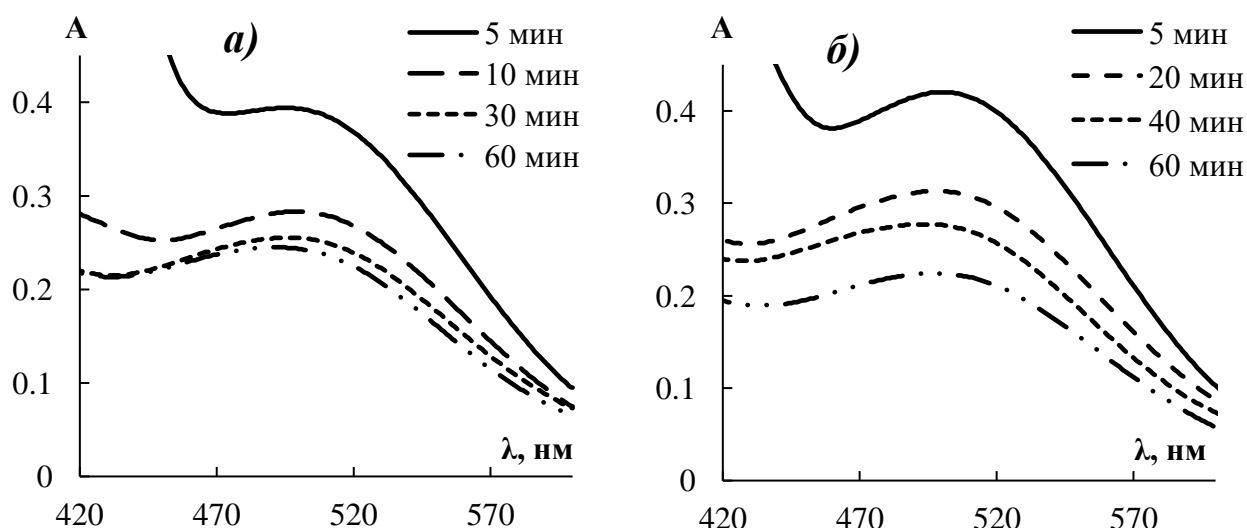
Проведённые исследования показали, что глауконит не эффективен как сорбент для фенола, его хлор- и нитропроизводных. Это связано с малым размером молекул анализтов ( $0,60 \pm 0,05$  нм) по сравнению с размером пор глауконита (от 2 до 20 нм). В связи с этим предложены два типа реакций, приводящих к укрупнению таких молекул: 1 – реакция окислительной конденсации при взаимодействии с групповым реагентом – 4-аминоантипирином; 2 – реакции диазотирования и азосочетания при взаимодействии фенолов с 4-нитрофенилдиазонием.

*Взаимодействие с 4-аминоантипирином.* Предварительные исследования показали, что из ряда изучаемых фенолов в реакцию окислительной конденсации с 4-аминоантипирином (4-ААП) вступают фенол и его хлорзамещённые при любом положении заместителя. Нитрофенолы, а также аминифенолы, у которых занято пара-положение, не реакционноспособны [88].

Фенол, 2- и 4-хлорфенолы образуют с 4-аминоантипирином в присутствии окислителей (гексацианоферрата (III) калия) при  $pH \geq 10,2$  окрашенные соединения – антипириновые красители, содержащие хроморфорную группу – хинодное кольцо. Реакция протекает по следующей схеме:



На рис. 3.13, 3.14 приведены спектры поглощения системы 4-ААП –  $K_3Fe(CN)_6$  –  $Na_2CO_3$  с фенолом, его хлорпроизводными и кинетическая зависимость максимума оптической плотности.



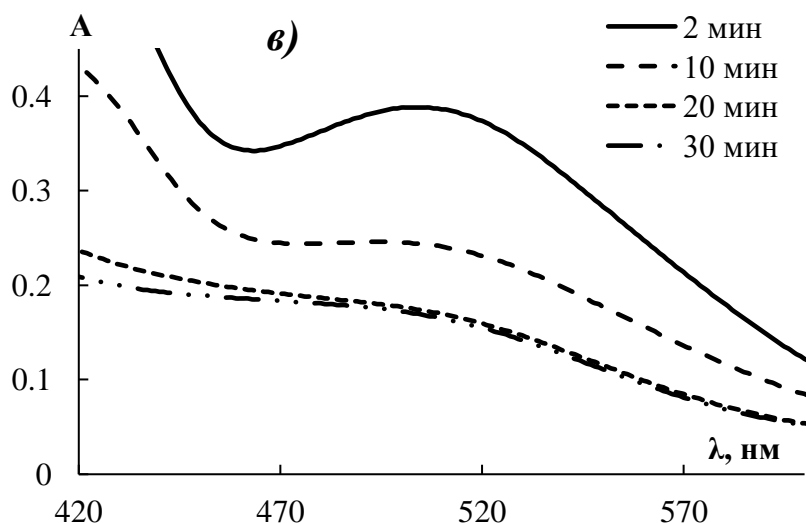


Рисунок 3.13 – Спектры поглощения системы 4-ААП –  $K_3Fe(CN)_6$  –  $Na_2CO_3$ :  
а) фенол; б) 2-ХФ; в) 4-ХФ.

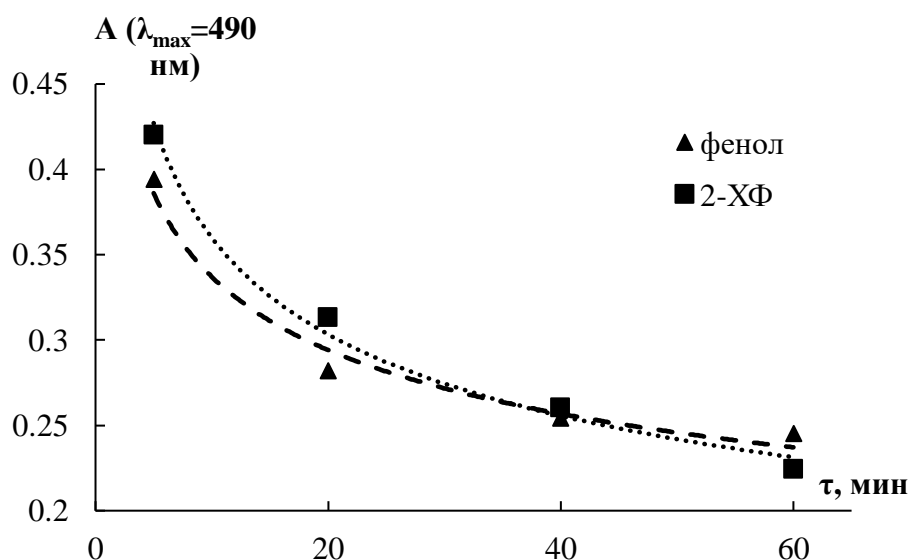
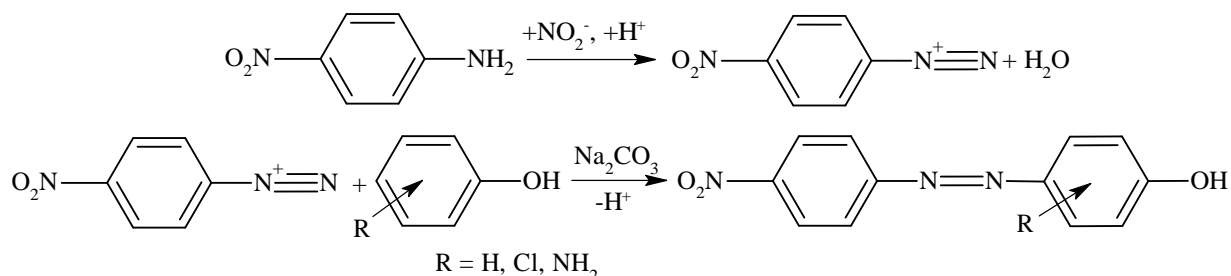


Рисунок 3.14 – Зависимость  $A(\lambda_{max} = 490 \text{ нм})$  от времени в системе фенол (2-хлорфенол) - 4-ААП –  $K_3Fe(CN)_6$  –  $Na_2CO_3$ .

Анализ кинетической зависимости (рис. 3.14) показывает, что антипириновый краситель, получаемый в ходе окислительной конденсации фенола или его хлорпроизводных, не стабилен, период полураспада составляет от 20 до 60 мин для исследуемых фенолов, что затрудняет изучению сорбционных свойств глауконита по отношению к таким аналитическим формам в равновесных условиях.

*Реакция с 4-нитрофенилдиазонием.* В качестве diazosоставляющей в реакции азосочетания применяли диазотированный 4-нитроанилин (ДНА), выбор которого обусловлен наибольшей чувствительностью и устойчивостью продукта реакции. Азосочетание фенолов с ДНА протекает по схеме:



Важным фактор при проведении реакции азосочетания является значение  $pH$ , выбор которого зависит от строения азосоставляющей. Так, для фенола и хлорфенолов реакцию проводят в щелочной среде с образованием фенолят-аниона. Раствор с необходимым значением  $pH$  можно получить, вводя такие соли, как ацетат или карбонат натрия. В настоящей работе исследовано влияние концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на протекание реакции азосочетания фенолов с 4-нитрофенилдиазонием. На рис. 3.15 приведена зависимость максимума оптической плотности продукта взаимодействия фенола и ДНА от концентрации карбоната натрия, и установлено, что оптимальная концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составляет 0,1 М,  $pH \sim 9$  (табл. 3.5).

**Таблица 3.5 –  $pH$  растворов в системе 4-НА -  $\text{NaNO}_2$  -  $\text{HCl}$  (0,1 М) при различной концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

<b><math>C(\text{Na}_2\text{CO}_3)</math>, М</b>	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,18	0,20
<b><math>pH</math></b>	7	8	9	9	10	11	11

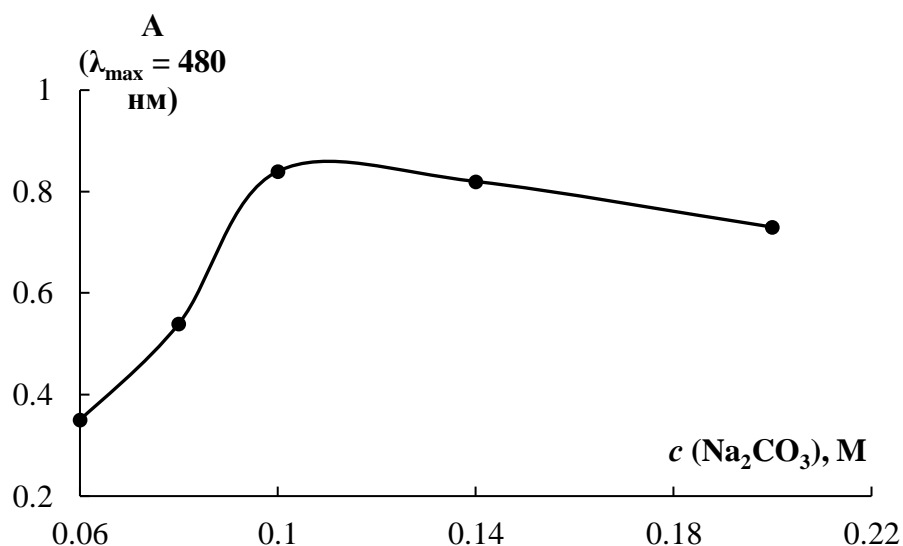
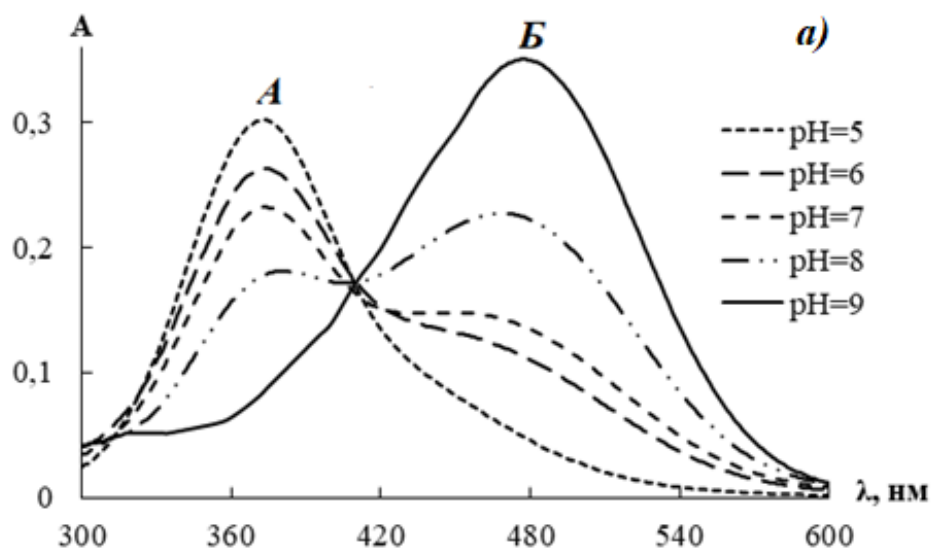


Рисунок 3.15 - Зависимость оптической плотности ( $\lambda = 480$  нм) системы фенол – 4-НА –  $\text{NaNO}_2$  от  $c$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Спектрофотометрически изучено поведение систем: 4-НА –  $\text{NaNO}_2$  – фенол ( $3 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 4-НА –  $\text{NaNO}_2$  – 2-ХФ ( $4 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в ацетатно-аммиачном буферном растворе в диапазоне  $pH = 3-9$  (рис. 3.16).





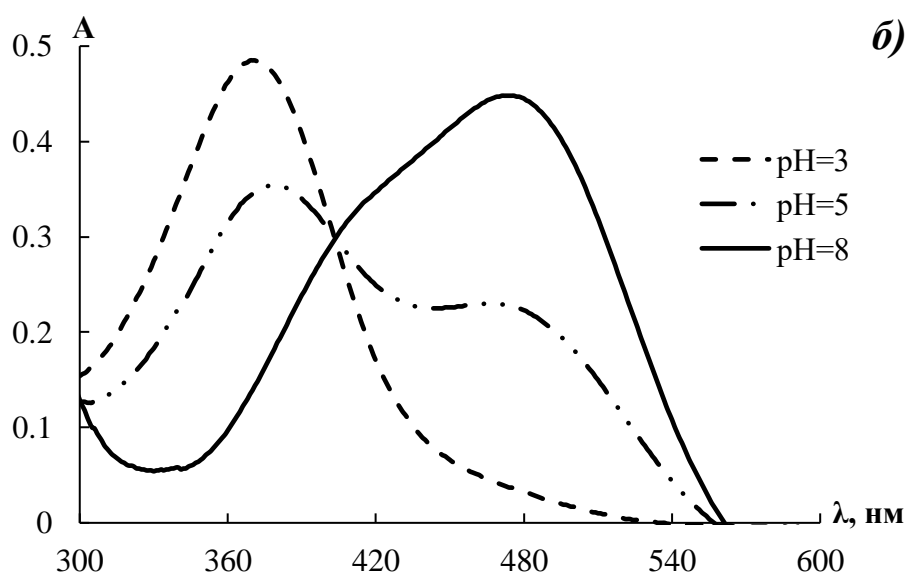


Рисунок 3.16 – Спектры поглощения систем: а) 4-НА –  $\text{NaNO}_2$  – фенол и б) 4-НА –  $\text{NaNO}_2$  – 2-ХФ в ацетатно-аммиачном буферном растворе.

Как видно из рис. 3.16а, спектр 4-нитрофенилазофенола в кислой среде характеризуется максимумом средней интенсивности при 380 нм (форма А), в щелочной среде наблюдается батохромный сдвиг максимума поглощения полосы 380 нм, что связано с образованием его протонированной формы. В слабощелочной среде спектр 4-нитрофенилазофенола представлен двумя максимумами поглощения при 480 и 380 нм, что обусловлено переходом формы А в форму В. Таким образом, контроль  $\text{pH}$  позволяет селективно проводить сорбцию одной из форм 4-нитрофенилазосоединений.

### 3.4. Направленная модификация наночастицами меди нитрофенолов

Проблемы концентрирования и определения нитрофенолов связаны с их низкой реакционной способностью и сложностью перевода их в окрашенные аналитические формы. В связи с этим реализован эффективный подход, состоящий в  $2^x$ -стадийной направленной модификации 2- и 4-нитрофенолов. На первой стадии проводили восстановление исходных нитрофенолов боргидридом натрия до соответствующих аминофенолов. Предварительные исследования показали, что без использования катализатора реакция затруднена кинетически. Известны работы, в которых в качестве катализатора применяют наночастицы

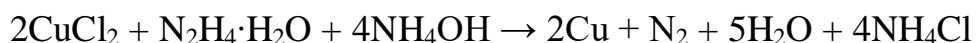
серебра [89], в данном исследовании в качестве экономически эффективной альтернативы были выбраны наночастицы меди, которые также известны своими каталитическими свойствами.

### 3.4.1. Получение наночастиц меди

Наиболее распространенным химическим способом получения наночастиц меди является восстановление солей меди [90]. Так, рассмотрена возможность получения наночастиц меди химическим восстановлением хлорида и сульфата меди в водной среде. В качестве восстановителей применяли боргидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ ) и гидразин гидрат ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Контроль над формированием наночастиц меди осуществляли спектрофотометрически. Данные спектров поглощения демонстрируют характерные пики для меди в интервале длин волн от 535 до 690 нм.

*Система  $\text{CuCl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .* Для стабилизации наночастиц меди необходимо связывание исходных солей меди в комплексные соединения; так, на первом этапе получали медно-аммиачный комплекс путём добавления к хлориду меди (II) раствора аммиака. На втором этапе проводили восстановление аммиачного комплекса меди 10-кратным избытком гидразина гидрата в аммиачной среде при  $pH$  более 10 (максимальная восстановительная способность гидразина). Сразу же после введения восстановителя, окраска раствора переходила от ярко-синей к светло-жёлтой.

В зависимости от концентрации аммиаката меди раствор приобретал коричневую окраску с красноватым оттенком через разные периоды времени, что свидетельствовало о формировании наночастиц меди. Реакция получения наномеди протекает по схеме:



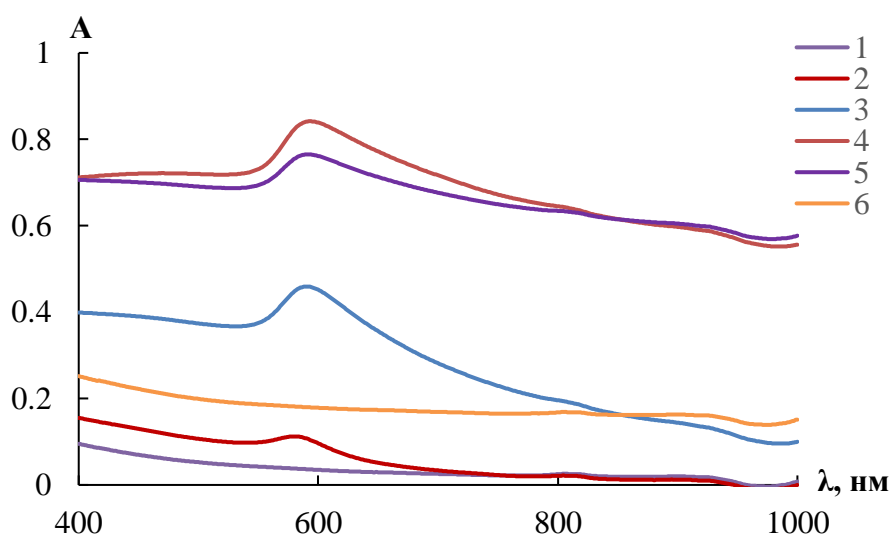


Рисунок 3.17 – Спектры поглощения системы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - \text{N}_2\text{H}_4$  через:  
 1 – 20; 2 - 80; 3 – 100; 4 – 120; 5 – 150; 6 – 190 мин.

Как видно из спектров поглощения системы (рис. 3.17), в первоначальный момент времени (спектр 1) отмечается отсутствие полосы поглощения при 600 нм, характерной для медно-аммиачного комплекса, что свидетельствует о его разрушении в результате восстановления гидразином. Образование металлической наномеди фиксируется через 30 минут и характеризуется появлением в спектре максимума поглощения при 590 нм. Этот максимум поглощения достигает наибольшего значения в исследуемой системе через 120 минут с момента сливания растворов. Рост оптической плотности при  $\lambda_{\text{max}} = 590$  нм во времени связан с укрупнением мелких частиц меди, т.е. их агломерацией, что сопровождается увеличением вклада светорассеяния в суммарную оптическую плотность исследуемой системы.

Так, для стабилизации и предотвращения окисления наночастиц меди их синтез осуществляли в различных матрицах с добавками дифильных компонентов и в присутствии глауконита, слоистая структура которого имеет наноразмерные полости. Ранее нами были опубликованы работы по получению композитов с наномедью на основе глауконита [86] и нетканых материалов, полученных методом электроформования из водных растворов поливинилового спирта (ПВС) [91].

Ниже представлены микрофотографии ПЭМ глауконита с интеркалированными наночастицами меди (рис. 3.18) и СЭМ нетканого материала на основе ПВС, содержащего мультидисперсные частицы меди (рис. 3.19).

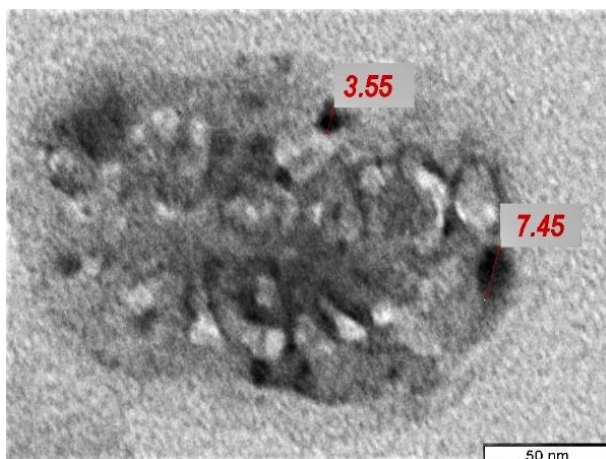


Рисунок 3.18 - Микрофотография ПЭМ образцов композита глауконит – Cu

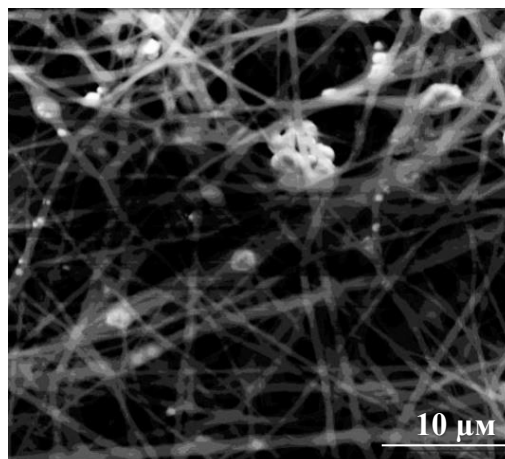
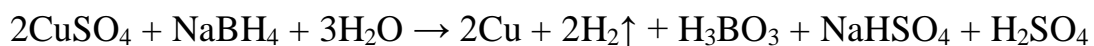


Рисунок 3.19 - СЭМ НМ на основе ПВС с мультидисперсными частицами меди

Из полученных данных видно, что на поверхности глинистой пластинки наблюдаются частицы меди различного размера (2–10 нм), а в композите с ПВС размер частиц меди находится в интервале от 40 до 150 нм. При этом устойчивость нано- и микрочастиц меди резко возрастает, а каталитические свойства меди сохраняются.

*Система CuSO<sub>4</sub> - NaBH<sub>4</sub>.* Синтез наночастиц меди осуществляли путём восстановления сульфата меди (II) избытком боргидрида натрия по следующей схеме:



Для получения наночастиц меди применяли свежеприготовленные водные растворы CuSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O и NaBH<sub>4</sub>. Синтез осуществляли при температуре (20–25) °С. Реакция начинается сразу после смешения реагентов и завершается в течение 5 минут. Высокая скорость реакции обусловлена соответствующими окислительными и восстановительными потенциалами ионов меди (II)

( $E^\circ = + 0,3419 \text{ В}$ ) и боргидрида натрия ( $E^\circ = - 0,481 \text{ В}$ ), что сопровождается мгновенным переходом окраски раствора от бесцветной до красновато-коричневой. При этом появляется максимум поглощения высокой интенсивности при 570 нм, характерный для наномеди (рис. 3.20).

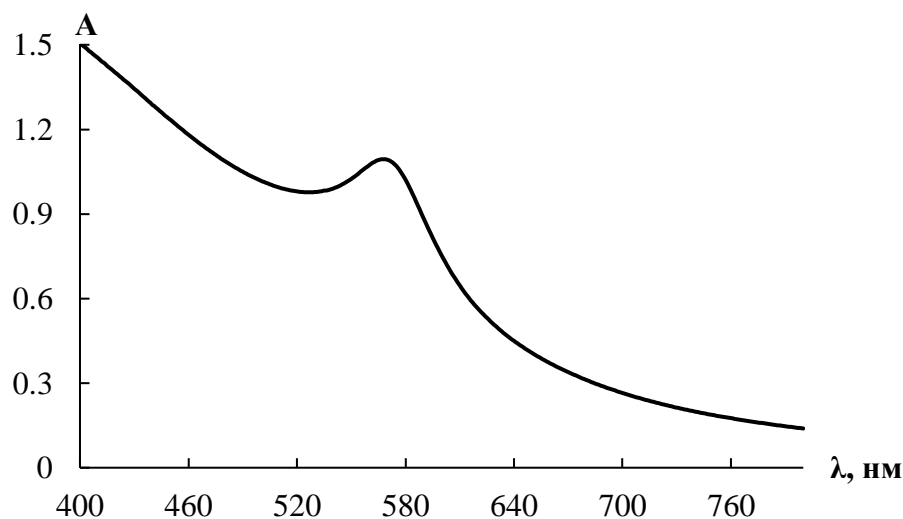
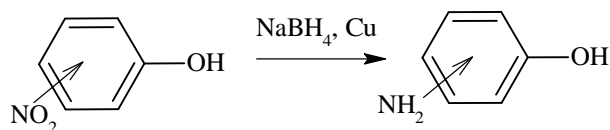


Рисунок 3.20 – Спектр поглощения системы  $\text{CuSO}_4 (2 \cdot 10^{-6} \text{ М}) - \text{NaBH}_4 (2 \cdot 10^{-2} \text{ М})$ .

Таким образом независимо от природы солей меди, варьируя различные восстановители, получены наночастицы меди в водной среде, которые можно применять в качестве катализатора реакций восстановления нитрофенолов без дополнительной стабилизации в пределах 2–5 минут.

### 3.4.2. Каталитическое восстановление 2- и 4-нитрофенолов

Для проведения реакции восстановления нитрофенолов был выбран боргидрид натрия, который, как известно, является сильным восстановителем, позволяющим проводить реакцию в водной среде с максимально возможной скоростью. Восстановление нитрогруппы относится к реакциям нуклеофильного присоединения, в которых гидрид анион является нуклеофилом:



Однако предварительно показано, что без катализатора (наномедь) реакция затруднена кинетически, поэтому нами была разработана следующая методика

восстановления нитрофенолов в присутствии наночастиц меди, которые синтезировали непосредственно в реакционной среде.

*Методика направленной модификации наномедью нитрофенолов.* К исходному раствору 2- (4-) НФ добавляли раствор сульфата меди (II) концентрацией  $2 \cdot 10^{-6}$  М и 0,0040 г боргидрида натрия, перемешивали и помещали на водяную баню при 90 – 95 °С в течении  $2^x$  минут. В ходе реакции окраска раствора переходит от светло-жёлтой к ярко-жёлтой (после добавления  $\text{NaBH}_4$ ), а после нагревания раствор обесцвечивается. После охлаждения системы до комнатной температуры регистрировали спектры поглощения (рис. 3.21).

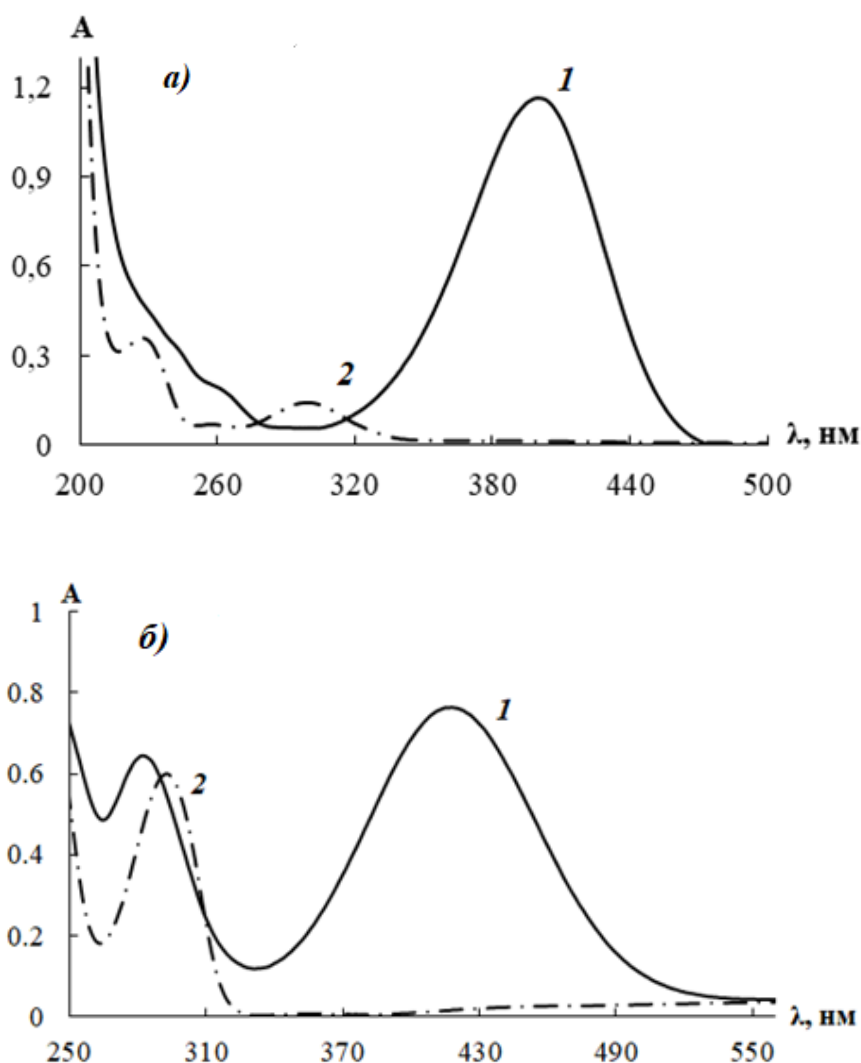


Рисунок 3.21 – Спектры поглощения систем: а) 1 – 4-НФ ( $5,7 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{NaBH}_4$ ; 2 – 4-НФ ( $5,7 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{CuSO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-6}$  М) –  $\text{NaBH}_4$ ; б) 1 – 2-НФ ( $5,3 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{CuSO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-6}$  М); 2 – 2-НФ ( $5,3 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{CuSO}_4$  ( $2 \cdot 10^{-6}$  М) –  $\text{NaBH}_4$ .

Как видно из рис. 3.21а, спектр поглощения системы 4-НФ – NaBH<sub>4</sub> характеризуется максимумом при 400 нм, относящимся к нитрофенолят-иону, который образуется в щелочной среде, в то время как при введении в систему соли меди (II) в спектре поглощения появляется максимум при 300 нм, характерный для 4-аминофенола.

На примере 4-нитрофенола изучено влияние концентрации ионов меди (II) на процесс его восстановления. На рис. 3.22 приведены спектры поглощения системы 4-НФ – CuSO<sub>4</sub> – NaBH<sub>4</sub>. Показано, что оптимальная концентрация ионов меди (II) составила  $2 \cdot 10^{-7}$  М, так как при такой концентрации Cu<sup>2+</sup> достигается количественное восстановление 4-НФ до 4-АФ, и вклад светорассеяния в спектр поглощения минимален.

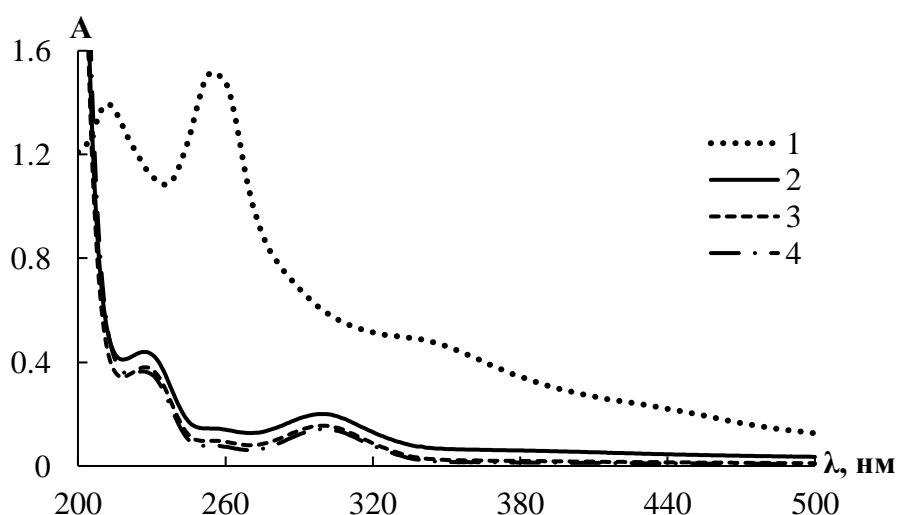


Рисунок 3.22 – Спектры поглощения системы 4-НФ – CuSO<sub>4</sub> – NaBH<sub>4</sub> при различных концентрациях CuSO<sub>4</sub>: 1 -  $2 \cdot 10^{-4}$ , 2 -  $2 \cdot 10^{-5}$ , 3 -  $2 \cdot 10^{-6}$ , 4 -  $2 \cdot 10^{-7}$  М.

Для определения оптимальных соотношений компонентов системы 4-НФ – CuSO<sub>4</sub> – NaBH<sub>4</sub> необходимо было выявить зависимость оптической плотности системы (при 400 нм) от отношения масс NaBH<sub>4</sub> и 4-НФ (рис. 3.23).

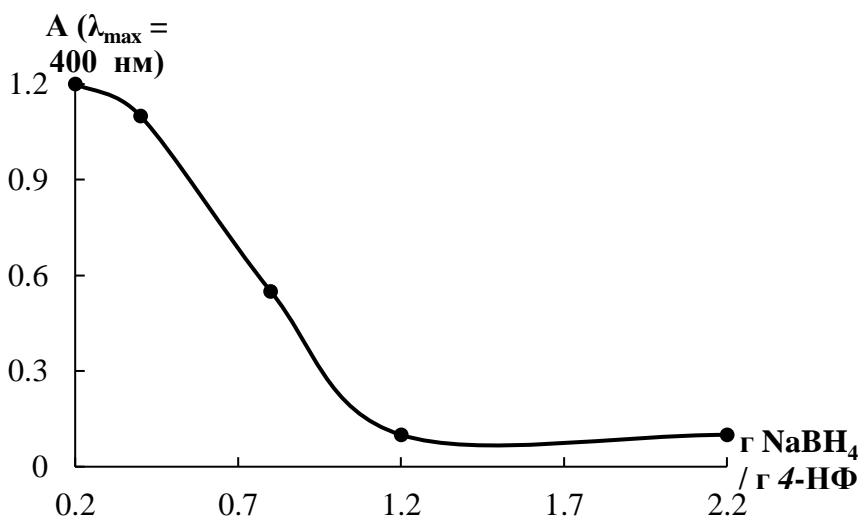


Рисунок 3.23 – Влияние расхода боргидрида натрия на восстановление 4-НФ.

Установлено (рис. 3.23), что для оптимального восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола необходимо выдерживать избыток NaBH<sub>4</sub> - 1,2 г (первичное обескислороживание раствора и восстановление) на 1 г 4-НФ, что соответствует пропорции 4 : 1 в мольном соотношении.

Так, варьированием концентрации боргидрида натрия в присутствии микроколичеств меди (II) удастся перевести неактивные 2-, 4-нитрофенолы в соответствующие реакционноспособные аминофенолы.

### 3.4.3. Азосочетание аминофенолов с 4-нитрофенилдиазонием

Вторая стадия направленной модификации реализована реакцией азосочетания восстановленных аминофенолов с диазотированным 4- нитроанилином на примере 2-АФ. Реакцию проводили в присутствии 0,1 М карбоната натрия. В отличие от фенола и 2-хлорфенола, у которых скорость образования азосоединений высока (~10 мин), время проведения реакции азосочетания 2-аминофенола с 4-нитрофенилдиазонием до получения соответствующей аналитической формы составило более часа, о чём свидетельствуют спектры поглощения системы 4-НА (3·10<sup>-4</sup> М) – NaNO<sub>2</sub> (3·10<sup>-4</sup> М) – 2-АФ (3·10<sup>-5</sup> М) – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,1 М), представленные на рис. 3.24, и кинетическая зависимость A – τ (рис. 3.25).



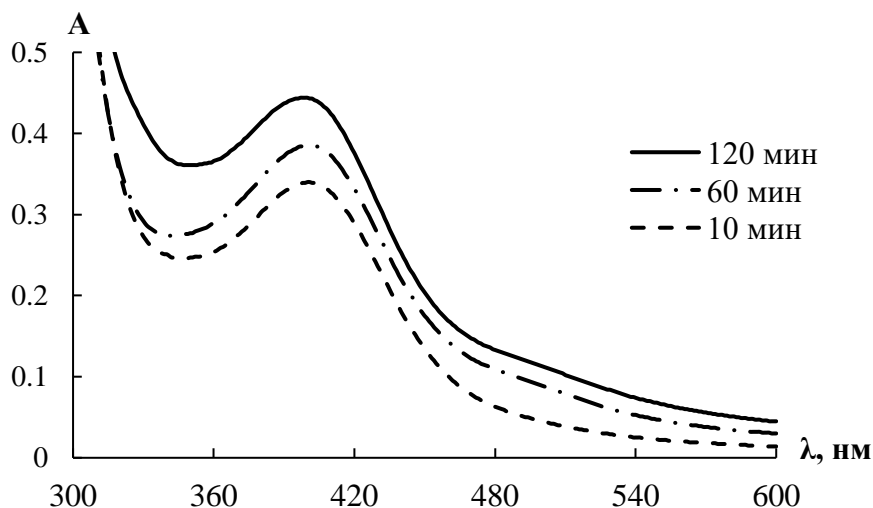


Рисунок 3.24 – Спектры поглощения системы 4-НА ( $3 \cdot 10^{-4}$  М) –  $\text{NaNO}_2$  ( $3 \cdot 10^{-4}$  М) – 2-АФ ( $3 \cdot 10^{-5}$  М) –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1 М) во времени.

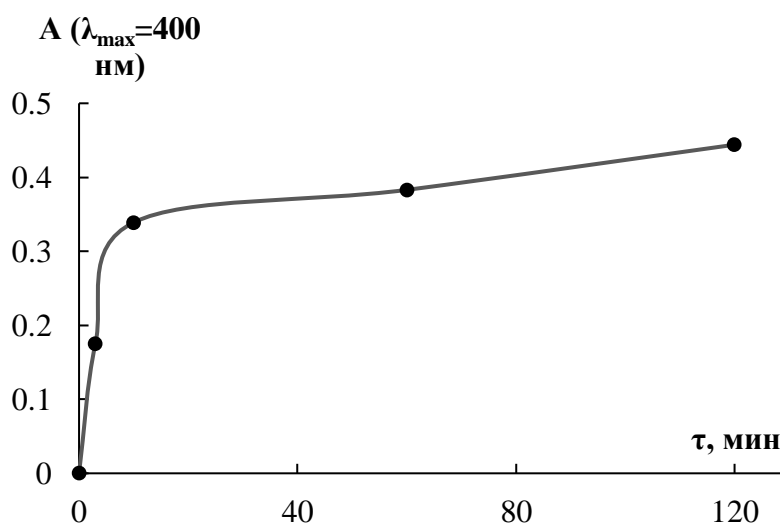


Рисунок 3.25 – Зависимость  $A$  ( $\lambda_{\text{max}}=400$  нм) в системе 4-НА –  $\text{NaNO}_2$  – 2-АФ –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  от времени.

Анализ полученных данных показал, что применять предложенный подход к дериватизации нитрофенолов для их тест-определения рекомендуется, осуществляя реакцию азосочетания восстановленных аминифенолов с ДНА в неравновесных условиях (в течении 10 минут).

### 3.5. Изучение сорбционных свойств глауконита по отношению к 4-нитрофенилазофенолу при варьировании различных факторов

На примере 4-нитрофенилазофенола (4-НФАФ), продукта реакции азосочетания фенола с диазотированным 4-нитроанилином, изучена эффективность глауконита как сорбента ряда фенолов в виде их азопроизводных. При этом варьировали: время сорбции, массу сорбента и  $pH$ .

Для определения времени достижения равновесия в системе глауконит – фенол изучена кинетика его сорбции в следующих условиях:  $m$  (глауконита) = 0,50 г,  $V_{p-pa}$  = 25 мл,  $c_a$  = 4 мг/л (рис. 3.26). Как видно из рисунка, степень извлечения для 4-нитрофенилазофенола на глауконите повышается с увеличением времени сорбции и достигает своего максимального значения в течение 60 мин сорбции. Результаты показали, что в начальный момент времени (5 - 10 минут) скорость сорбции высока, по мере достижения равновесия скорость сорбции снижается.

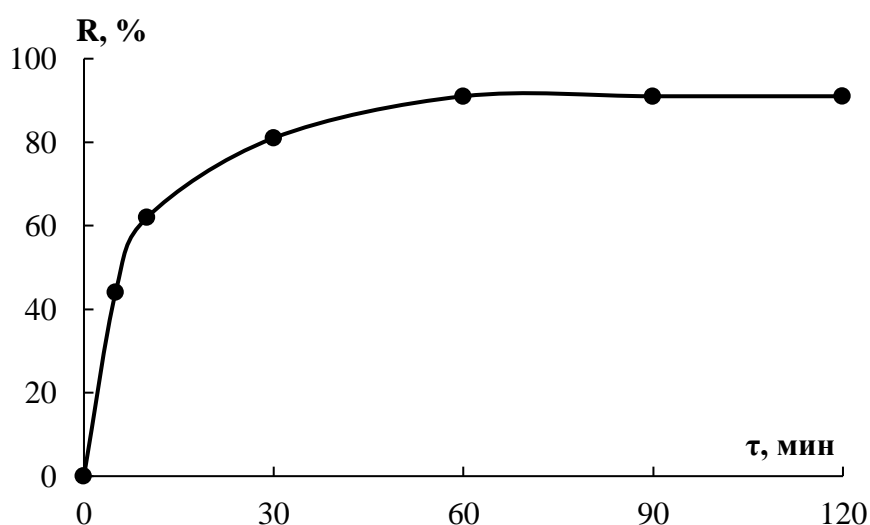


Рисунок 3.26 – Кинетика сорбции 4-НФАФ на глауконите.

*Изучение влияния массы сорбента на сорбцию.* Необходимо выбрать оптимальную массу сорбента, которая была бы небольшой в целях экономии сорбента, но достаточной для количественного извлечения аналитов. Поэтому было изучено влияние массы сорбента на степень извлечения фенолов. На рис. 3.27 представлены экспериментальные данные для 4-НФАФ, из которых

видно, что степень извлечения увеличивается в диапазоне от 72 до 84 % при увеличении массы сорбента до 0,50 г; дальнейшее повышение массы сорбента не влияет на степень извлечения. Во всех дальнейших экспериментах использовали 0,50 г сорбента.

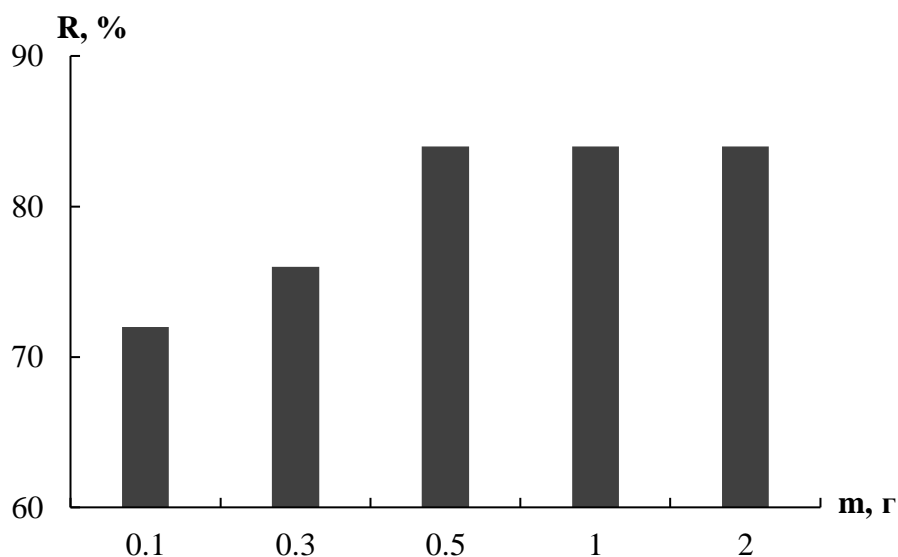


Рисунок 3.27 – Зависимость степени извлечения 4-НФАФ от массы сорбента.

*Влияние pH на эффективность сорбции.* Одним из важных факторов, влияющих на сорбцию фенола и его производных, является кислотность среды. Значение  $pH$  влияет не только на состояние сорбата в растворе, но и на свойства применяемого сорбента и значение его поверхностного заряда. Для дисперсий глинистых материалов, в том числе глауконита, заряд поверхности сорбентов определяется количеством адсорбированных  $H^+$ - и  $OH^-$ -ионов, которые для глауконита являются потенциал-определяющими ионами. Величина  $pH$  растворов, при которой заряд поверхности равен нулю, называется  $pH$  точки нулевого заряда –  $pH_{ТНЗ}$  [92]. Ранее методом потенциометрического титрования выявлено, что  $pH_{ТНЗ}$  для исследуемого глауконита составляет 9. Следовательно, при  $pH < 9$  преобладает адсорбция ионов  $H^+$ , в результате чего поверхность заряжается положительно. При  $pH > pH_{ТНЗ}$  – преобладает адсорбция  $OH^-$ , при этом поверхность глауконита заряжается отрицательно.

Изучено влияния  $pH$  в интервале от 2 до 10 на процессы сорбции аналитической формы фенола глауконитом по вышеописанной методике (раздел

2.5). На основе полученных данных построена зависимость степени извлечения 4-НФАФ от  $pH$  исходных растворов, представленная на рис. 3.28.

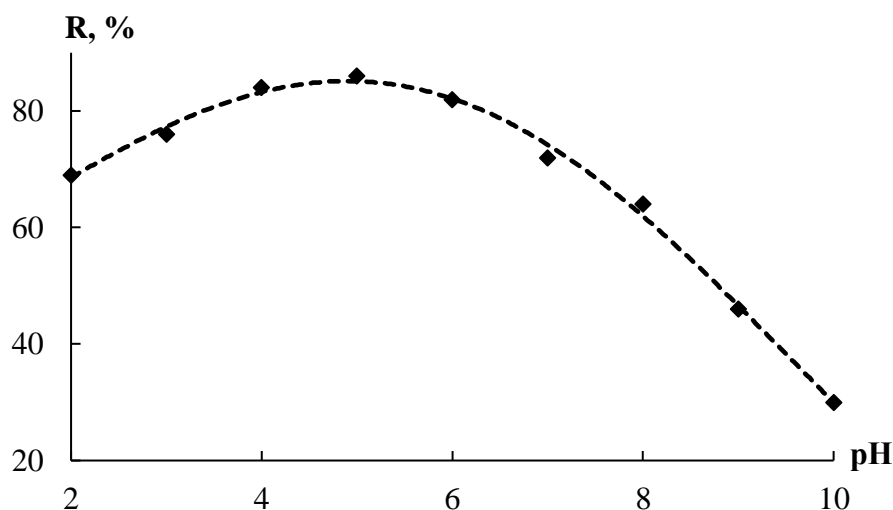


Рисунок 3.28 – Зависимость степени извлечения 4-НФАФ на глауконите от  $pH$  исходных растворов.

Как показано выше, максимальная сорбция 4-нитрофенилазофенола наблюдается в кислой среде в диапазоне  $pH$  от 4 до 6, что связано с содержанием протонированных силанольных групп ( $\equiv Si-OH$ ) в глауконите, который, в свою очередь, проявляет свойства слабого основания, что приводит к формированию слабощелочной среды водной вытяжки сорбента. Основной вклад в механизм сорбции глауконитом, вероятно, вносят образующиеся ионные связи в кислой среде между заряженными частицами азосоединения и поверхностью минерала. Кроме того, может иметь место также и физический характер сорбции. В диапазоне  $pH$  раствора от 7 до 8 наблюдается небольшой спад степеней извлечения 4-НФАФ, а при  $pH$  больше 8 единиц – значительное ухудшение сорбции для глауконита, что связано с изменением его поверхностного заряда на положительный, и электростатическим отталкиванием молекул азосоединения и данного сорбента.

*Расчет количественных характеристик сорбции 4-НФАФ глауконитом.*

По полученным экспериментальным данным проводили расчет количественных характеристик сорбции 4-НФАФ по уравнениям, приведенными в главе 2, раздел 2.5 (табл. 3.6).

**Таблица 3.6 – Количественные характеристики сорбции фенола глауконитом**

$c_0$ , мг/л	R, %	Q, мг/г	lgD	$K \cdot 10^3$
10,0	84,7	18,7	2,4	4,2
20,0	72,5	32,3	2,1	3,6
60,0	57,2	50,8	1,8	2,8
100	48,5	87,4	1,7	2,4
140	47,3	130,2	1,6	2,3
180	47,2	186,4	1,6	2,3

По данным (табл. 3.6) построен график зависимости степени извлечения 4-НФАФ от его концентрации, представленный на рис. 3.29.

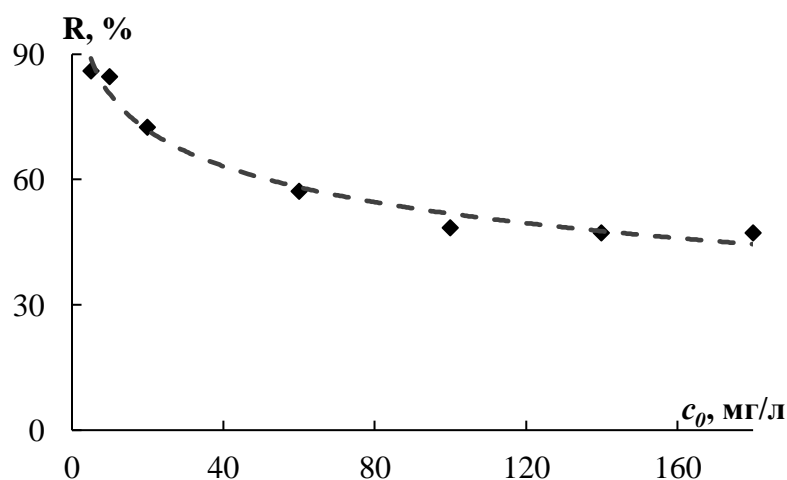


Рисунок 3.29 – Изменение степени извлечения 4-НФАФ глауконитом в зависимости от концентрации исходного раствора.

Как видно из рисунка 3.29, максимальная степень извлечения достигается при концентрациях фенола 5-20 мг/л и составляет ~ 86 %, что говорит о перспективе применения глауконита для сорбционного концентрирования ряда фенолов в виде их 4-нитрофенилазопроизводных.

\* \* \*

Предложенный подход к дериватизации фенолов, заключающийся в переводе их в 4-нитрофенилазосоединения, позволяет повысить сорбционную ёмкость глауконита по отношению к исследуемым фенолам в ~ 90 раз. Однако существуют некоторые ограничения применения этого сорбента, связанные с тем, что при повторном проведении реакции азосочетания фенолов с 4-нитрофенилдиазонием результаты воспроизводятся с погрешностями не менее 15 %.

## ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ НЕТКАНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

### 4.1. Получение нановолокон на основе полиамида-6, полиакрилонитрила и полиуретана

Для получения нетканых материалов применяли метод бескапиллярного электроформования на установке Elmarco “Nanospider NS Lab 200”. Полимерный раствор помещали в гальваническую ванну с погруженным в нее четырехструнным электродом. При вращении электрода формовочный раствор распределялся на струне, а под действием высокого напряжения в растворе полимера индуцировались одноименные электрические заряды, которые в результате кулоновского электростатического взаимодействия приводили к формированию конуса Тейлора и вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. Полученные струи отвердевали в результате охлаждения и за счет испарения растворителя, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфовали к заземленной движущейся подложке, в качестве которой служил спанбонд, имеющий противоположное значение электрического потенциала. Наноразмерные волокна, полученные таким образом, накладывались друг на друга, образуя нетканый материал. Процесс формования осуществляли при условиях, представленных в табл. 4.1, схема процесса бескапиллярного электроформования показана на рис. 4.1.

Таблица 4.1 - Параметры электроформования нановолокон ПАН, ПА-6 и ПУ

Параметр \ Полимер	ПАН	ПА-6	ПУ
Концентрация полимера, %	13	15	10
Напряжение, кВ	70	70	75
Сила тока, мА	0,020	0,083	0,035
Расстояние между электродами, мм	180	160	180
Скорость вращения электрода, об./мин	6,4	8,7	14,5
Температура, °С	31 ± 2	25 ± 2	19 ± 2
Влажность, %.	11 ± 5	14 ± 5	10 ± 5

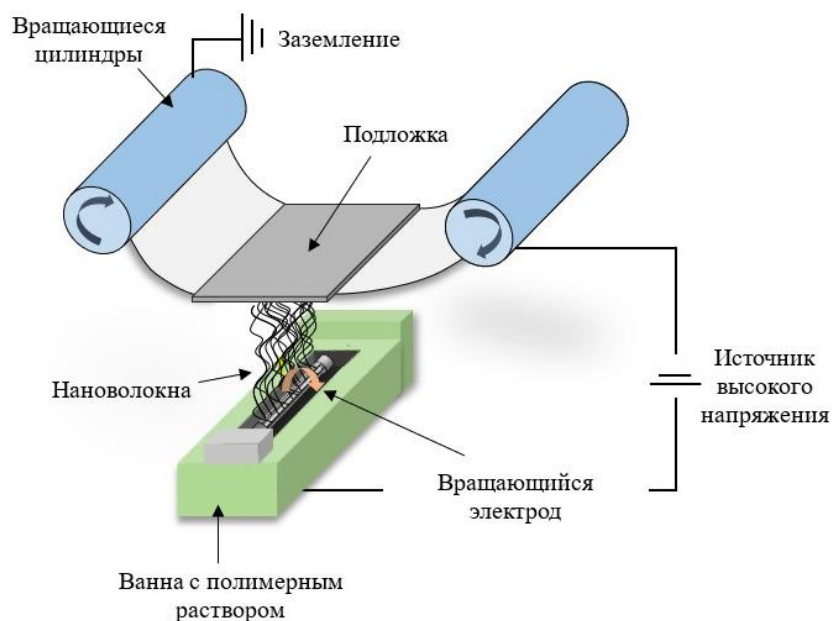


Рисунок 4.1 - Схема процесса бескапиллярного электроформования с использованием четырехструнного формовочного электрода.

#### 4.2. Изучение физико-химических свойств полученных нановолокон

Морфологию полученных образцов материалов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено (рис. 4.2), что НМ имели нановолоконную структуру, в поперечном сечении – округлую форму. Поверхности нановолокон однородны и не имели видимых дефектов. Средние диаметры нановолокон ПАН, ПА-6 и ПУ составляли  $(160 \pm 20)$ ,  $(140 \pm 20)$ ,  $(220 \pm 20)$  нм соответственно.

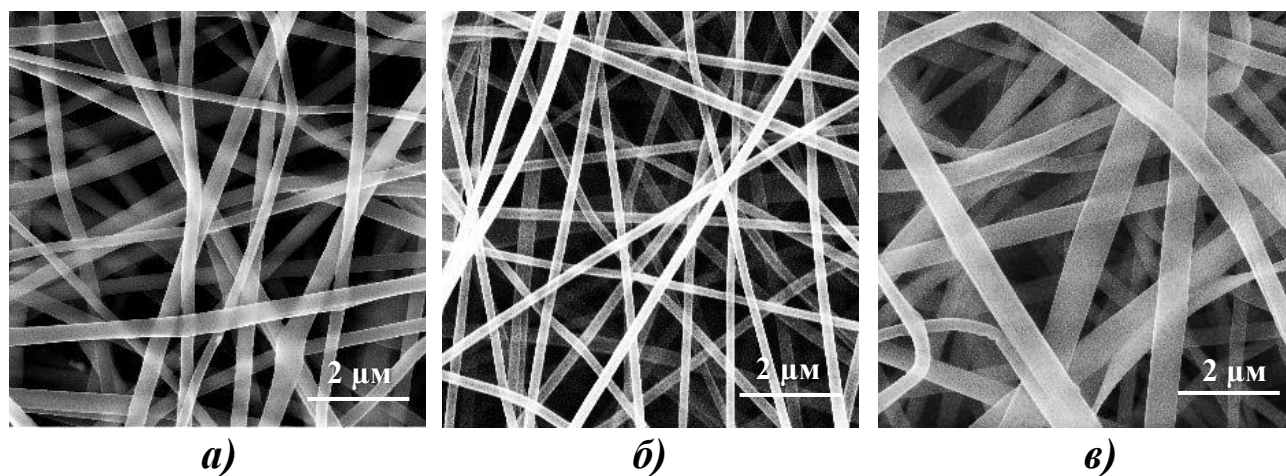


Рисунок 4.2 - Электронные микрофотографии ПАН (а), ПА-6 (б), ПУ (в) нановолокон, полученных методом электроформования.





Для нановолокон ПАН, ПА-6 и ПУ методами БЭТ и Дубинина-Радужкевича определены удельная площадь поверхности, объём и средний радиус пор. Из табл. 4.2 видно, что удельная площадь поверхности материала ПА-6 (43,9 м<sup>2</sup>/г) больше, чем у материала ПУ (38,3 м<sup>2</sup>/г) и ПАН (33,1 м<sup>2</sup>/г), кроме того, значения удельного объема пор, удельной площади микропор и их среднего радиуса в нановолокнах ПА-6 также превышают аналогичные значения у материалов на основе ПАН и ПУ.

**Таблица 4.2 - Результаты обработки экспериментальных данных по методу БЭТ и Дубинина-Радужкевича**

Параметр НМ	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная площадь микропор, м <sup>2</sup> /г	Средний радиус пор, нм
ПАН	33,1	0,018	50,7	2,04
ПА-6	43,9	0,024	68,4	2,15
ПУ	38,3	0,020	54,2	2,11

Для определения гидрофильности изучаемых материалов был определен краевой угол смачивания ( $\theta^\circ$ ) с использованием оптического тензиометра (табл. 4.3). Из таблицы 4.3 видно, что краевой угол ПАН и ПА-6 меньше 90°, что обуславливает их относительную гидрофильность, в то время как значение краевого угла смачивания для полиуретана составляет  $(122 \pm 2)^\circ$ , что связано с большей гидрофобностью этого нановолокна.

**Таблица 4.3 - Значения краевого угла смачивания нановолокон**

НМ	ПАН	ПА-6	ПУ
Краевой угол смачивания $\theta^\circ$	 $53 \pm 2$	 $71 \pm 2$	- $122 \pm 2$ [93]

Химический состав полученных нетканых материалов ПАН и ПА-6 подтверждался ИК–Фурье–спектроскопически. На основании справочных величин волновых чисел и полученных ИК–спектров материалов ПАН (рис. 4.3а) и ПА-6 (рис. 4.3б) определены значения волновых чисел и соответствующих им функциональных групп.

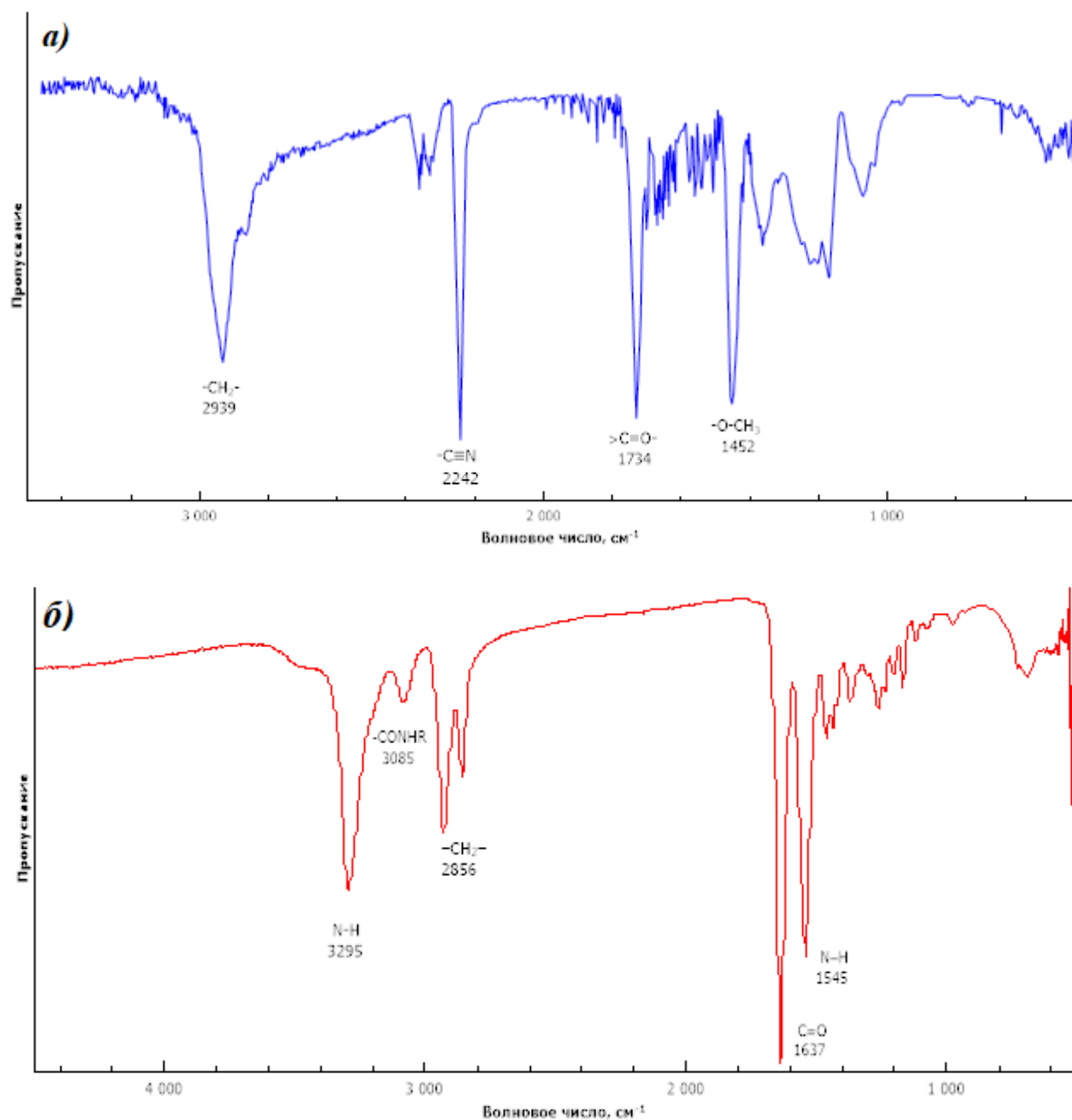


Рисунок 4.3 - ИК-Фурье спектры ПАН (а) и ПА-6 (б) нановолокон.

Так, волновые числа  $2939\text{ см}^{-1}$ ,  $2242\text{ см}^{-1}$ ,  $1734\text{ см}^{-1}$  и  $1452\text{ см}^{-1}$  принадлежат

валентным колебаниям групп нановолокна ПАН:  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{O}-\text{CH}_3$  соответственно. Волновые числа  $3085\text{ см}^{-1}$ ,  $2856\text{ см}^{-1}$ ,  $1637\text{ см}^{-1}$ , соответствуют следующим валентным колебаниям групп полученного нановолокна ПА-6: вторичным амидам ( $-\text{CONHR}$ ),  $-\text{CH}_2-$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ , а значения  $3295\text{ см}^{-1}$  и  $1545\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям группы N-H нановолокна, из чего можно сделать вывод, что после процесса электроформования полученные нановолокна сохраняют свой химический состав.

### 4.3. Исследование сорбционных свойств нетканых материалов по отношению к некоторым фенолам

В последнее время нетканые материалы, полученные методом электроформования, всё больше находят своё применения как эффективные сорбенты различных органических соединений. Однако в литературе имеются единичные статьи по концентрированию и извлечению фенола и его монозамещенных из водных сред такими электроформованными волокнами без проведения дополнительной модификации НВ [8, 13, 15].

Предварительно полученные данные по сорбции 4-нитрофенола в качестве модельного соединения на полученных образцах НМ (табл. 4.4) показали, что, как и в случае глауконита, нановолокна различной природы без дополнительных стадий модификации и дериватизации аналитов мало эффективны для концентрирования 4-НФ.

Таблица 4.4 – Данные по сорбции 4-НФ нетканые материалами

НМ	Условия сорбции				Характеристики сорбции	
	<i>m</i> , мг	<i>c<sub>a</sub></i> , мг/л	<i>pH</i>	<i>τ</i> , ч	<i>R</i> , %	<i>Q</i> , мг/г
ПА-6	30	4	4	2	20	0,84
ПАН	30		5	24	8	0,55
	300		5	2	14	0,43
ПУ	30		3	2	10	0,33
	200		8	2	27	0,26

Таким образом, для повышения эффективности сорбции неткаными материалами фенолов также реализован подход, основанный на переводе их в окрашенные аналитические формы, реакции которых описаны в главе 3, разделы 3.3 и 3.4. Так, исследована сорбция некоторых фенолов в виде их 4-нитрофенилазопроизводных из водных растворов нановолокнами на основе ПАН, ПА-6 и ПУ. При этом варьировали: размер волокон, время сорбции, концентрацию и  $pH$  исходных растворов фенолов.

#### 4.3.1. Влияние времени электроформования и размера волокон на эффективность сорбции

В нетканых материалах волокна по-разному уплотнены, поэтому целесообразно изучение влияния толщины исследуемых образцов на их сорбционную способность по отношению к исследуемым фенолам. На примере ПА-6 было изучено влияние времени электроформования и массовой доли исходного полимера в формовочном растворе на распределение средних размеров волокон (рис. 4.4, 4.5).

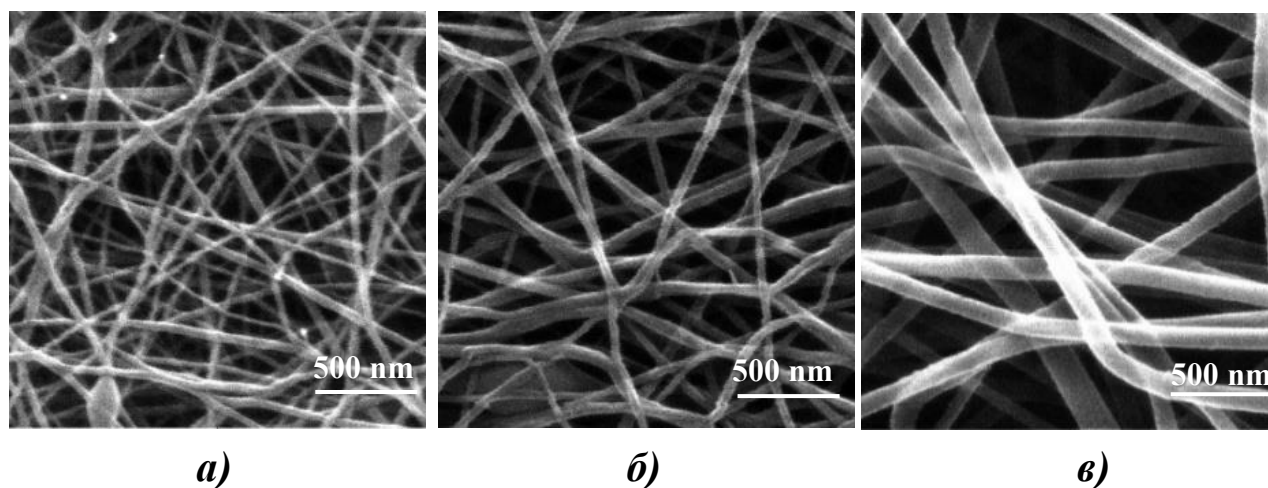


Рисунок 4.4 – Микрофотографии нановолокна ПА-6 с различной концентрацией полимера:  
а) 6 %; б) 10 %; в) 15 %;

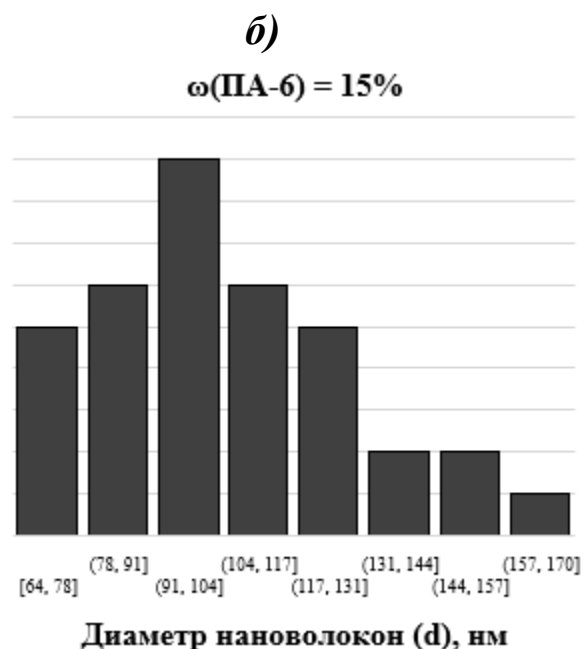
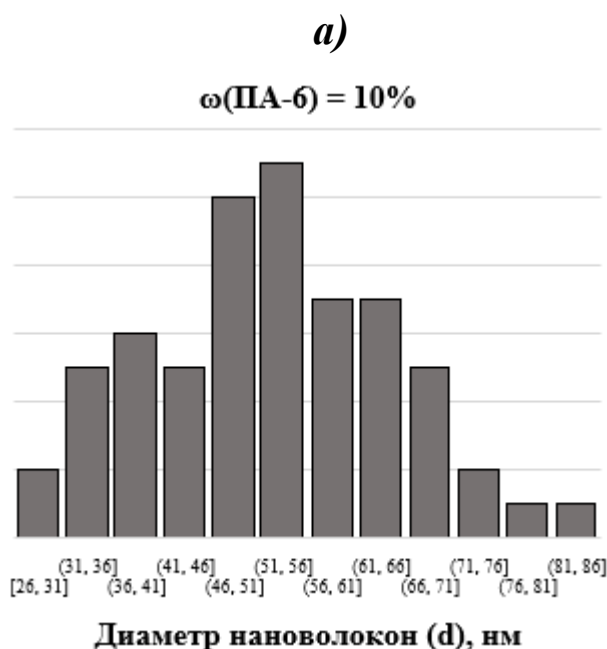
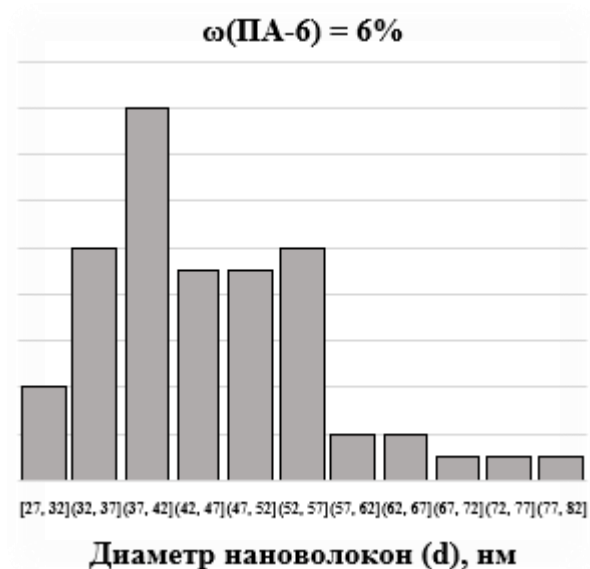
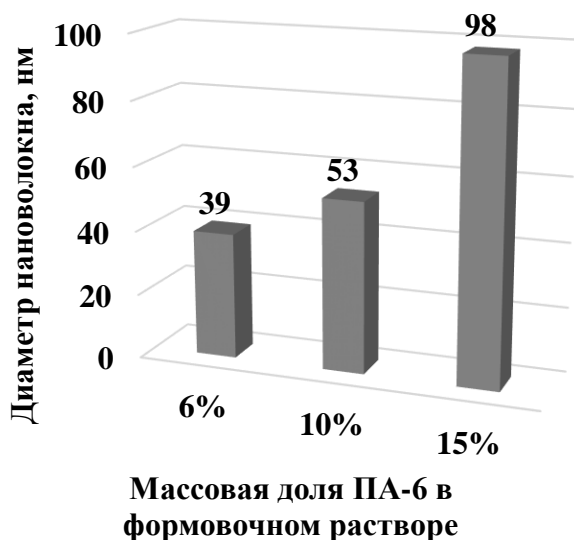


Рисунок 4.5 – Диаграммa распределения средних размеров волокон ПА-6, в зависимости от массовой доли полимера (a).

Распределение по размерам волокон ПА-6 (n=50): б) 6%; в) 10%; з) 15%.

Как видно из рис. 4.5a, при увеличении массовой доли ПА-6 диаметр волокон увеличивается. Средние диаметры волокон НМ на основе ПА-6 составили: 39, 53 и 98 нм при концентрациях полимера 6, 10 и 15 масс. % соответственно.

Как было рассмотрено ранее, для эффективного извлечения фенолов необходимо предварительно перевести их в окрашенные аналитические формы соответствующих азосоединений. Так, в качестве удобного модельного соединения для изучения влияния размера волокон на эффективность сорбции фенолов в виде их 4-нитрофенилазопроизводных применяли доступный, широко распространённый кислотно-основный индикатор магнезон I – продукт взаимодействия резорцина с диазотированным 4-НА. Так, в качестве сорбентов применяли нановолокна ПА-6 различного размера, полученные при варьировании параметров, представленных в табл. 4.5.

Таблица 4.5 – Условия получения НМ, применяемых для сорбции магнезона I

НМ	Варьируемые параметры	
	Массовая доля полимера, %	Время формования, мин
ПА-6	6	7
	10	15
	15	30

Сорбцию магнезона I проводили в статическом режиме при оптимальных условиях:  $c_a = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $pH = 5$ ,  $\tau = 30$  мин. Для сравнительной характеристики эффективности сорбции с применением НВ различного диаметра рассчитаны степени извлечения магнезона I (рис. 4.6, 4.7).

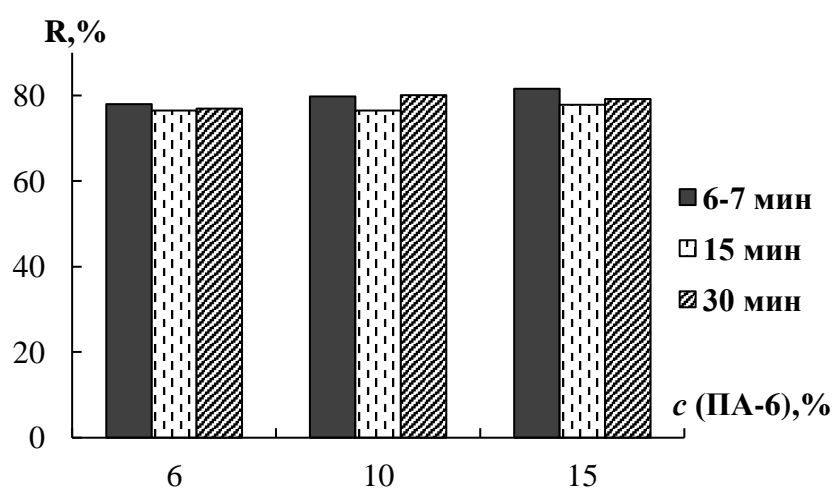


Рисунок 4.6 - Зависимость степени извлечения R от c (ПА-6).

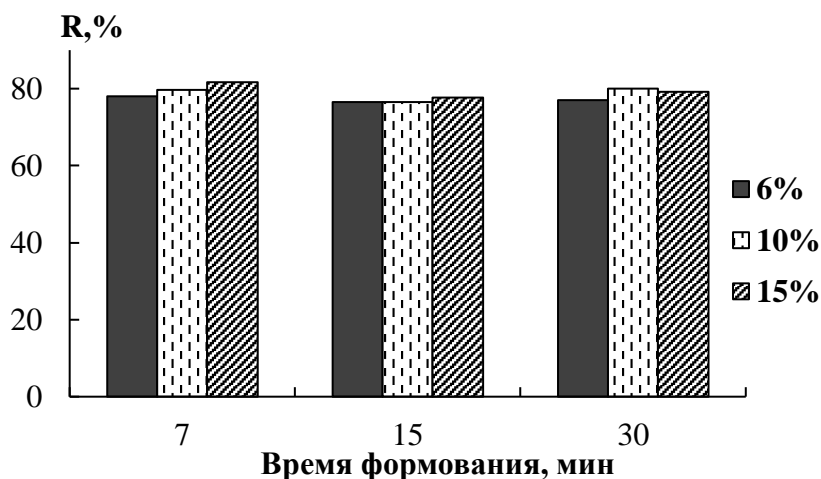


Рисунок 4.7 -  
Зависимость степени  
извлечения  $R$  от времени  
формования.

Как видно из рис. 4.6 и 4.7, такие параметры, как массовая доля полимера в растворе в диапазоне от 6 до 15 масс. %, а также время электроформования в диапазоне от 7 до 15 мин не оказывают существенного влияния на сорбционную способность НМ на основе ПА-6 по отношению к магнезону I. Поэтому, исходя из полученных данных, выбор концентрации полимера и времени формования обусловлен в большей степени морфологией полученного волокна, а также скоростью процесса электроформования. Так, при концентрации полимера 6 масс. % - материалы получались хрупкими, быстро подвергались механической деструкции во времени. Однако при концентрациях 10 и 15 масс. % - более целесообразно время формования - 7 минут.

#### 4.3.2. Влияние $pH$ на характер сорбции

Кислотность среды является одним из важнейших факторов, влияющих на эффективность сорбции фенолов. С одной стороны, в зависимости от  $pH$  молекула азокрасителя может находиться в растворе в двух формах, как было показано ранее в спектрах поглощения (рис. 3.16). С другой стороны,  $pH$  влияет на состояние функциональных групп применяемого сорбента и значения его поверхностного заряда.

Изучено влияние  $pH$  на сорбцию фенола, 2-ХФ и 2-НФ в виде их азопроизводных по методике, приведённой в разделе 2.5, на нетканых материалах на основе ПА-6, ПУ и ПАН (рис. 4.8).

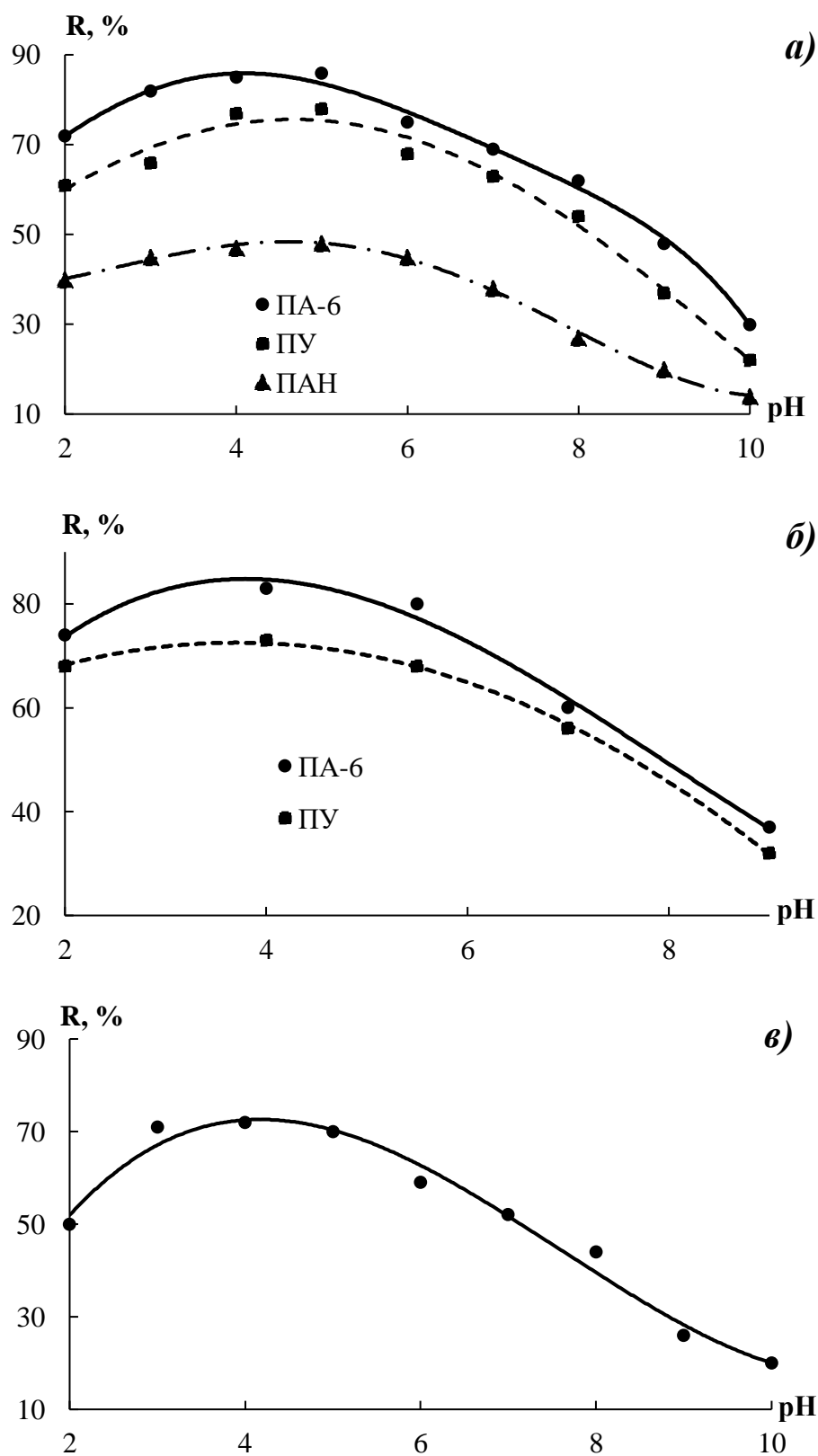


Рисунок 4.8 – Зависимость степени извлечения 4-НФАФ (а), 4-НФА-2-ХФ (б) и 4-НФА-2-АФ (в) на НМ на основе ПАН, ПА-6 и ПУ от pH исходных растворов.



Как видно из рис. 4.8а, б, максимальная степень извлечения 4-НФАФ и 4-НФА-2-ХФ достигалась при  $pH = 5$  и  $3$  и составила  $86$  и  $83$  % соответственно при сорбции нановолокном ПА-6. Для дальнейших экспериментов был выбран этот нетканый материал. Наибольшая эффективность сорбции в диапазоне  $pH$  от  $3$  до  $5$  связана с тем, что в кислой среде происходит электростатическое взаимодействие анионных групп ( $-NO_2$ ) азокрасителя с положительно заряженными протонированными в кислой среде амидными группами ( $>NH$ ), а также концевыми аминогруппами полимера ( $-NH_2$ ) с образованием ионных связей. Водородные связи, а также межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса могут вносить вклад в механизм сорбции азокрасителей нетканым волокном на основе ПА-6.

### 4.3.3. Построение изотерм сорбции фенолов

Предварительно установлено время достижения равновесия в системе нановолокно – фенол. На рис. 4.9 приведены кинетические кривые сорбции азопроизводных фенолов, полученные в следующих условиях:  $m$  (НМ) =  $0,03$  г,  $V_{p-pa} = 10$  мл,  $pH = 3-5$ ,  $c_a = 5$  мг/л.

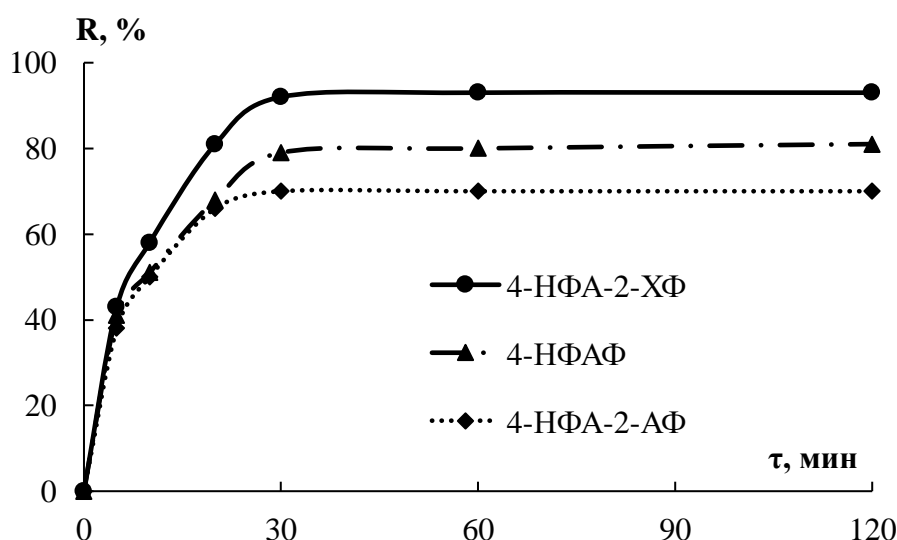


Рисунок 4.9 – Кинетика сорбции некоторых 4-нитрофенилазосоединений ПА-6.

Равновесие в системах устанавливалось в течение 20 - 30 минут сорбции, что учитывалось в дальнейших экспериментах. При этом в начальный момент времени (5-10 мин) скорость сорбции достаточно высока, но при достижении области равновесия снижается.

На основании полученных данных построены изотермы сорбции исследуемых фенолов в виде их 4-нитрофенилазопроизводных на ПА-6 и рассчитаны некоторые параметры сорбции (рис. 4.10, табл. 4.6).

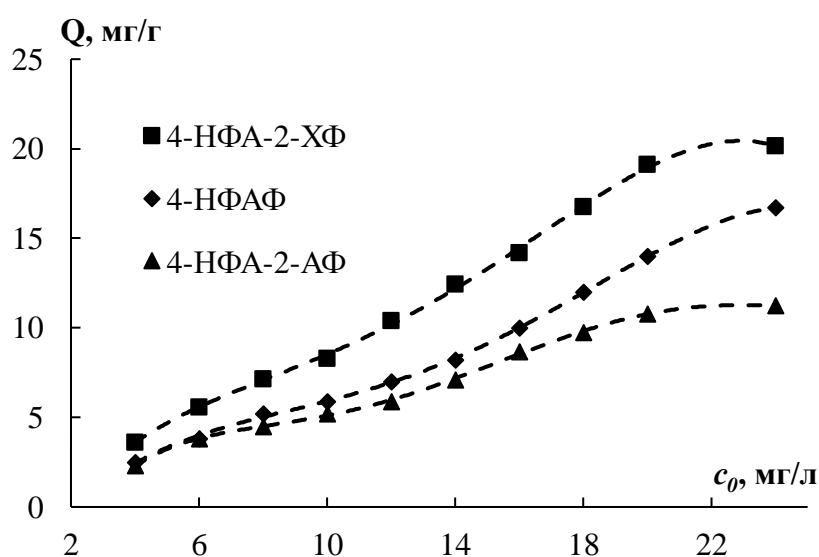


Рисунок 4.10 – Зависимости сорбционной емкости ПА-6 по отношению к 4-нитрофенилазосоединениям от их концентрации.

Таблица 4.6 – Параметры сорбции на ПА-6

$c_0$ , мг/л	4-НФАФ		4-НФА-2-ХФ		4-НФА-2-АФ	
	R, %	Q, мг/г	R, %	Q, мг/г	R, %	Q, мг/г
4,0	93,7	2,5	90,0	3,6	74,4	2,3
6,0	89,0	3,8	86,5	5,6	72,7	3,8
8,0	88,7	5,2	82,9	7,1	70,1	4,5
10	88,5	5,9	76,4	8,3	67,0	5,2
12	88,1	7,1	72,3	10,4	63,2	5,9
14	88,0	8,2	68,5	12,4	59,4	7,1
16	86,8	10,0	62,3	14,2	55,1	8,6
18	86,1	12,1	60,9	16,7	54,3	9,7
20	86,0	14,3	56,4	19,1	47,2	10,8
24	85,7	16,7	56,3	20,1	47,0	11,2

В интервале концентраций исследуемых фенолов от 4 до 20 мг/л изотермы сорбции (рис. 4.10) описываются уравнением Ленгмюра, что говорит о мономолекулярном характере их сорбции. Область насыщения в изотермах не достигается, поскольку при увеличении концентрации азосоединений их аналитические формы агрегируют и образуют коллоидную систему. Из табл. 4.6 видно, что максимальное значение степени извлечения фенолов достигается в диапазоне концентраций от 2 до 6 мг/л и составляет в среднем  $\sim 90 \pm 2 \%$ .

Также проведена сравнительная характеристика сорбционных свойств НМ на основе ПА-6 и глауконита по отношению к 4-НФАФ и 4-НФА-2-ХФ. Показано, что значения степеней извлечения для этих сорбентов сопоставимы и находятся в пределах от 84 до 94 % (рис. 4.11).

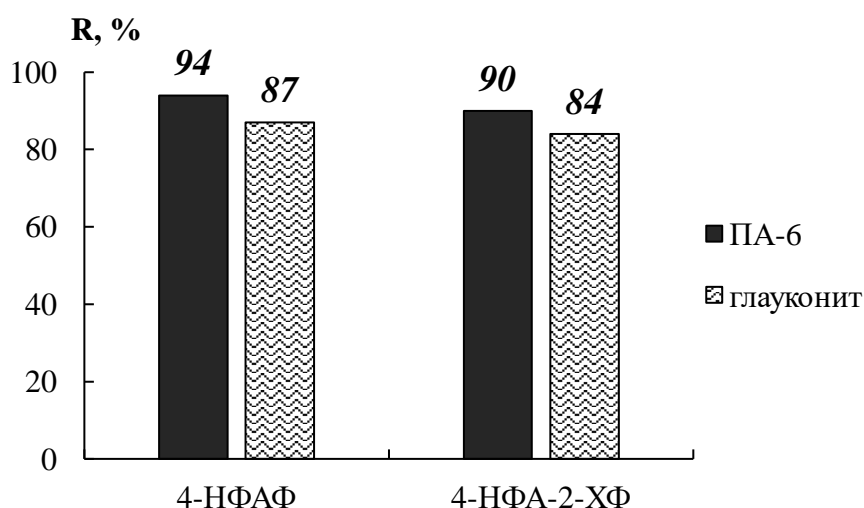


Рисунок 4.11 – Сравнительная характеристика сорбционной способности НМ на основе ПА-6 и глауконита.

#### 4.3.5. Изучение десорбции 4-нитрофенилазосоединений

Для реализации возможности повторного применения нетканых материалов в качестве сорбентов фенолов, изучена десорбция азосоединений на примере магnezона I с поверхности НМ на основе ПА-6 в статическом режиме. Эффективность десорбции определяли расчётом степени десорбции по формуле:

$$a_D = \frac{c_d}{c_s} \cdot 100,$$

где  $c_d$  – концентрация десорбированного магнезона I, моль/л;  $c_s$  – концентрация сорбированного магнезона I, моль/л.

Концентрации сорбированного и десорбированного магнезона I определяли спектрофотометрически при  $\lambda_{\max} = 450$  нм, градуировочный график характеризуется уравнением вида:  $y = 0,017x + 0,0748$  с коэффициентом корреляции 0,998 (рис. 4.12)

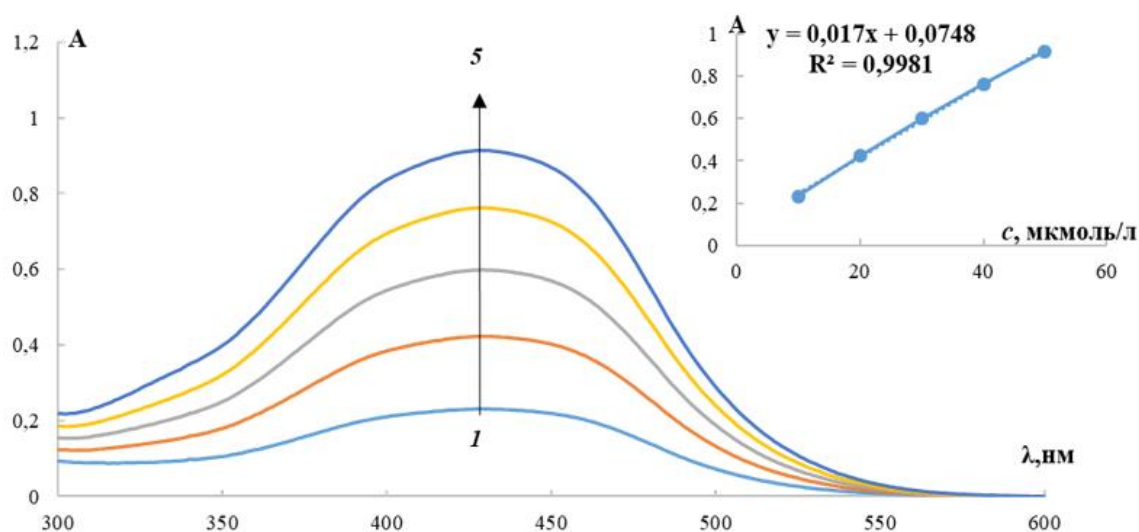


Рисунок 4.12 - Спектры поглощения магнезона I. Градуировочная зависимость СФМ определения магнезона I ( $\lambda_{\max} = 450$  нм).







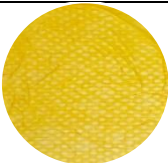





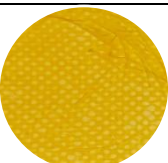


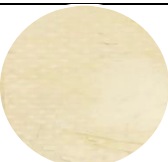

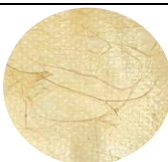
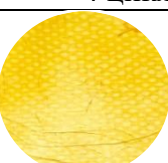
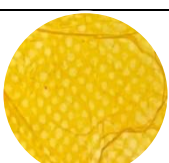
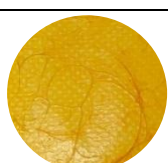


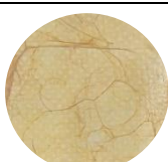
$c = 1 - 1 \cdot 10^{-5}$ ;  $2 - 2 \cdot 10^{-5}$ ;  $3 - 3 \cdot 10^{-5}$ ;  $4 - 4 \cdot 10^{-5}$  М;  $5 - 5 \cdot 10^{-5}$  М

В качестве десорбента применяли раствор NaOH в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,05 М. Показано, что степень десорбции магнезона I достигалась практически 100% при концентрации NaOH более 0,05 М (табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Влияние концентрации NaOH на десорбцию магнезона I

Исходный НМ ПА-6	ПА-6 после сорбции магнезона I	ПА-6 после десорбции NaOH c, М:		
		0,005	0,01	0,05

Таблица 4.8 – Цифровые фотографии НМ на основе ПА-6 после сорбции и десорбции.

$c$ (магnezона I), мкМ	40	60	80
1 цикл			
Сорбция			
Десорбция			
2 цикл			
Сорбция			
Десорбция			
3 цикл			
Сорбция			
Десорбция			
4 цикл			
Сорбция			
Десорбция			

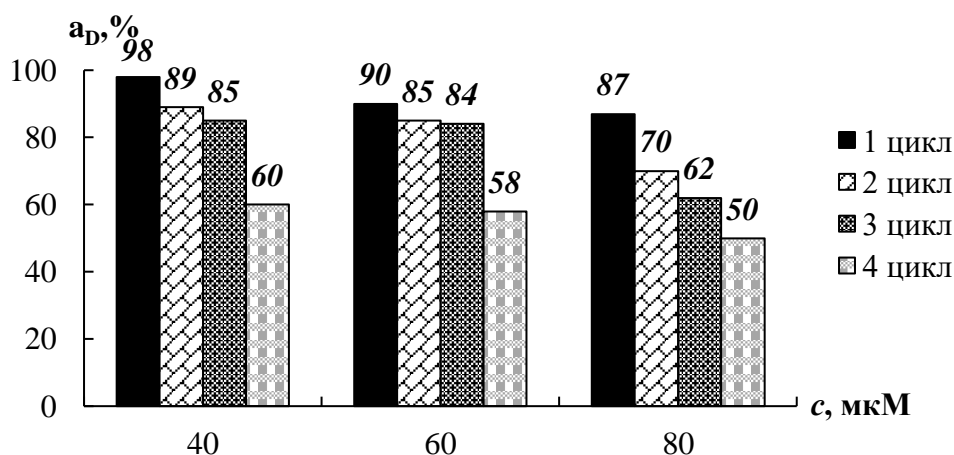


Рисунок 4.13 – Степень десорбции магнезона I в зависимости от его концентрации и циклов сорбции-десорбции ( $c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ M}$ ;  $\tau_{\text{десорбции}} = 60 \text{ мин}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ).

Оценена эффективность многократного применения нановолокна ПА-6 как сорбента 4-нитрофенилазосоединений – аналитических форм фенолов. Реализованные циклы сорбции – десорбции показали, что эффективность десорбции магнезона I снижается на четвёртом цикле до ~ 55 % (рис. 4.13, табл. 4.8).

\* \* \*

В настоящем разделе рассмотрено получение нетканых материалов на основе ПАН, ПА-6 и ПУ методом бескапиллярного электроформования при варьировании различных факторов. С помощью СЭМ определены морфология и диаметр волокон, который варьировался в диапазоне от 60 до 200 нм. Также установлены значения удельной площади поверхности (33 - 45 м<sup>2</sup>/г) и краевого угла смачивания (53 – 90<sup>0</sup>) для исследуемых образцов НМ.

Установлены оптимальные условия сорбции фенолов в виде их 4-нитрофенилазопроизводных нановолокнами на основе ПА-6 ( $pH = 3-5$ ,  $\tau_{\text{сорбции}} = 30 \text{ мин}$ ,  $m (\text{НВ}) = 20 \text{ мг}$ ), что позволяет достигать значения степеней извлечения исследуемых токсикантов не менее 90 %.

Рассмотрен предполагаемый механизм сорбции фенолов. Показано, что основной вклад в сорбцию фенолов неткаными материалами, вероятно, вносят образующиеся ионные связи в кислой среде между заряженными частицами органических аналитических форм фенолов с поверхностью сорбента.

## ГЛАВА 5. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 5.1. Цветометрическое определение фенолов с применением математической обработки окрашенных зон цифровых изображений

В качестве аналитического сигнала в последнее время широко применяют интенсивности цифровых сигналов электронных изображений, полученных с помощью различных фото-устройств [94, 95]. Цветометрическому определению аналитов предшествует получение их окрашенной аналитической формы, характеризующей спектральные свойства образца, что сопровождается изменением интенсивностей параметров цвета его цифрового изображения. Специализированные пакеты прикладных программ позволяют преобразовать цифровые изображения и анализировать их, получая вторичный аналитический сигнал в виде градуировочных кривых и геометрических фигур, более удобных для интерпретации [96].

Современные цифровые устройства в качестве основных цветов используют чаще всего красный (*R*), зеленый (*G*) и синий (*B*), отвечающие трем монохроматическим излучениям с длинами волн 700,0; 546,1 и 435,8 нм соответственно. Для представления и описания цвета в зависимости от цели использования выделяют следующие цветовые модели: *RGB*, *CMYK*, *HSB* и *CIELAB* [97].

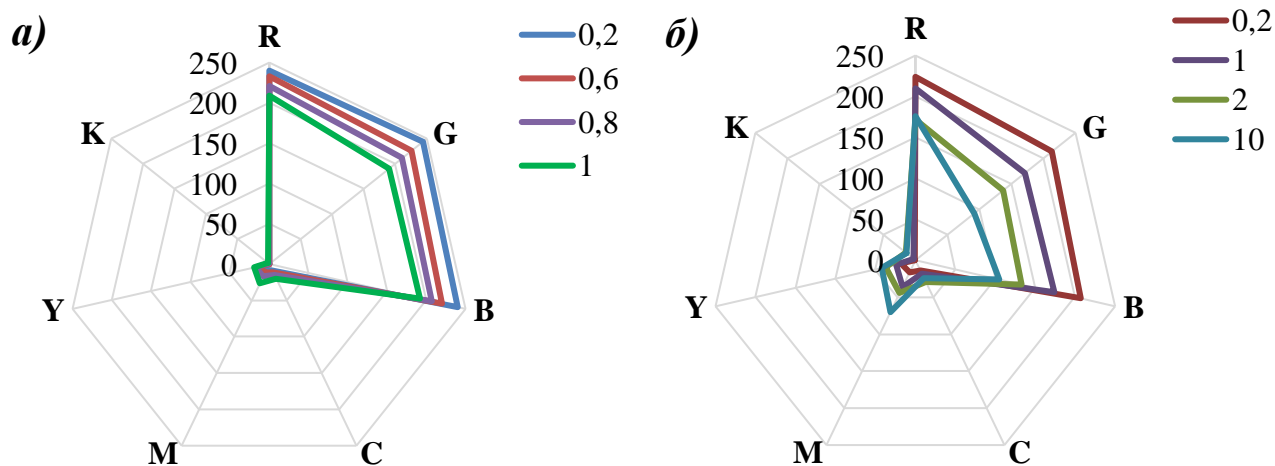
В настоящей работе цветометрическому определению фенолов предшествовал перевод их в 4-нитрофенилазосоединения с последующим их сорбционным концентрированием неткаными материалами на основе ПА-6 и ПУ. Затем образцы НМ фотографировали в специализированном боксе, внутренняя поверхность которого имела черный матовый цвет, снабженном двумя лампами дневного света. Фотографии получали непосредственно сразу после сорбции аналитов: без или с последующей обработкой нетканых материалов 2 М раствором NaOH для перевода 4-нитрофенилазосоединений в аци-форму (рис. 3.16).

Полученные цифровые изображения окрашенных нетканых материалов математически обрабатывали с помощью графического редактора Adobe PhotoShop CS6. Для этого часть изображения предварительно усредняли до одного пикселя с помощью фильтра «Blur» («Average»), определяли значения координат цветовых параметров  $R, G, B$  и  $C, M, Y, K$ . В указанных координатах цветности строили лепестковые диаграммы (ЛД) (рис. 5.1), а также зависимости математически обработанных параметров цветности (интенсивности цветовых сигналов  $I$ , геометрических параметров ЛД: площадь  $S$  и периметр  $P$ ) от концентрации аналитов, рассчитанных по формулам (5.1), (5.2):

$$P = \sum \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos(ab)} \quad (5.1),$$

$$S = \sum \left(\frac{1}{2} \cdot ab \cdot \sin(ab)\right) \quad (5.2),$$

где  $a, b$  – стороны треугольника;  $\cos(ab)$  –  $\cos$  угла между сторонами  $a, b$ ;  $\sin(ab)$  –  $\sin$  угла между сторонами  $a, b$  (соседними радиусами на лепестковой диаграмме).





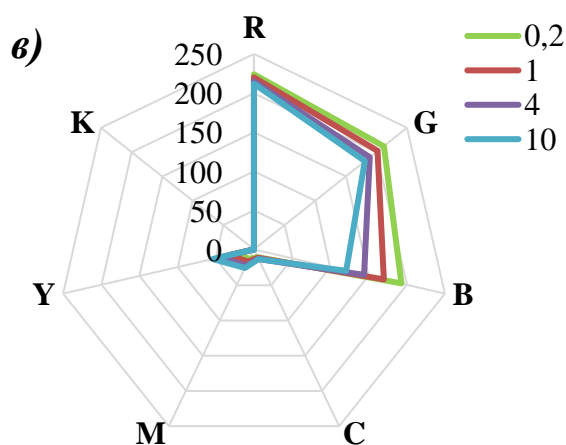


Рисунок 5.1 – Профили ЛД в координатах цветовых каналов  $R$ ,  $G$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $M$ ,  $Y$ ,  $K$  при различных концентрациях (а) фенола, (б) 2-хлорфенола, (в) 2-нитрофенола.

В табл. 5.1 приведены примеры цветовых шкал для полуколичественного определения содержания фенола, 2-хлорфенола и 2-нитрофенола в виде их азопроизводных после сорбционного концентрирования на НМ.

Таблица 5.1 – Цветовые шкалы для полуколичественного сорбционно-цветометрического определения на примере фенола, 2-ХФ и 2-НФ в воде

Аналит	НМ	Обработка 2 М NaOH	С (аналита), мкМ						
			0	0,2	0,6	1	4	8	10
Фенол	Полиуретан	Без обработки							
		После обработки							
	Полиамид-6	Без обработки							
		После обработки							
2-ХФ	Полиамид-6	Без обработки							
		После обработки							
2-НФ	Полиамид-6	Без обработки							
		После обработки							

Так, перевод 4-нитрофенилазосоединений после сорбции НМ в аци-форму путем обработки 2 М NaOH, позволяет снизить предел обнаружения фенола и 2-хлорфенола на два порядка по сравнению со спектрофотометрическим их определением.

На рис. 5.2 представлены концентрационные зависимости интенсивностей цветовых сигналов  $I$  и площади  $S_{ЛД}$  со степенью аппроксимации, достаточной для построения калибровочных кривых ( $R^2 \geq 0,95$ ) (табл. 5.2).

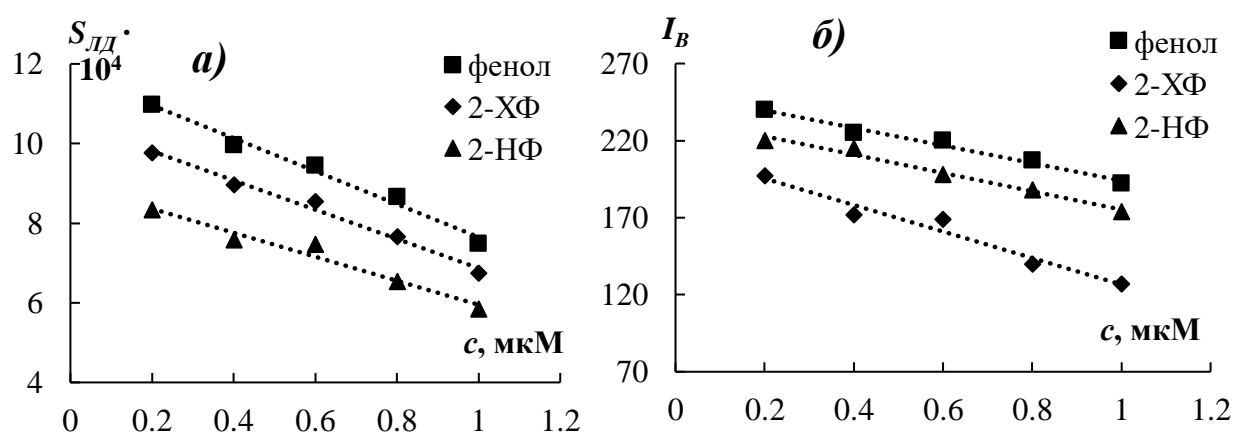


Рисунок 5.2 – Градуировочные графики зависимостей а)  $S_{ЛД}$  и б)  $I_B$  от концентрации фенолов.

Таблица 5.2 – Уравнения градуировочных графиков для определения фенолов

Аналит	Параметр	Уравнение градуировочного графика	$R^2$
Фенол	$I_R$	$y = -64x + 259$	0,956
	$I_B$	$y = -57x + 251$	0,980
	$S_{ЛД}$	$y = -41401x + 117891$	0,985
2-Хлорфенол	$I_R$	$y = -66x + 228$	0,971
	$I_B$	$y = -60x + 234$	0,984
	$S_{ЛД}$	$y = -36718x + 105542$	0,986
2-Нитрофенол	$I_R$	$y = -14x + 226$	0,956
	$I_B$	$y = -87x + 212$	0,958
	$S_{ЛД}$	$y = -30162x + 89660$	0,961

Наилучшие результаты по чувствительности и коэффициенту регрессии градуировочных зависимостей ( $R^2 > 0,96$ ) получены для геометрического параметра  $S_{ЛД}$  (табл. 5.2). Так, полученные данные могут быть применены для

сорбционно-цветометрического определения фенолов в диапазоне концентраций от 0,2 до 10 мкМ, с погрешностью определения не превышающей 20 %.

## 5.2. Методики сорбционно-цветометрического и спектрофотометрического определения фенолов

Предложена схема спектрофотометрического и колориметрического определения фенолов с предварительным концентрированием на исследованных твёрдофазных сорбентах (рис. 5.3).



Рисунок 5.3 – Схема сорбционно-фотометрического и цветометрического определения фенолов.

*Первый этап* – дериватизация фенолов с 4-нитрофенилдиазонием (способ №1) и 4-аминоантипирином (способ №2), (табл. 5.3). *Второй этап* –

концентрирование производных фенолов глауконитом или нановолокнами на основе ПА-6 и ПУ. *Третий этап* – оптимизация аналитического сигнала смещением таутомерных форм производных фенолов. *Четвёртый этап* – тест (экспресс)-определение исследуемых фенолов *впервые* предложенными средствами на основе нановолокон.

В табл. 5.3. представлена качественная информация (да «+» и нет «–») о взаимодействии исследованных аналитов с дериватизирующими реагентами, на примере изученных трёх типов реакций.

**Таблица 5.3 – Аналитические эффекты при взаимодействии фенолов с исследованными реагентами**

Аналит	Объект + реагент:		
	4-ААП	ДНА	NaBH <sub>4</sub> + Cu <sup>2+</sup> + ДНА
Фенол	+	+	-****
2-Хлорфенол	+	+	-****
4-Хлорфенол	+	-**	-****
2-Нитрофенол	-*	-***	+
4-Нитрофенол	-*	-***	-**

\* - не входят в понятие «фенольный индекс», не взаимодействуют с 4-ААП;

\*\* - малореакционноспособен, занято пара – положение;

\*\*\* - не вступают в реакцию азосочетания из-за наличия электроноакцепторной группы NO<sub>2</sub>;

\*\*\*\* - восстанавливаются до бензола и хлорбензола, становятся не реакционноспособными.

Единого подхода к дериватизации данных фенолов не выявлено, однако, применяя реакции окислительной конденсации с 4-аминоантипирином возможно суммарное определение фенола, 2- и 4-хлорфенолов; диазотирования и азосочетания с 4-нитроанилином позволяют определять фенол, 2-хлорфенол, а также их сумму; каталитическое (наномедь) восстановление 2-нитрофенола приводит к реакционноспособной форме (2-аминофенол), что также делает возможным его определение в виде азосоединения. Вышесказанное позволило разработать методики суммарного и селективного определения таких фенолов в их смесях.

## Методики сорбционно - цветометрического определения фенолов.

### *Методика № 1. Определение фенола, 2-хлорфенола и их суммы.*






а) Стадия дериватизации по способу № 1. В мерные колбы объемом 25 мл вносят от 3 до 5 мл водных растворов, содержащих от 0,54 до 27 мкг фенолов (модельные или анализируемые воды), 3,25 мл диазотированного 4-нитроанилина (приготовленного по методике, представленной в разделе 2.4.4), 1,25 мл 2 М карбоната натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Смесь тщательно перемешивают и оставляют на ~ 10 минут.

б) Стадия сорбции. В конические колбы объемом 250 мл вносят 25 мл полученного на стадии дериватизации раствора и 2 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора ( $pH \approx 3-5$ ). В полученную смесь помещают образцы нетканого материала ПА-6 (ПУ) массой 20–30 мг и проводят сорбцию в статическом режиме на горизонтальном шейкере в течение 20-30 минут.

в) Регистрация аналитического сигнала. Нетканые материалы отделяют от раствора, промывают дистиллированной водой и помещают на фильтровальную бумагу для удаления влаги, после чего обрабатывают поверхность сорбентов 2М раствором NaOH из пульверизатора и фиксируют появление от светло-розового до ярко фиолетового или бордового цвета. Холостую пробу (отсутствие фенола) получают аналогичным способом. Затем образцы НМ фотографируют в специальном боксе зеркальным фотоаппаратом Nikon D5100 (ISO – 160, выдержка – 1/250, приближение – 18 мм, F – 3,5. Объектив AF-S Nikkor 18-55 мм. Качество изображений – RAW).

После обработки окрашенных зон цифровых изображений находят параметры интенсивностей –  $I_R$ ,  $I_B$  или рассчитывают площади лепестковых диаграмм -  $S_{ЛД}$ , согласно формуле (5.1). Содержание фенолов находят по градуировочным графикам зависимостей параметров  $I_R$ ,  $I_B$ ,  $S_{ЛД}$  от концентрации фенолов, представленных на рис. 5.2, в табл. 5.2. Визуальную оценку суммарного содержания фенола и 2-хлорфенола осуществляют по предварительно полученной цветовой шкале (табл. 5.4).

**Таблица 5.4 – Цветовая шкала для полуколичественного определения суммарного содержания фенола и 2-хлорфенола по методике № 1**

$\Sigma$ фенолов, мкМ	0	3	5	10	20
Цветовая шкала					

*Методика № 2. Суммарное определение фенола, 2- и 4-хлорфенолов.*






а) Стадия дериватизация по способу № 2. В мерные колбы объемом 25 мл вносят от 3 до 5 мл растворов, содержащих от 9 до 56 мкг фенолов, 0,25 мл  $1 \cdot 10^{-1}$  спиртового раствора 4-аминоантипирина, 0,25 мл 8 %-ного  $K_3Fe(CN)_6$ , 5 мл 1,25 М  $Na_2CO_3$  и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое перемешивают в течение 2 мин.

б) Стадия сорбции. В конические колбы объемом 250 мл вносят 25 мл полученного на стадии дериватизации раствора, помещают образцы НМ ПА-6 массой 20-30 мг и проводят сорбцию в статическом режиме на горизонтальном шейкере в течении 15-20 мин.

в) Регистрация аналитического сигнала. Нетканые материалы отделяют от раствора, промывают дистиллированной водой и помещают на фильтровальную бумагу для удаления влаги. Холостую пробу (отсутствие фенола) получают аналогичным способом. Затем образцы НМ фотографируют в специальном боксе зеркальным фотоаппаратом (ISO – 160, выдержка – 1/250, приближение – 18 мм, F – 3,5. Объектив AF-S Nikkor 18-55 мм. Качество изображений – RAW).

Визуальную оценку суммарного содержания фенола, 2- и 4-хлорфенолов осуществляют посредством цветовой шкалы (табл. 5.5).

**Таблица 5.5 – Цветовая шкала для полуколичественного определения суммарного содержания фенола, 2- и 4-хлорфенолов по методике № 2**

$\Sigma$ фенолов, мкМ	0	3	5	10	20
Цветовая шкала					

*Методика № 3. Определение 2-нитрофенола.*

а) Стадия дериватизации по способу № 3. В пробирки объёмом 15 мл вносят от 3 до 5 мл растворов, содержащих от 1,4 до 47 мкг фенолов, 0,2 мл  $1 \cdot 10^{-4}$  М сульфата меди (II), 4 мг  $\text{NaBH}_4$ , добавляют дистиллированной воды до 10 мл, перемешивают и помещают на водяную баню при 90 – 95 °С в течение  $2^x$  минут, затем охлаждают при комнатной температуре. К полученному раствору в мерную колбу объёмом 25 мл добавляют 3,25 мл свежеприготовленного 4-нитрофенидиазония (по методике в разделе 2.4.4) и 2,5 мл 0,2 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , содержимое перемешивают, оставляют не менее, чем на 60 минут.







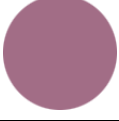
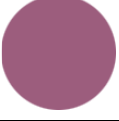




б) Стадию сорбции проводят аналогично методике № 1 (б).

в) Регистрацию аналитического сигнала проводят аналогично методике № 1 (в).

Содержание 2-нитрофенола находят по градуировочным графикам зависимостей параметров  $I_R$ ,  $I_B$ ,  $S_{\text{ЛД}}$  от его концентрации, представленных на рис. 5.2, в табл. 5.2.

Предложена схема отдельного определения фенола (*методика № 1*) и 2-нитрофенола (*методика № 2*) в их смесях, основанная на двухстадийном извлечении нановолокнами ПА-6 их азосоединений без восстановления 2-НФ (сорбция фенола) и после восстановления 2-нитрофенола боргидридом натрия в присутствии наночастиц меди (сорбция фенола и 2-аминофенола), (табл. 5.6).

**Таблица 5.6 – Определение фенола и 2-нитрофенола в их смесях**

Аналит	Фенол			2-Нитрофенол		
	1 : 0	1 : 1	1 : 5	0 : 1	1 : 1	5 : 1
Смесь Ф : 2-НФ						
Без обработки						
Обработка 2 М NaOH						

Содержание фенола и 2-НФ в их смесях находят по градуировочным графикам ( $I_B - c$ ), представленным на рис. 5.4, в табл. 5.7.

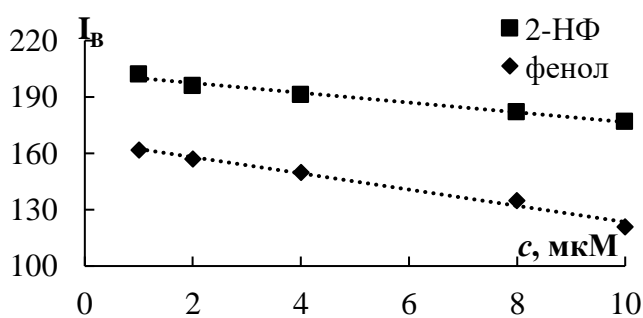


Рисунок 5.4 – Градуировочные графики зависимости  $I_B - c$ .

Таблица 5.7 - Уравнения градуировочных графиков для определения фенола и 2-НФ

Аналит	Уравнение градуировочного графика	$R^2$
Фенол	$y = -4,3x + 166$	0,986
2-НФ	$y = -2,6x + 202$	0,981

Методики фотометрического определения фенолов после их сорбции.

*Методика № 4. Определение остаточных количеств фенола и 2-хлорфенола.*

а) Стадию дериватизации проводят согласно методике № 1.

б) Стадию сорбции проводят согласно методике № 1.

в) Регистрация аналитического сигнала. После проведения сорбции берут 3 мл остаточных растворов и проводят спектрофотометрически измерение оптической плотности при  $\lambda_{\max} = 480$  нм. Содержание фенола и 2-хлорфенола находят по уравнениям градуировочных графиков (раздел 2.4.4).

*Методика № 5. Определение остаточных количеств фенола и 2-хлорфенола.*

а) Стадию дериватизации проводят согласно методике № 1.

б) Стадия сорбции. В конические колбы объёмом 250 мл вносят 25 мл полученного на стадии дериватизации раствора и 2 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора ( $pH \approx 3-5$ ). В полученную смесь помещают навеску глауконита массой 0,50 г и проводят сорбцию в статическом режиме на горизонтальном шейкере в течение 60 минут.

в) Регистрация аналитического сигнала. Сорбент отделяют от раствора фильтрованием через двойной складчатый фильтр «чёрная лента», проводят СФМ измерение оптической плотности в остаточном после сорбции растворе при  $\lambda_{\max} = 480$  нм. Содержание фенола и 2-хлорфенола находят по уравнениям градуировочных графиков, представленных в разделе 2.4.4.



### 5.3. Примеры определения фенолов в реальных объектах. Оценка правильности результатов

Контроль правильности разработанных сорбционно-цветометрических методик осуществлён методом «введено-найдено» и независимым методом. В табл. 5.8 представлены некоторые метрологические характеристики методики №1, на примере определения фенола и 2-хлорфенола.

**Таблица 5.8 – Контроль правильности цветометрического определения фенолов методом «введено-найдено» ( $n=3$ ;  $P=0,95$ )**

Аналит	Параметры		Введено, мкМ	Найдено, мкМ	ПрО, мкМ	$S_r$
Фенол	Цветометрические	$I_R$	0,30	$0,26 \pm 0,03$	0,09	0,05
			0,60	$0,54 \pm 0,06$		0,05
			0,90	$0,79 \pm 0,13$		0,07
	Геометрические	$S$	0,30	$0,27 \pm 0,05$	0,13	0,04
			0,60	$0,53 \pm 0,07$		0,06
			0,90	$0,78 \pm 0,11$		0,07
2-ХФ	Цветометрические	$I_R$	0,30	$0,27 \pm 0,04$	0,13	0,07
			0,60	$0,53 \pm 0,06$		0,05
			0,90	$0,78 \pm 0,13$		0,06
	Геометрические	$S$	0,30	$0,26 \pm 0,04$	0,11	0,05
			0,60	$0,53 \pm 0,07$		0,06
			0,90	$0,80 \pm 0,09$		0,06

Матричный эффект оценен на примере различных вод, а также присутствием анионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ . Как видно из табл. 5.9, методом «введено-найдено» показано, что матричный эффект водопроводной и речной (р. Волга) вод не влияет на достоверность полученных результатов ( $S_r = 0,05 - 0,09$ ). Определению фенола не мешают 100-кратные количества исследованных ионов.

**Таблица 5.9 – Результаты определения фенола в модельных растворах, приготовленных на основе различных вод ( $n=3$ ;  $P=0,95$ )**

Объект анализа	Введено, мкМ	Найдено, мкМ	$S_r$
Дистиллированная вода	0,30	$0,28 \pm 0,04$	0,05
Водопроводная вода	0,30	$0,26 \pm 0,05$	0,08
Речная вода (р.Волга)	0,30	$0,25 \pm 0,06$	0,09

Правильность сорбционно-цветометрической методики отдельного определения фенола и 2-нитрофенола проверена методом «введено-найдено» при анализе модельных смесей фенола и 2-НФ в различных соотношениях (табл. 5.10).

**Таблица 5.10 – Результаты определения фенола и 2-НФ в модельных растворах ( $n=3; P=0,95$ )**

Аналит	Введено, мкМ	Сопутствующий фенол	Введено, мкМ	Уравнение градуировочного графика	Найдено, мкМ (аналит)	$S_r$
Фенол	10,0	2-НФ	0	$y = -4,3x + 166$	$9,2 \pm 1,0$	0,05
			10,0		$10,4 \pm 0,9$	0,03
			50,0		$10,7 \pm 1,2$	0,05
2-НФ	10,0	Фенол	0	$y = -2,6x + 202$	$9,3 \pm 1,0$	0,04
			10,0		$10,9 \pm 1,5$	0,05
			50,0		$10,8 \pm 1,7$	0,06

Предложенная методика позволяет селективно определять содержание фенола в присутствии 2-нитрофенола.

В табл. 5.11 приведена сравнительная оценка правильности результатов по предложенной методике сорбционно-цветометрического определения фенолов, на примере 2-НФ, с результатами, полученными методом ВЭЖХ.

**Таблица 5.11– Результаты определения 2-нитрофенола различными методами ( $t_{табл.} = 4,3; n=3; P=0,95$ )**

Аналит	Введено, мкМ	Метод цветометрии		Метод ВЭЖХ		$t_{эсп.}$
		Найдено, мкМ	$S_r$	Найдено, мкМ	$S_r$	
2-НФ	6,0	$5,2 \pm 0,6$	0,05	$6,1 \pm 0,2$	0,01	1,43
	8,0	$7,1 \pm 0,8$	0,04	$8,2 \pm 0,1$	0,007	1,69

Таким образом, оценка правильности полученных результатов показала, что предложенные сорбционно-цветометрические методики определения фенолов и их суммы в водах позволяют получать результаты, не содержащие систематической погрешности.

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность применения синтетических нановолокон на основе полиамида-6 и полиуретана для концентрирования фенола, 2-, 4-хлорфенолов и 2-нитрофенола в виде их 4-нитрофенилазопроизводных и продукта конденсации с 4-аминоантипирином с последующим определением этих соединений на уровне десятых долей ПДК с применением математической обработки цифровых изображений окрашенных зон сорбентов.

2. Предложен подход к улучшению сорбционных свойств глауконита к фенолам, основанный на предварительной их дериватизации реакциями азосочетания и окислительной конденсации, что позволило повысить сорбционную ёмкость глауконита по отношению к исследуемым фенолам в среднем в 90 раз.

3. Методом бескапиллярного электроформования растворов полиакрилонитрила, полиамида-6 и полиуретана получены новые тест-средства на основе нановолокон. Современными методами исследованы свойства полученных нетканых материалов: диаметр нановолокон (90 – 250 нм), значения краевых углов смачивания (53 – 92°), удельные площади поверхности (33 – 41 м<sup>2</sup>/г), объём (0,018 – 0,024 см<sup>3</sup>/г) и радиус пор (2,0 – 2,2 нм).

4. Исследована сорбция 4-нитрофенилазосоединений полученными нановолокнами на основе ПА-6 и ПУ. Показано, что повышение эффективности сорбции (более 90 %) аналитических форм фенолов достигается варьированием рН в диапазоне 3 – 5 и временем контакта однослойных тест-средств 15 – 30 минут. Дана интерпретация особенностей сорбции фенолов на нетканых материалах и соответствующих изотерм.

5. Предложена направленная модификация нереакционноспособных форм 2-, 4-нитрофенолов каталитическим (наночастицы меди) восстановлением в реакционноспособные формы соответствующих аминфенолов. Показано, что степень извлечения последних возрастает более, чем в 4 раза.

6. Разработаны методики отдельного (суммарного) спектрофотометрического и колориметрического определения фенолов с предварительным концентрированием их дериватизатов на глауконите и синтетических нановолокнах в диапазоне 0,2 – 10 мкМ (0,1 – 5 ПДК), погрешность цветиметрического определения не превышала 20 %.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, доктору химических наук, профессору кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ – Доронину Сергею Юрьевичу за помощь в постановке задач и обсуждение полученных результатов, ценные советы и вдохновение; кандидату химических наук, доценту кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ – Аржанухиной Александре Ильиничне за поддержку и рекомендации при выполнении диссертационного исследования.*

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гагарина, О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы: учебно-методическое пособие / О.В. Гагарина. Ижевск: «Удмуртский университет», 2012. 199 с.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы, ГН 2.1.5.1315-03. Москва: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. 154 с.
3. Ковальчук М.В., Тодуа П.А. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях. Москва: Техносфера, 2009. 136 с.
4. ГОСТ Р 54622-2011. Нанотехнологии. Термины и определения нанобъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2013-07-01 / Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии. Изд. Официальное. Москва: Стандартинформ, 2013. 14 с.
5. Матвеев, А.Т. Получение нановолокон методом электроформования: учебное пособие / А.Т. Матвеев, И.М. Афанасов. Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. 83 с.
6. Persano L., Camposeo A., Tekmen C., Pisignano D. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review // *Macromol. Mater. Eng.* 298. 2013. P. 504–520.
7. Elmarco S.R.O. Руководство по обслуживанию NS LAB, производственная серия 200/500 /. Elmarco S.R.O. Либерец. 2011. 122 с.
8. Bagheri H., Aghakhani A., Baghernejad M., Akbarinejad A. Novel polyamide-based nanofibers prepared by electrospinning technique for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples // *Anal. Chim. Acta.* 2012. Vol. 716. P. 34–39.

9. Xu Q., Wu S., Wang M. et al. Electrospun nylon6 nanofibrous membrane as SPE adsorbent for the enrichment and determination of three estrogens in environmental water samples // *Chromatographia*. 2010. Vol. 11. P. 487–492.
10. Bagheri H., Piri-Moghadam H., Rastegar S. Magnetic and electric field assisted electrospun polyamide nanofibers for on-line  $\mu$ -solid phase extraction and HPLC // *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. P. 52590–52597.
11. Jasni M., Arulkumar M., Sathishkumar P. et al. Electrospun nylon 6,6 membrane as a reusable nano-adsorbent for bisphenol A removal: Adsorption performance and mechanism // *J. of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 508. P. 591–602.
12. Wei Z., Zhang Q., Wang L. et al. The preparation and adsorption properties of electrospun aramid nanofibers // *J. of polymer science: part B: polymer physics*. 2012. Vol. 12. P. 128–131.
13. Li S., Wu D., Yan X., Guan Y. Acetone-activated polyimide electrospun nanofiber membrane for thin-film microextraction and thermal desorption-gas chromatography-massspectrometric analysis of phenols in environmental water // *J. of Chromatography A*. 2015. Vol. 1411. P. 1–8.
14. Zhanga Y., Oua H., Liua H. et al. Polyimide-based carbon nanofibers: A versatile adsorbent for highly efficient removals of chlorophenols, dyes and antibiotics // *Colloids and Surfaces A*. 2018. Vol. 537. P. 92–101.
15. Bae H., Haider A., Selim K. et al. Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine // *J. Polym. Res*. 2013. Vol. 20. P. 158–164.
16. Bagheri H., Akbarinejad A., Aghakhani A. A highly thermal-resistant electrospun-based polyetherimide nanofibers coating for solid-phase microextraction // *Anal. Bioanal. Chem*. 2014. Vol. 406. P. 2141–2149.
17. Dai Y., Niu J., Yin L. et al. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on electrospun nanofibrous membranes: Sorption kinetics and mechanism // *J. of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 192. P. 1409–1417.

18. Niu J., Xu J., Dai Y. et al. Immobilization of horseradish peroxidase by electrospun fibrous membranes for adsorption and degradation of pentachlorophenol in water // *J. of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 246. P. 119–125.
19. Xu J., Niu J., Zhang X. et al. Sorption of triclosan on electrospun fibrous membranes: Effects of pH and dissolved organic matter // *Emerging Contaminants*. 2015. Vol. 1. P. 25–32.
20. Alnaqbi M., Greish Y., Mohsin M. et al. Morphological variations of micro-nanofibrous sorbents prepared by electrospinning and their effects on the sorption of crude oil // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4. P. 1850–1861.
21. Chen R., Yang Y., Wang N. et al. Application of packed porous nanofibers – Solid-phase extraction for the detection of sulfonamide residues from environmental water samples by ultra high performance liquid chromatography with mass spectrometry // *J. of Separation Science*. 2014. Vol. 24. P. 534–539.
22. Haidera S., Binagaga F., Haiderb A. et al. Adsorption kinetic and isotherm of methylene blue, safranin T and rhodamine B onto electrospun ethylenediamine-grafted-polyacrylonitrile nanofibers membrane // *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 55. P. 1609–1619.
23. Lin J., Ding B., Yang J. et al. Subtle regulation of the micro- and nanostructures of electrospun polystyrene fibers and their application in oil absorption // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 176–182.
24. Lin J., Shang Y., Ding B. et al. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup // *Marine Pollution Bulletin*. 2012. Vol. 64. P. 347–352.
25. Wu J., Wang N., Wang L. et al. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. Vol. 4. P. 3207–3212.
26. Qian L., Li X., Qi F. et al. An amino-functionalized grooved nanofiber mat for solid-phase extraction of phenolic pollutants // *Microchimica Acta*. Vol. 184 P. 2861–2870.



27. Hawa A., Sudesh K., Sagadevan S. et al. Physicochemical characteristics of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) electrospun nanofibers for the adsorption of phenol // *J. of experimental nanoscience*. 2020. Vol. 15. P. 26–53.
28. Bagheri H., Najarzadekan H., Roostaie A. Electrospun polyamide–polyethylene glycol nanofibers for headspace solid-phase microextraction // *J. Sep. Sci.* 2014. Vol. 37. P. 1880–1886.
29. Bagheri H., Aghakhani A. Polyaniline-nylon-6 electrospun nanofibers for headspace adsorptive microextraction // *Anal. Chim. Acta*. 2012. Vol. 713. P. 63–69.
30. Bagheri H., Aghakhani A., Akbari M., Ayazi Z. Electrospun composite of polypyrrole-polyamide as a micro-solid phase extraction sorbent // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. Vol. 400. P. 3607–3613.
31. Bagheri H., Ayazi Z., Aghakhani A., Alipour N. Polypyrrole/polyamide electrospun-based sorbent for microextraction in packed syringe of organophosphorous pesticides from aquatic samples // *J. Sep. Sci.* 2012. Vol. 35. P. 114–120.
32. Qi F., Li X., Yang B. et al. Disks solid phase extraction based polypyrrole functionalized core–shell nanofibers mat // *Talanta*. 2015. Vol. 144. P. 129–135.
33. Zhou Q., Xu R. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Meta-Aramid/Poly (acrylic Acid) composite nanofibrous membranes // *Advanced Materials Research Vols.* 2013. Vol. 610. P. 551–555.
34. Xu J., Niu J., Zhang S. Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on electrospun fiber membranes // *Procedia Environmental Sciences*. 2013. Vol. 18. P. 472–477.
35. Peng L., Ying Q., Lili Z. et al. Electrospun PS/PAN fibers with improved mechanical property for removal of oil from water // *Marine Pollution Bulletin*. 2015. Vol. 93. P. 75–80.
36. Qi D., Kang X., Chen L. et al. Electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of trace pollutants in environmental water // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390. P. 929–938.

37. Bahgeri H., Rezvani O., Banihashemi S. Core-shell electrospun polybutylene terephthalate/polypyrrole hollow nanofibers for micro-solid phase extraction // *J. Chromatogr. A*. 2016. Vol. 1434. P. 19–28.
38. Song F., Wang X., Wang Y. Poly (N-isopropylacrylamide)/poly (ethylene oxide) blend nanofibrous scaffolds: Thermo-responsive carrier for controlled drug release // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011. Vol. 88. P. 749–754.
39. Nthunya L., Gutierrez L., Derese S. et al. Adsorption of phenolic compounds by polyacrylonitrile nanofibre membranes: A pretreatment for the removal of hydrophobic bearing compounds from water // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7. P. 103–116.
40. Eskandarpour N., Sereshti H., Najarzadegan H., Gaikani H. Polyurethane/polystyrene-silica electrospun nanofibrous composite for the headspace solid-phase microextraction of chlorophenols coupled with gas chromatography // *J. of Separation Science*. 2016. Vol. 39. P. 23–63.
41. Abdolmalekia A., Zilouei H., Khorasani S., Abdolmaleki A. Optimization and characterization of electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibers as a phenol adsorbent via response surface methodology // *Polymers for Advanced Technologies*. 2017. Vol. 28. P. 12–19.
42. Dadvar S., Tavanai H., Morshed M., Ghiaci M. A study on the kinetics of 2-chloroethyl ethyl sulfide adsorption onto nanocomposite activated carbon nanofibers containing metal oxide nanoparticles // *Separation and Purification Technology*. 2013. Vol. 114. P. 24–30.
43. Bagheri H., Roostaie A. Roles of inorganic oxide nanoparticles on extraction efficiency of electrospun polyethylene terephthalate nanocomposite as an unbreakable fiber coating // *J. Chromatogr. A*. 2015. Vol. 1375. P. 8–16.
44. He X., Zhu G., Yin J. et al. Electrospun polystyrene/ oxidized carbon nanotubes film as both sorbent for thin film microextraction and matrix for matrix assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry // *J. Chromatogr. A*. 2014. Vol. 1351. P. 29–36.

45. Yoshimatsu K., Ye L., Lindberg J., Chronakis I. Selective molecular adsorption using electrospun nanofiber affinity membranes // *Biosensors and Bioelectronics*. 2008. Vol. 23. P. 1208–1215.
46. Teng M., Li F., Zhang B., Taha A. Electrospun cyclodextrin-functionalized mesoporous polyvinyl alcohol/SiO<sub>2</sub> nanofiber membranes as a highly efficient adsorbent for indigo carmine dye // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. Vol. 385. P. 229–234.
47. Zhang L., Guo Y., Chi W. et al. Electrospun Nanofibers Containing p-Nitrophenol Imprinted Nanoparticles for the Hydrolysis of Paraoxon // *Chinese J. of Polymer Science*. 2014. Vol. 32. P. 146–1478.
48. Eskandarpour N., Sereshti H. Electrospun polyurethane fibers doped with manganese oxide nanoparticles as an effective adsorbent for determination of priority pollutant mononitrophenols in water samples // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7. P. 296–303.
49. El-Aassar M., El-Kady M., Hassan H., Deyab S. Synthesis and characterization of surface modified electrospun poly(acrylonitrile-co-styrene) nanofibers for dye decolorization // *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016. Vol. 58. P. 274–282.
50. Haidera S., Binagaga F., Haiderb A. et al. Adsorption kinetic and isotherm of methylene blue, safranin T and rhodamine B onto electrospun ethylenediamine-grafted-polyacrylonitrile nanofibers membrane // *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 11. P. 210–221.
51. Qian L., Li X., Qi F. et al. An amino-functionalized grooved nanofiber mat for solid-phase extraction of phenolic pollutants // *Microchimica Acta*. 2017. Vol. 184. P. 2861–2870.
52. Almasiana A., Chizari Gh., Parvinzadeh M. et al. Surface modification of electrospun PAN nanofibers by amine compounds for adsorption of anionic dyes // *Desalination and Water Treatment*. 2015. Vol. 15. P. 412–427.
53. Min M., Shen L., Hong G. et al. Micro-nano structure poly(ether sulfones)/poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membranes for adsorption of

- anionic dyes and heavy metal ions in aqueous solution // *Chemical Engineering J.* 2012. Vol. 197. P. 88–100.
54. Yan J., Huang Y., Miao Y. et al. Poly dopamine-coated electrospun poly(vinylalcohol)/poly(acrylic acid) membranes as efficient dye adsorbent with good recyclability // *J. of Hazardous Materials.* 2015. Vol. 283. P. 730–73.
  55. Baudu M., Basly J., Kankou M. Copper and nitrophenol pollutants removal by Na montmorillonite/ alginate microcapsules // *J. of Hazardous Materials.* 2009. Vol. 171. P. 405–409.
  56. Li X., Hao X., Zhao B. Preparation of modified zeolites by  $\beta$ -cyclodextrin and its sorption performance of p-nitrophenol // *International Conference on Physics, Computing and Mathematical Modeling.* 2018. P. 484–488.
  57. Huong P., Lee B., Kim J., Lee C. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nano mesoporous zeolite // *Materials and Design.* 2016. Vol. 101. P. 210–217.
  58. Huong P., Lee B., Kim J. Improved adsorption properties of a nano zeolite adsorbent toward toxic nitrophenols // *Process Safety and Environment Protection.* 2016. Vol. 104. P. 314–322.
  59. Zbair M., Anfar Z., Ahsaine H. Reusable bentonite clay: modelling and optimization of hazardous lead and p-nitrophenol adsorption using a response surface methodology approach // *The Royal Society of Chemistry.* 2019. Vol. 9. P. 5756–5769.
  60. Azeez S., Adekola F. Kinetics and thermodynamics of sorption of 4-nitrophenol on activated kaolinitic clay and jatropha curcas activated carbon from aqueous solution // *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 2016. Vol. 17. № 1. P. 93–105.
  61. Ozola R., Krauklis A., Burlakovs J. et al. Surfactant-modified clay sorbents for the removal of p-nitrophenol // *Clays and Clay Minerals.* 2019. Vol. 67. № 2. P.132–142.
  62. Houari M., Hamdi B., Bouras O. et al. Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement // *Chemical Engineering J.* 2014. Vol. 255. P. 506–512.

63. Hamidouche S., Bouras O., Zermane F. et al. Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon // *Chemical Engineering J.* 2015. Vol. 279. P. 964–972.
64. Santos A., Viante M., Pochapski D. et al. Enhanced removal of p-nitrophenol from aqueous media by montmorillonite clay modified with a cationic surfactant // *J. of Hazardous Materials.* 2018. Vol. 355. P. 136–144.
65. Mohammed B.B., Yamni K., Tijani N. et al. Adsorptive removal of phenol using faujasite-type Y zeolite: Adsorption isotherms, kinetics and grand canonical Monte Carlo simulation studies // *J. of Molecular Liquids.* 2019. Vol. 296. P.354–396.
66. Koubaissy B., Toufaily J., El-Murr M. et al. Adsorption kinetics and equilibrium of phenol drifts on three zeolites // *Cent. Eur. J. Eng.* 2012. Vol. 2(3). P. 435–444.
67. Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms // *Separation and Purification Technology.* 2019. Vol. 235. P. 255–264.
68. Yousef R.I., El-Eswed B., Al-Muhtaseb H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies // *Chemical Engineering J.* 2011. Vol. 171. P. 1143–1149.
69. Leone V., Canzano S., Iovino P. et al. A novel organo-zeolite adduct for environmental applications: Sorption of phenol // *Chemosphere.* 2013. Vol. 91. P. 415–420.
70. Chaouati N., Soualah A., Chater M. Adsorption of phenol from aqueous solution onto zeolites Y modified by silylation // *C. R. Chimie.* 2013. Vol. 16. № 3. P. 222–228.
71. Bandura L., Franus M., Madej J. et al. Zeolites in Phenol Removal in the Presence of Cu(II) Ions—Comparison of Sorption Properties after Chitosan Modification // *Materials.* 2020. Vol. 13. P. 643–670.
72. Spiridon O.B., Preda E., Botez A., Pitulice L. Phenol removal from wastewater

- by adsorption on zeolitic composite // *Environ Sci Pollut Res.* 2013. Vol. 20. P. 6367–6381.
73. Cheng W., Gao W., Cui X. et al. Phenol adsorption equilibrium and kinetics on zeolite X/activated carbon composite // *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2016. Vol. 62. P. 192–198.
  74. Djebbar M., Djafri F., Bouchekara M., Djafri A. Adsorption of phenol on natural clay // *Appl. Water Sci.* 2012. Vol. 2. P. 77–86.
  75. Su J., Lin H., Wang Q. et al. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite // *Desalination.* 2011. Vol. 269. P. 163–169.
  76. Houari M., Hamdi B., Bouras O. et al. Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement // *Chemical Engineering J.* 2014. Vol. 255. № 1. P. 506–512.
  77. Diaz-Nava M.C., Olguin M.T., Solache-Rios M. Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2012. Vol. 74. P. 67–75.
  78. Ocampo-Perez R., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R. Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models // *J. of Colloid and Interface Sci.* 2011. Vol. 364. P. 195–204.
  79. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Сорбция фенола глауконитом ГБРТО из его разбавленных растворов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2011. Т. 11. № 5. С. 673–678.
  80. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Изотермы сорбции фенола концентратом глауконита и его фракциями // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12. № 4. С. 614–618.
  81. Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Вигдорович В.И., Акулов А.И. Глауконит Бондарского месторождения тамбовской области – перспективный полифункциональный сорбент // *Вестник ТГУ.* 2012. Т. 17. № 2. С. 735–741.
  82. Nafees M., Waseem A. Organoclays as Sorbent Material for Phenolic Compounds: A Review // *Clean – Soil, Air, Water.* 2014. Vol. 42. № 11. P. 1500–1508.

83. Awad A.M., Shaikh S., Jalab R. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review // Separation and Purification Technology. 2019. Vol. 228. article № 115719.
84. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С.121–126.
85. Uddin F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals // Metallurgical and Materials Transactions A. 2008. Vol.39. P.2804–2814.
86. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Махова Т.М. Сорбционные свойства антибактериального композита глауконита и наночастиц меди // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 443–450.
87. Наумова Г. Н., Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Вениг С. Б., Сержантов В. Г., Захаревич А. М. О кинетике и механизме сорбции тетрациклина глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 141–147.
88. Магасумова А.Т., Хатмуллина Р.М., Сафарова В.И., Китаева И.М., Кудашева Ф. Х. Влияние сопутствующих органических соединений на величину фенольного индекса // Журнал аналитической химии. 2014. Т. 69. № 3. С. 254–259.
89. Плахин, В.А., Хабаров, Ю.Г. Восстановление 2-нитрофенола боргиридом натрия в присутствии коллоидного серебра // Фундаментальная и прикладная наука: состояние и тенденции развития сборник статей: сборник трудов VII Международной научно-практической конференции (28 октября 2020 г.). – Петрозаводск: Международный центр научного партнерства «Новая Наука», 2020. С. 11–15.
90. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия. 2000. 672 с.
91. Получение медьсодержащих биоцидных нетканых материалов на основе поливинилового спирта / Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова,

- Ю.Е. Сальковский, Д.А. Бокова // Химия биологически активных веществ: Межвуз. сборник научных трудов Всерос. школы-конфер. мол. ученых, аспирантов и студентов с междун. участием. Саратов: Изд-во «КУБиК», 2012. С.365-366.
92. Smith E.H., Lu W., Vengris T., Binkiene R. Sorption of heavy metals by Lithuanian glauconite // Water Research. 1995. Vol. 30. № 12. P. 2883–2892.
93. Amarjarga A., Tijing L., Shon H. Facile in situ growth of highly monodispersed Ag nanoparticles on electrospun PU nanofiber membranes: Flexible and high efficiency substrates for surface enhanced Raman scattering // Applied Surface Science. 2014. Vol. 308. P. 396–401.
94. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Аналитические возможности цифровых цветометрических технологий. Определение нитрит-ионов с использованием пенополиуретана // Вестник Московского университета, Сер. 2. Химия. 2011. Т. 52. № 1. С. 36–42.
95. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 581–588.
96. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудакова Л.В. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 686–694.
97. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411–428.