

14. Hiroy K. A chlorate ion-selective electrode based on poly(vinylchloride) matrix membrane / K. Hiroy, G. J. Moody, I. D. R. Thomas // *Talanta*. – 1975. – Vol. 22. – P. 918–919.
15. Lavine B. K. Chemometrics / B. K. Lavine // *Analyt. Chem.* – 2000. – Vol. 72. – P. 91R–97R.
16. Moody G. C. A calcium-sensitive electrode based on a liquids ion exchanger in a poly(vinyl-chloride) matrix / G. C. Moody, R. B. Oke, I. D. R. Thomas // *Analyst*. – 1970. – Vol. 95. – P. 910–914.
17. Physicochemical understanding of the selectivity at ion selective electrode of the liquid membrane type and relation between the selectivity and distribution ratios in the ion-pair extraction / Y. Yoshida, M. Matsui, K. Maeda, S. Kihara // *Analytical Chimica Acta*. – 1998. – Vol. 374. – P. 269–281.
18. Rezaei B. Fast response and selective perchlorate polymeric membrane electrode based on bis(dibenzoyl-methanato) nickel(II) complex as a neutral ligand / B. Rezaei, S. Meghdadi, V. Nafisi // *Sensors and Actuators*. – 2007. – Vol. B121. – P. 600–605.

Кормош Жолт, Зубеня Наталия. Потенциометрические сенсоры для определения грамина. Создан грамин-селективный сенсор, который содержит электроактивное вещество ионный ассоциат грамин бромфенолового синего, тетрафенилбората, тетраиодостибиата и тетраиодовисмутата. Рабочий интервал кислотности 3–8. Интервал линейности находится в интервале $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна 52 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом определении грамина в модельных растворах.

Ключевые слова: потенциометрическое определение, грамин, ион-селективные электроды.

Kormosh Zholt, Zubenia Natalia. Potentiometric Sensors for the Gramine Determination. A gramine-selective sensor with a PVC membrane containing ionic associates of gramine bromphenol blue, tetraphenylborate, tetraiodostubiata and tetraiodobismuthate creatures. The pH working range of the sensors 3–8. The linearity range $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-1}$ mol/l, and the function slope are 52 mV/decade. The efficiency of the use sensor for determination of amprolium in model solutions was shown.

Key words: potentiometric determination, gramine, ion-selective electrodes.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
20.01.2014 р.

УДК 543.05

Михаил Милюкин
Максим Скринник
Максим Горбань

Концентрирование хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах из водных растворов пористыми полимерными сорбентами

Проведена сорбция токсических органических соединений (хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов на носителе гуминовых и фульвокислотах) и определен проскок указанных соединений, который составляет не более 5–6 %. Установлено, что стирол-дивинилбензолные сополимеры амберлиты ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 и пористый полимерный сорбент полисорб-1 пригодны для концентрирования ограниченно-летучих органических соединений, включая хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы, из природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации гуминовых и фульвокислот.

Ключевые слова: сорбция, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы, пористый полимерный сорбент.

Постановка научной проблемы и ее значение. Неполлярные и слабополярные ограниченно-летучие органические соединения (ОЛОС), обладающие нейтральными, слабокислотными и слабо-основными свойствами, особенно токсические, такие как хлорорганические пестициды (ХОП) или полихлорированные бифенилы (ПХБ), содержатся в природных и питьевых водах в низких концентрациях – на уровне $1 \cdot 10^{-12}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ г/дм³ [2]. Кроме того, хроматографические и хромато-масс-спектрометрические методы анализа непосредственно в воде не позволяют проводить идентификацию и определение таких компонентов. Поэтому возникает необходимость предварительного выделения и

концентрирования микропримесей ОЛОС и нелетучих органических соединений (НЛОС) вод с целью достижения требуемой степени обогащения (концентрирования) для обеспечения чувствительности детекторов в физико-химических методах анализа по определяемым компонентам. Основными способами концентрирования этих соединений являются классический жидкостно-экстракционный и сравнительно новый твердофазно-экстракционный (сорбционный). Наиболее эффективным является сорбционный способ поглощения молекулярных форм растворенных органических соединений с использованием пористых полимерных сорбентов (ППС) различной химической природы. Последние достижения твердофазной экстракции микрокомпонентов неорганических и органических соединений на различных сорбентах (не только ППС) для целей химического анализа, помимо работ автора [5; 15–18; 20], представлены в обзоре [21], а также выбор условий динамического сорбционного концентрирования N,N-диметилгидразона 4-нитробензальдегида (производного гептила) на гидрофобизированном кремнеземе приведен в работе [5; 15; 16; 20].

Оптимизирован процесс твердофазной экстракции сложных смесей микропримесей ОЛОС и НЛОС с применением ППС из природных и питьевых вод. Максимальное извлечение нейтральных и слабокислых органических соединений (практически 100 %) происходит из кислой водной среды (рН = 1,0–2,0). Наиболее пригодными сорбентами для этих целей следует считать XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8, порapak Q, хромосорб 105, полисорб-1 [5; 15; 16; 20]. Критерием оценки является объем до проскока или проскок органических соединений, который составляет при сорбции ППС не более 6–12 % от общей массы выделенных ОЛОС и НЛОС. Разработана, апробирована и применена стадия практически полного элюирования сложных смесей ОЛОС и НЛОС различных классов природных и питьевых вод с поверхности и из пор ППС, включая гуминовые и фульвокислоты (ГФК) [5; 15; 16; 20].

Методика подготовки концентратов ОЛОС природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред с применением ППС для их исследования методом ГХ/МС описана в [5; 15; 16; 20]. Данная методика сорбционного выделения, элюирования и концентрирования ОЛОС применена для подготовки концентратов этих соединений из деионированных [17; 18], природных и питьевых вод бассейна р. Днепр [7–9], шахтных и шахтно-природных вод Западного Донбасса [9; 20] с целью их идентификации, а также количественного определения алифатических углеводородов, карбоновых кислот, фенолов, фталатов, полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ), ХОП и ПХБ [4; 22].

Усовершенствованная (по сравнению с [5; 15; 20]) методика подготовки концентратов ОЛОС и НЛОС из вод приведена в работе [16], которая широко апробирована и применена к исследованию ОЛОС, включая токсические ХОП и ПХБ, в природных и питьевых водах бассейна р. Днепр [6; 10; 12; 13; 23; 24].

Цель работы – провести сорбцию ХОП и ПХБ на носителе ГФК, выделенных из природных вод бассейна р. Днепр, ППС-амберлитами XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 и полисорб-1 с целью оценки их пригодности для концентрирования указанных токсических соединений из природных вод, содержащих повышенные концентрации ГФК.

Экспериментальная часть. *Определение объема до проскока (проскока) насыщенного водного раствора смеси ХОП на амберлитах XAD и полисорб-1.*

Активирование ППС XAD-16, XAD-1180, XAD-2000 и XAD-2010 фирмы Supelco и полисорб-1 (НПО «Биолар», Олайнский завод химреактивов, Латвия) проводили последовательно двумя порциями растворителя (ацетон) в течение 48 ч в аппарате Сокслета.

Пустой картридж фирмы Supelco (Cat. No. Z227137) размером (4,6×10) мм заполняли ППС (взвесь/шихта в ацетоне). Картридж вставляли в держатель с соединителем Supelco (HPLC Guard Cartridge Holder with PEEK Coupler, for Sigma-Aldrich Columns, Cat. No. 54978).

Пестициды взвешивали на аналитических весах Sartorius BL210. Навески соответственно составляли: α -, β -, γ -ГХЦГ – 0,0415, 0,0228, 0,0409, ГХБ – 0,1111, 4,4'-DDT – 0,0100 г.

Особо чистую воду (деионированная вода) получали в аппарате для подготовки воды Millipore Direct-Q™ 3. Полученная деионированная вода соответствовала ТУ, удельное электрическое сопротивление и ООУ которой соответственно составляли 18,2 МОм·см и ≤ 10 мкг/дм³.

В коническую колбу объемом 1 дм³ наливали 1 дм³ этой воды и доводили рН до 2,5 соляной кислотой концентрации 5 моль/л.

В такую же коническую колбу наливали 0,5 дм³ подкисленной воды. В эту же колбу количественно переносили навески пестицидов, а также помещали мембрану из нитрата целлюлозы с диаметром

пор 0,47 мкм фірми Millipore (HAEP047AW). Обе колбы награвали на водяной бане до 60 °С, закрывали притертыми крышками и встряхивали на автоматическом встряхивателе в течение 40 ч.

Приготовленный насыщенный раствор пестицидов после охлаждения до комнатной температуры фильтровали через мембрану, которая находилась в колбе, и сразу использовали в эксперименте.

Мембрану, через которую фильтровали раствор пестицидов, взвешивали до и после фильтрации.

Холостой раствор пропускали через хроматографическую колонку и кювету детектора с целью вытеснения растворителя из набухшего сорбента до получения нулевой линии. Холостой раствор использовали для уравнивания системы.

Раствор пестицидов прокачивали через картридж с исследуемым сорбентом со скоростью потока (v) 0,075 см³/мин. Давление, создаваемое насосом, – 35 psi (2 атм). Аналитический сигнал (поглощение или оптическую плотность раствора, прошедшего через колонку с объемом сорбента $V = \pi r^2 \cdot l = 0,166$ см³) регистрировали UV/Vis-детектором жидкостного хроматографа Waters при $\lambda = 254$ нм и/или лазерным рефрактометром (LRef). При таких условиях реальная продолжительность контакта ХОП с амберлитами составляла 2,2 мин.

Определение объема до проскока (проскока) насыщенного водного раствора ГФК на амберлитах XAD и полисорбе-1.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) ГФК определяли методами гель-проникающей хроматографии и SDS-ПААГ-электрофореза (Sodium Dodecyl Sulphate-Polyacrylamide Gel).

ГФК, выделенные из природной воды бассейна р. Днепр, взвешивали на аналитических весах Sartorius BL210. Приготовление раствора ГФК проводили в следующей последовательности: 200 мг ГФК растворяли в 100 см³ воды Millipore с рН = 11,0, затем доводили рН до 1,7. При этом происходило выпадение густого осадка. После установления рН = 2,5 раствор фильтровали через предварительно взвешенную мембрану. После фильтрации мембрану также высушивали и взвешивали ($\Delta m = m_2 - m_1 = 0,1252 - 0,0873 = 0,0379$ г, $\Delta m = 0,0379$ г). Концентрация раствора ГФК составляла $200 - 37,9 = 162,1$ мг в 120 см³ раствора или 1,35 г/дм³.

Насыщенный водный раствор ГФК массовой концентрации 1,35 г/дм³ с рН = 2,5 пропускали со скоростью 0,075 см³/мин через хроматографическую колонку размером (0,6×4,0) см, заполненную ППС. За 10 ч пропускали 45 см³ раствора. Регистрацию сигнала проводили UV/Vis-детектором при $\lambda = 280$ нм. Оценку проскока этого раствора ГФК проводили через 10 ч сорбции.

Также проводили оценку проскока ГФК при увеличении скорости пропускания раствора до 7,5 см³/мин. Регистрацию сигнала проводили UV/Vis-детектором при $\lambda = 500$ нм.

Оставшиеся 75 см³ раствора насыщенного раствора ГФК растворяли в 1,0 дм³ подкисленной воды, при этом разбавление исходного раствора происходило в 13,33 раза и концентрация разбавленного раствора составляла ~ 100 мг/дм³.

Полученный раствор ГФК с массовой концентрацией 100 мг/дм³ и конечным рН = 1,7 использовали в последующих экспериментах. Хроматографическую кювету предварительно тщательно промывали деионированной водой, после промывки сигнал детектора принимали за 0,00 AU. Полученный раствор ГФК пропускали через хроматографическую кювету, детектируемую UV-детектором при $\lambda = 280$ нм, минуя хроматографическую колонку (вариант 1), и через колонку, заполненную ППС, размером (0,6×4,0) см (объем сорбента $V = \pi r^2 \cdot l = 1,13$ см³) со скоростью 0,075 см³/мин (вариант 2). При таких условиях продолжительность контакта ГФК с сорбентом составляет 15 мин.

Также проводили оценку проскока этого раствора в приведенных условиях и при 10-кратном разбавлении при детектировании при $\lambda = 230$ нм.

Определение объема до проскока (проскока) водного раствора ГФК с добавкой ХОП и ПХБ на амберлитах XAD и полисорбом-1.

Навеску 4,5 мг ГФК растворяли в 45 см³ подкисленной деионированной воды. Получили раствор ГФК массовой концентрации 100 мг/дм³ с добавкой ХОП (смесь 16 индивидуальных пестицидов) суммарной массовой концентрации 42,0 мкг/дм³ (табл. 1) и конечным рН = 1,7. Аналогично получили водный раствор ГФК с добавкой ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) с суммарной массовой концентрацией изомеров 20,0 мкг/дм³ для каждой смеси (табл. 2).

Хроматографическую кювету предварительно тщательно промывали деионированной водой, после промывки сигнал детектора принимали за 0,00 AU. Полученный раствор ГФК пропускали через хроматографическую кювету, минуя хроматографическую колонку (вариант 1), и через колонку

ку, заповненню ППС, розміром (0,6×4,0) см зі швидкістю 0,075 см³/мін (варіант 2). Сигнали детектора розчину ГФК реєстрували до досягнення постійного максимального значення через 10 ч сорбції UV/Vis-детектором при $\lambda = 280$ нм.

Таблиця 1

Оценка проскока ХОП при концентровании на амберлите XAD-1180 в течение 10 ч
($v = 0,075$ см³/мін, концентрация носителя ГФК 100 мг/дм³, $n = 3$, $P = 0,95$)

Пестицид	Характеристические ионы, m/z	t_R , мин	Концентрация C , $мкг/дм^3$		Проскок, %
			до сорбции	после сорбции	
α -ГХЦГ	109, 183, 219	8,479	1,019	0,0031	0,30
β -ГХЦГ	109, 183, 219	8,936	1,039	0,0031	0,30
γ -ГХЦГ	109, 183, 219	9,065	1,018	0,0031	0,30
δ -ГХЦГ	109, 183, 219	9,476	1,018	0,0031	0,30
Гептахлор	100, 272, 274	10,411	1,032	0,0028	0,27
Альдрин	66, 220, 263	11,059	1,013	0,0046	0,45
Гептахлорэпоксид	237, 353	11,779	1,003	0,0038	0,38
Эндосульфат I	195, 243	12,451	1,973	0,0071	0,36
4,4'-ДДЭ	176, 246, 248	12,846	2,026	0,0051	0,25
Дильдрин	108, 263	12,940	2,031	0,0061	0,30
Эндрин	195, 263	13,335	2,105	0,0067	0,32
Эндосульфат II	195, 243	13,523	1,980	0,0050	0,25
4,4'-ДДД	165, 235, 237	13,612	6,058	0,0151	0,25
Эндосульфат сульфат	272, 387	13,871	6,051	0,0303	0,50
4,4'-ДДТ	165, 235, 237	14,289	6,246	0,0125	0,20
Эндрин альдегид	235, 250	15,103	6,069	0,0364	0,60

Таблиця 2

Оценка проскока групп изомеров ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260)
при концентровании на амберлите XAD-2000 в течение 10 ч
($v = 0,075$ см³/мін, концентрация носителя ГФК 100 мг/дм³, $n = 3$, $P = 0,95$)

Группа изомеров ПХБ	Характеристические ионы M^+ , $[M+2]^+$, $[M+4]^+$, m/z	t_R , мин	Концентрация C , $мкг/дм^3$		Проскок, %
			до сорбции	после сорбции	
Трихлор-	256, 258, 260	12,029; 12,639; 13,748	3,66	0,114	3,1
Тетрахлор-	290, 292, 294	12,556; 13,153; 14,254	2,16	0,029	1,3
Пентахлор-	324, 326, 328	14,407; 15,019; 16,090	9,64	0,087	0,9
Гексахлор-	358, 360, 362	16,824; 17,497; 18,323	6,70	0,094	1,4
Гептахлор-	392, 394, 396	18,805; 19,482; 20,266	1,18	0,013	1,1
Октахлор-	426, 428, 430	21,371; 21,514; 22,904	1,64	0,054	3,3

Определение концентрации ХОП и изомерно-специфического состава ПХБ до сорбции и после сорбции на амберлитах XAD проводили по разработанной и описанной методике [6; 23] по характеристическим ионам (табл. 1, 2) в режиме SIM на приборе Agilent Technologies GC6890N/MSD5975 Inert XL/Autoinjector 7683B с целью определения проскока индивидуальных пестицидов.

Элюирование сорбированных ГФК с амберлитов XAD.

В качестве элюирующей системы для извлечения сорбированных ГФК применяли подвижную фазу, состоящую из растворителей при их последовательном пропускании: ацетонитрил, метилен-

хлорид и раствор трифторуксусной кислоты (ТФУК) в метаноле массовой концентрации 5 % в течение соответственно 14,5, 10,0 и 10,5 мин. Скорость подвижной фазы – 0,750 см³/мин.

Методика определения ММР ГФК методом ВЭЖХ.

Осадок ГФК растворяли в 5 см³ ацетонитрила, добавляли к этому раствору 5 см³ фосфатного буфера (рН = 8,6), затем аликвоту полученного раствора (1 см³) разбавляли подвижной фазой (раствор С с добавкой 10 % объемных ацетонитрила, рН = 6,6) в объемном соотношении 1:1. Сразу же (немедленно) после разбавления регистрировали хроматограмму ММР ГФК в условиях, приведенных ниже.

Определение ММР ГФК проводили методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе HP1050/DAD фирмы Hewlett-Packard в варианте гель-проникающей хроматографии на термостатируемой колонке N 11525 фирмы Waters размером (7,8×300) мм, заполненной гелевым сорбентом Ultrahydrogel™ 250 фирмы Waters, при температуре 25,0 °С, многоволновом детектировании при $\lambda = 210, 230, 250, 280$ и 320 нм в изократическом режиме (насос – HP1050/Pump). В качестве подвижной фазы использовали раствор С с добавкой 10 % объемных ацетонитрила с рН = 6,6. Скорость потока – 0,7 см³/мин, при этом давление, развиваемое насосом, в этих условиях (изократический режим, данная подвижная фаза, расход подвижной фазы и данный тип колонки) – 3,38 МПа. Объем вводимой пробы – 50 и 100 мкл.

Колонку, заполненную гелевым сорбентом Ultrahydrogel™ 250, калибровали относительно распределения молекулярных масс по следующим стандартным веществам, кДа: цитохром С (13), апротинин (6,5), окситоцин (1).

Приготовление подвижной фазы осуществляли следующим образом: 31,21 г NaH₂PO₄·2H₂O помещали в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяли в 500 см³ воды, доводили объем раствора водой до метки и тщательно перемешивали (раствор А); 71,64 г Na₂HPO₄·12H₂O помещали в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяли в 500 см³ воды, доводили объем раствора водой до метки и тщательно перемешивали (раствор Б); 32,22 г Na₂SO₄·10H₂O помещали в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяли в 300 см³ воды, прибавляли 312,5 см³ раствора А и 187,5 см³ раствора Б, доводили объем раствора водой до метки и тщательно перемешивали (раствор С); к раствору С добавляли 10,0 % объемных ацетонитрила. Этот раствор (раствор С с добавкой 10,0 % объемных ацетонитрила, рН = 6,6) использовали в качестве подвижной фазы при определении ММР ГФК методом ВЭЖХ в варианте гель-проникающей хроматографии.

В течение часа из анализируемого раствора ГФК выпадали осадок белого цвета (соли фосфорной кислоты) и оранжево-коричневые хлопья ГФК вследствие эффекта высаливания (изменения их растворимости), возникшего из-за изменения рН и ионной силы раствора при введении солевого раствора С с 10 %-ной добавкой ацетонитрила. Через час и далее хроматограмма ММР была воспроизводимой.

С целью определения ММР высокомолекулярной фракции ГФК этого же образца использовали последовательно соединенные две колонки. Первая – колонка с предколонкой N 08541, заполненная TSK-гелем G3000SWXL зернением 5 мкм размером (300×7,8) мм. Вторая – основная колонка N WAT011530 фирмы Waters, заполненная гелевым сорбентом Ultrahydrogel™ 500. Определение высокомолекулярной фракции ММР этого образца проведено при следующих условиях: расход подвижной фазы – 0,5 см³/мин; детектирование – одновременно при $\lambda = 225, 250, 280, 320$ и 400 нм с записью UV/Vis-спектра; инъекция – 50 мкл; подвижная фаза – фосфатный буферный раствор (рН = 8,6) с добавкой консерванта NaN₃ в концентрации 50 мг/дм³.

Колонку, заполненную гелевым сорбентом Ultrahydrogel™ 500, калибровали относительно распределения молекулярных масс по следующим стандартным веществам, кДа: димер иммуноглобулина G (304), иммуноглобулин G (152), альбумин (64), FAB1 (30–40), FAB2 (10–12).

Методика определения ММР ГФК методом SDS-ПААГ-электрофореза.

Определение интервала молекулярных масс фракций ГФК и их максимума основной фракции проводили также методом SDS-ПААГ-электрофореза на приборе по известной методике в 15 %-ном геле в редуцирующих условиях (кипячение в β -меркаптометаноле) с последующей их окраской в геле серебром и обработкой электрофореграммы с применением программного обеспечения TotalLab v. 2.01 [19].

Изложение основного материала и обоснование полученных результатов исследования.
Гель-проникающая ВЭЖХ. Согласно выполненным исследованиям по приведенной методике полу-

чены следующие результаты. По калибровке относительно распределения молекулярных масс для колонки, заполненной гелевым сорбентом UltrahydrogelTM 250, проведенной по следующим стандартным веществам, кДа: цитохром С (13), апротинин (6,5), окситоцин (1), определено семь фракций ГФК с максимумами ММР в интервале 11–4 кДа: 1 – 8–6,5 (основная фракция); 2 – 6; 3 – 5,5; 4 – 5; 5 – 5; 6 – 4,5; 7 – 4 (рис. 1). Более точный максимум этих фракций установлен методом SDS-PAAG-электрофореза [19].

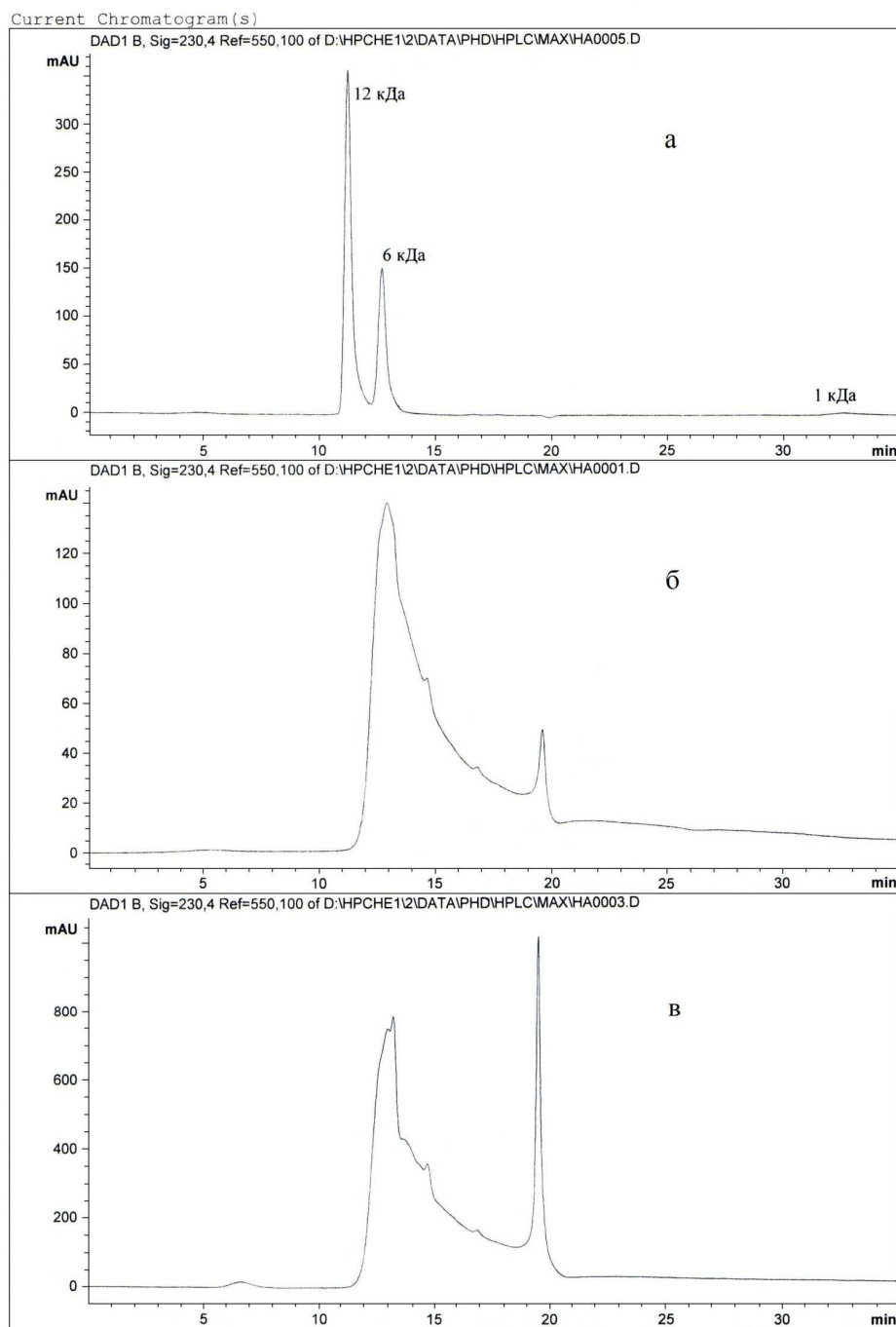


Рис. 1. Хроматограмма ММР калибровочной смеси (а) и ГФК в условиях определения низкомолекулярной фракции при UV/Vis-детектировании ($\lambda = 230,4$ нм) после разбавления исходного раствора подвижной фазой С: сразу (б), через 1 ч (в)

По калибровке относительно распределения молекулярных масс для колонки, заполненной гелевым сорбентом UltrahydrogelTM 500, проведенной по следующим стандартным веществам, кДа:

димер иммуноглобулина G (304), иммуноглобулин G (152), альбумин (64), фрагменты γ -глобулина FAB1 (30–40), FAB2 (10–12) высокомолекулярных фракций ГФК не определено.

SDS-PAAG-электрофорез. С целью определения более точного интервала молекулярных масс выделенных фракций ГФК и их максимума основной фракции по известной методике проведен SDS-PAAG-электрофорез испытуемых образцов в 15 %-м геле в редуцирующих условиях с последующей их окраской в геле серебром и обработкой электрофореграммы с применением программного обеспечения TotalLab v. 2.01 [19].

На рисунке 2 приведены электрофореграммы, полученные для раствора маркерных белков (линия 1) и испытуемых образцов № 1–3 (линии 2–4). На рисунке 3 приведена зависимость положения (выражено в Pixel) полос маркерных белков на электрофореграмме от их молекулярных масс (выражено в кДа). На рисунке 4 приведены результаты анализа образцов № 1–3: А – денситограмма, оси X – интенсивность окраски образца (в Pixel) и Y – длина геля (в Pixel), 1 и 3 – начальная и конечная точки распределения образца в геле, 2 – максимальная концентрация образца; Б – электрофореграмма, длина которой соответствует (в Pixel) денситограмме (А), 10 (а, б) и 11 (в) и 4 – значения молекулярных масс (в кДа) начальной и конечной точек распределения образца в геле, 7 – максимум (в кДа).

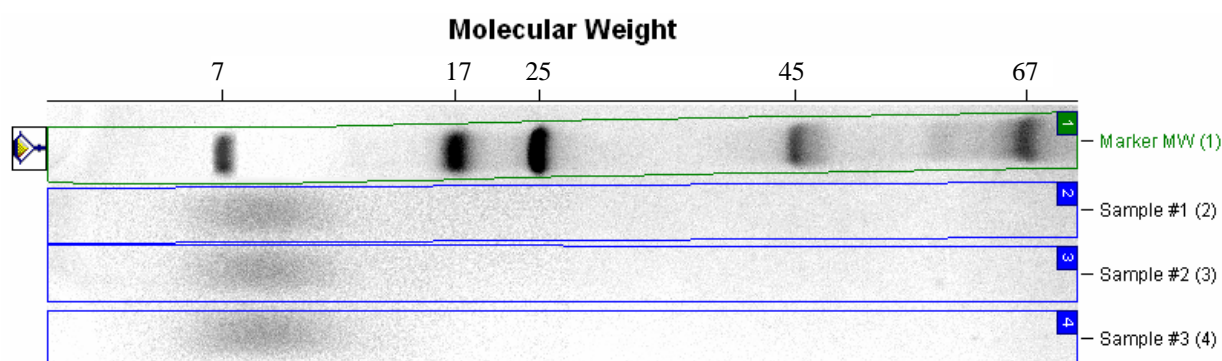


Рис. 2. Электрофореграммы раствора маркерных белков (линия 1) и испытуемых образцов № 1–3 (линия 2–4)

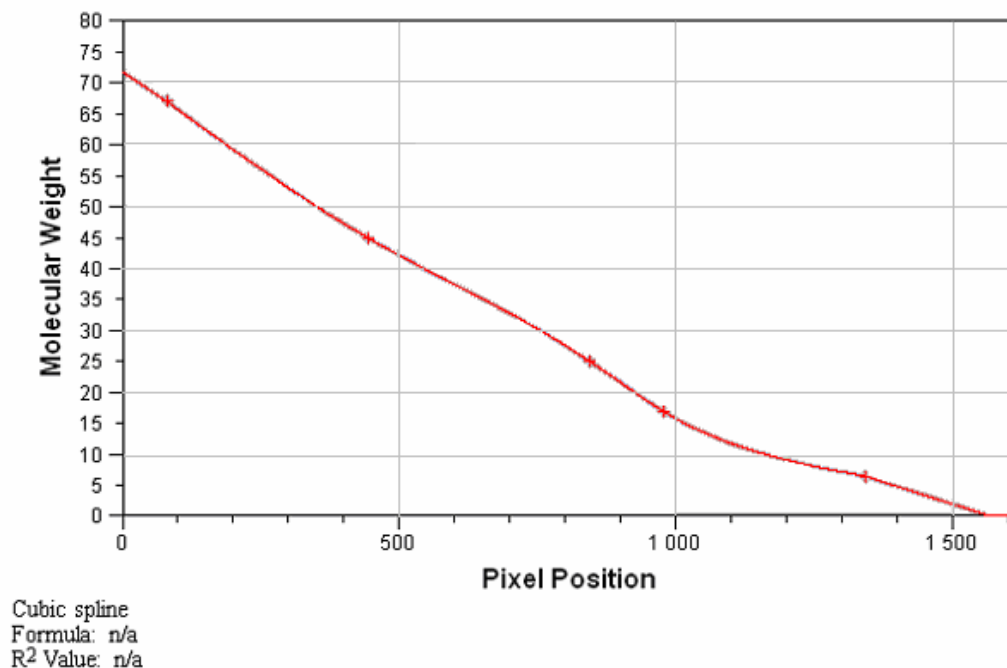


Рис. 3. Зависимость положения (выражено в Pixel) полос маркерных белков на электрофореграмме от их молекулярных масс (выражено в кДа)

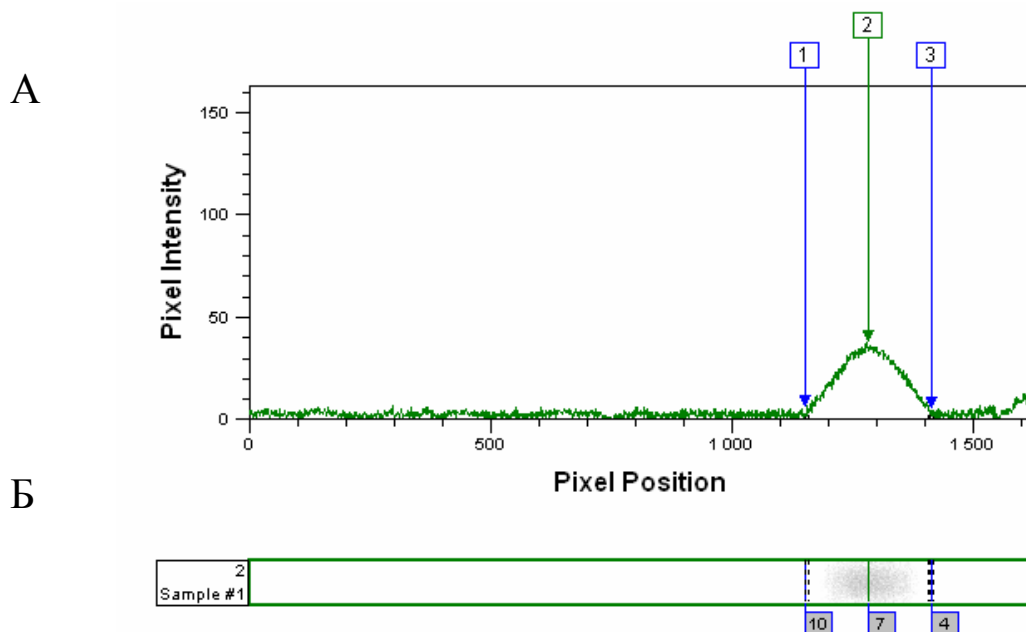


Рис. 4. Денситограмма (А) и электрофореграмма (Б) ГФК (образец 1) в SDS-ПААГ-геле

На основании проведенного эксперимента можно сделать следующий вывод: образцы № 1 и 2 содержат вещества с молекулярной массой от 4 до 10, образец № 3 – от 4 до 11 кДа. Все три образца имеют выраженный максимум при 7 кДа.

Определение проскока насыщенного водного раствора смеси ХОП на ППС. Насыщенный раствор смеси ХОП (исходные навески: α -, β -, γ -ГХЦГ – 0,0415, 0,0228, 0,0409, ГХБ – 0,1111, 4,4' – ДДТ – 0,0100 г), подкисленный до pH = 2,5, пропущен со скоростью потока 0,075 см³/мин через картридж размером (0,46×1,00) см, заполненный сорбентом полисорб-1. Проскок соединений, регистрируемый UV/Vis- при $\lambda = 254$ нм и LRef-детекторами, через 11 ч сорбции соответственно составляет 2,1 и 2,9 %. При таких условиях реальная продолжительность контакта ХОП с сорбентом составляет 2,2 мин.

Определение проскока насыщенного водного раствора ГФК на ППС. Насыщенный раствор ГФК массовой концентрации 1,35 г/дм³ с pH = 2,5 пропущен со скоростью 0,075 см³/мин через колонку размером (0,6×4,0) см, заполненную сорбентом полисорб-1. Проскок ГФК, регистрируемый UV/Vis-детектором при $\lambda = 280$ нм, через 10 ч сорбции составляет не более 5,0 %. При таких условиях реальная продолжительность контакта ГФК с сорбентом составляет 15 мин. При соблюдении микроаналитического масштаба концентрирующих устройств в двух приведенных случаях, т. е. при увеличении продолжительности контакта τ в 6,8 раза с 2,2 до 15 мин, что соответствует увеличению объема сорбента с 0,166 до 1,33 см³, следует ожидать более низких величин проскока пестицидов.

При пропускании этого же раствора ГФК со скоростью 7,5 см³/мин при этих же условиях проскок, регистрируемый UV/Vis-детектором при $\lambda = 500$ нм, через 10 ч сорбции составляет 47,8 %. При таких условиях реальная продолжительность контакта ГФК с сорбентом составляет 0,15 мин. Увеличение скорости потока через колонку в 100 раз (с 0,075 до 7,5 см³/мин) проскок ГФК увеличивается практически в 10 раз.

При пропускании раствора ГФК (pH = 1,7) массовой концентрации 100 мг/дм³, минуя колонку, и через колонку размером (0,6×4,0) см, заполненную сорбентом, сигналы UV/Vis-детектора при $\lambda = 280$ нм через 5,5 и 10 ч сорбции соответственно равны 0,68 и 0,03 и 0,04 AU. Величина 0,68 соответствует 100 % пропускания раствора ГФК этой концентрации. Проскоки ГФК в этих случаях относительно максимальной величины составляют 4,4 и 5,9 % (рис. 5). Изотермы сорбции ГФК относятся к L2 типу [1].

При пропускании раствора ГФК массовой концентрации 10 мг/дм³ в аналогичных условиях, минуя колонку, и через колонку размером (0,6×4,0) см, заполненную полисорб-1, сигналы UV/Vis-детектора при $\lambda = 230$ нм через 5,5 ч сорбции соответственно равны 0,09 и 0,0065 AU. Величина 0,09 соответствует 100 % пропускания раствора ГФК этой концентрации. Проскок ГФК в этих случаях относительно максимальной величины составляет 7,2 %.

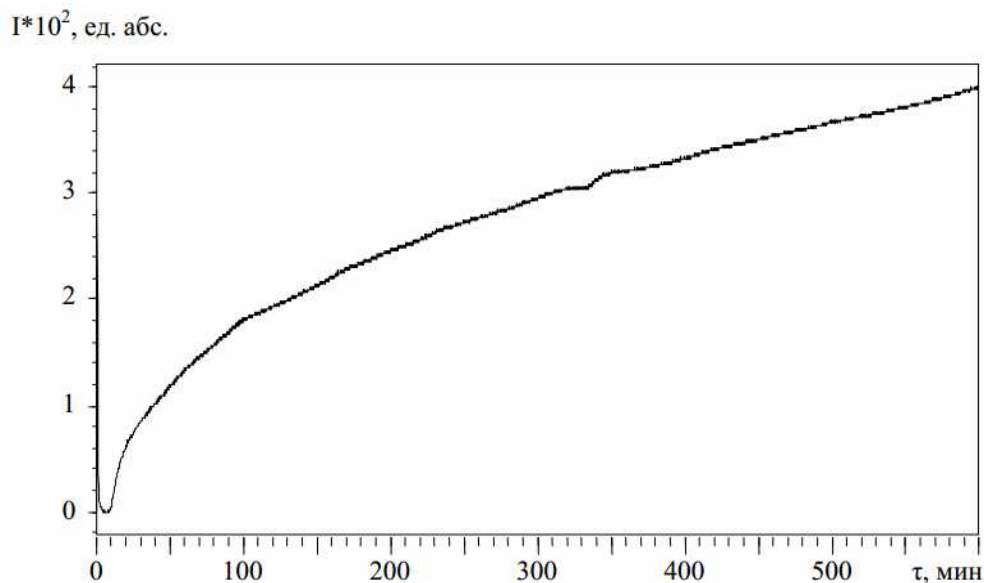


Рис. 5. Оценка проскока раствора ГФК (колонка (0,6×4,0) см, амберлиты XAD, $v = 0,075 \text{ см}^3/\text{мин}$, $C = 100 \text{ мг}/\text{дм}^3$, $\text{pH} = 1,7$, UV/Vis-детектор при $\lambda = 280 \text{ нм}$) в течение 10 ч сорбции (0,04 от 0,68 AU)

Определение проскока водного раствора ГФК с добавкой ХОП и ПХБ на ППС. Проведено исследование по концентрированию ХОП (16 приоритетных загрязняющих веществ) и ПХБ на носителе ГФК на амберлитах XAD в указанных условиях с целью определения проскока индивидуальных пестицидов и групп изомеров ПХБ по характеристическим ионам (табл. 1, 2).

При таких условиях продолжительность контакта ГФК с сорбентом также составляет 15 мин. Изотермы сорбции ГФК с добавкой ХОП и ПХБ также относятся к L2 типу [23].

Определены концентрации индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ (Aroclor 1248, Aroclor 1254, Aroclor 1260) методом хромато-масс-спектрометрии при масс-селективном детектировании по указанным характеристическим ионам и временам удерживания пиков t_R для индивидуальных ХОП (табл. 1) и характеристическим ионам для каждой группы изомеров (табл. 2) и трем временам удерживания пиков t_R из каждой группы изомеров.

В качестве примера в табл. 1 и 2 представлены проскоки индивидуальных ХОП и групп изомеров ПХБ на носителе ГФК. Проскок смеси ХОП составляет 5,3 % при суммарной концентрации $42,0 \text{ мкг}/\text{дм}^3$. Проскок Aroclor 1254 составляет 4,7 % при суммарной концентрации $20,0 \text{ мкг}/\text{дм}^3$.

Экспериментальный материал относительно определения проскока токсических ОЛОС на ППС представлен в таблице 3.

Таблица 3

Определение проскока ХОП и ПХБ на носителе ГФК при концентрировании на ППС

Сорбент и размер устройства для сорбции (а×b), см	Пропускаемый раствор			Время сорбции t, ч	Длина волны UV/Vis-детектора λ , нм	Продолжительность контакта τ , мин	Проскок, %
	концентрация C, мг/дм ³	скорость потока v, см ³ /мин	pH				
1	2	3	4	5	6	7	8
полисорб-1, 0,4×1,0	насыщенный раствор α -, β -, γ -ГХЦП, ГХБ, 4,4'-ДДТ, 226,3	0,075	2,5	11	254	2,2	2,1 (2,9*)
полисорб-1, 0,6×4,0	насыщенный раствор ГФК, 1350	0,075	2,5	10	280	15	5,0
полисорб-1, 0,6×4,0	насыщенный раствор ГФК, 1350	7,5	2,5	10	500	0,15	47,8

1	2	3	4	5	6	7	8
полисорб-1, 0,6×4,0	раствор ГФК, 100	0,075	1,7	5,5	280	15	4,4
полисорб-1, 0,6×4,0	раствор ГФК, 100	0,075	1,7	10	280	15	5,9
полисорб-1, 0,6×4,0	раствор ГФК, 10	0,075	1,7	5,5	230	15	7,2
XAD-1180, 0,6×4,0	раствор (ГФК, 100 + 16 ХОП, 0,042)	0,075	1,7	10	280	15	5,3
XAD-2000, 0,6×4,0	раствор (ГФК, 100 + Agoclor 1254, 0,020)	0,075	1,7	10	280	15	4,7

* LRef-детектор.

Элюирование сорбированных ГФК с амберлитов XAD. В качестве элюирующей системы для извлечения сорбированных ГФК применяли подвижную фазу, состоящую из растворителей при их последовательном пропускании: ацетонитрил (выбран вместо ацетона, поскольку последний поглощает в UV-области спектра), обладающий подобной ацетону элюирующей способностью, затем метиленхлорид и раствор трифторуксусной кислоты (ТФУК) в метаноле массовой концентрации 5 % в течение соответственно 14,5, 10,0 и 10,5 мин. Скорость подвижной фазы – 0,750 см³/мин. Данная элюирующая система приводит к практически полному извлечению сорбированных ГФК, причем основное содержание (до 95–99 %) ГФК десорбирует ацетонитрил в течение 5 мин, метиленхлорид удаляет незначительное их количество и дополнительное количество (около 1–5 %) ГФК удаляет раствор ТФУК в метаноле массовой концентрации 5 % (рис. 6).

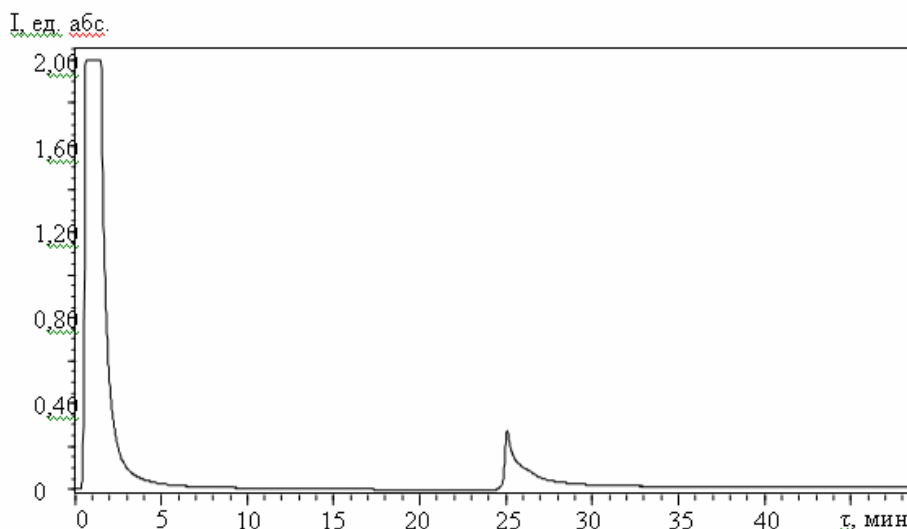


Рис. 6. Оценка степени элюирования сорбированных ГФК подвижной фазой: ацетонитрил – 0–14,5 мин, метиленхлорид – 14,5–24,5 мин, раствор ТФУК в метаноле с массовой концентрацией 5 % – 24,5–35 мин

Выводы и перспективы дальнейших исследований. При применении физико-химических методов анализа – гель-проникающей ВЭЖХ и SDS-ПААГ-электрофореза – получены совпадающие результаты относительно ММР ГФК, которые были использованы в качестве носителя ХОП и ПХБ при их концентрировании ППС из кислых водных растворов.

По калибровке относительно распределения молекулярных масс для колонки с гелевым сорбентом UltrahydrogelTM 250, проведенной по следующим стандартным веществам, кДа: цитохром С (13), аprotинин (6,5), окситоцин (1) определено семь фракций ГФК с максимумами ММР в интервале

11–4 кДа: 1 – 8–6,5 (основная фракция); 2 – 6; 3 – 5,5; 4 – 5; 5 – 5; 6 – 4,5; 7 – 4. Более точный максимум основной фракции установлен методом SDS-ПААГ-электорофореза.

По калибровке относительно распределения молекулярных масс для колонки с гелевым сорбентом Ultrahydrogel™ 500, проведенной по следующим стандартным веществам, кДа: димер иммуноглобулина G (304), иммуноглобулин G (152), альбумин (64), фрагменты γ -глобулина FAB1 (30–40), FAB2 (10–12) высокомолекулярных фракций ГФК не определено.

Образцы № 1 и 2 содержат вещества с молекулярной массой от 4 до 10, образец № 3 – от 4 до 11 кДа. Все три образца имеют выраженный максимум при 7 кДа.

На основании приведенного материала по сорбции токсических органических соединений (ХОП и ПХБ на носителе ГФК) (изотермы сорбции относятся к L2 типу) и оценке проскока указанных соединений, который составляет не более 5–6 %, можно сделать вывод о пригодности исследованных стирол-дивинилбензолных сополимеров (амберлиты – ХАД-16, ХАД-1180, ХАД-2000, ХАД-2010 и полисорб-1) для концентрирования ОЛОС, включая ХОП и ПХБ, из природных и питьевых вод, содержащих повышенные концентрации ГФК.

Источники и литература

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел : пер. с англ. / под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
2. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ / К. Байерман. – М. : Мир, 1987. – 462 с.
3. Выбор условий динамического сорбционного концентрирования производного «гептила» – N,N-диметилгидразона 4-нитробензальдегида на гидрофобизированном кремнеземе / О. А. Филиппов, Т. И. Тихомирова, А. Д. Смоленков и др. // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 12. – С. 1238–1244.
4. Милюкин М. В. Аналитические проблемы выделения, концентрирования, идентификации и определения микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 92–98.
5. Милюкин М. В. Выделение и концентрирование микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред методом твердофазной экстракции / М. В. Милюкин, А. Т. Пилипенко // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 6. – С. 419–424.
6. Милюкин М. В. Идентификация и определение полихлорированных бифенилов в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69, № 7. – С. 43–51.
7. Милюкин М. В. Идентификация микропримесей ароматических ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии (ГЖХ/МС) / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 4. – С. 377–384.
8. Милюкин М. В. Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в природных и питьевых водах методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин, А. Т. Пилипенко // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 6. – С. 424–435.
9. Милюкин М. В. Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в концентратах природных и питьевых вод после твердофазной экстракции методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 615–631.
10. Милюкин М. В. Идентификация микропримесей ограниченно-летучих органических соединений нейтрального и кислого характера в воде Запорожского и Каховского водохранилищ методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Гидробиологический журн. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 66–83.
11. Милюкин М. В. Методологические основы химического мониторинга органических экотоксикантов в водных системах хроматографическими и хромато-масс-спектрометрическими методами : дис. ... д-ра хим. наук / М. В. Милюкин. – Киев, 2012. – 407 с.
12. Милюкин М. В. Мониторинг органических соединений природных и питьевых вод / М. В. Милюкин // Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды. Гл. 9 / под ред. В. В. Гончарука. – Киев : Наук. думка, 2005. – С. 306–321, 388–389.
13. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция в определении ограниченно-летучих органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 10. – С. 93–104.
14. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция и идентификация неионогенных поверхностно-активных веществ класса оксиэтилированных фенолов и алкилфенолов в шахтных водах методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1997. – Т. 19, № 6. – С. 588–604.

15. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных и питьевых вод из нейтральной и кислой сред / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 606–614.
16. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция микропримесей ограниченно-летучих и нелетучих органических соединений природных вод / М. В. Милюкин // Гидробиологический журн. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 102–112.
17. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция, идентификация и количественная оценка содержания микропримесей ограниченно-летучих органических соединений деионированных вод, используемых в энергетической промышленности, методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 3. – С. 262–284.
18. Милюкин М. В. Твердофазная экстракция, идентификация и количественная оценка содержания микропримесей ограниченно-летучих органических соединений деионированных вод, используемых в электронной промышленности, методом хромато-масс-спектрометрии / М. В. Милюкин // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 4. – С. 353–379.
19. Остерман Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: электрофорез и ультрацентрифугирование (практическое пособие) / Л. А. Остерман. – М. : Наука, 1981. – 288 с.
20. Пилипенко А. Т. Концентрирование, идентификация и определение микропримесей органических соединений в водах хроматографическими и масс-спектрометрическими методами / А. Т. Пилипенко, М. В. Милюкин, Ф. М. Тулюпа // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 9. – С. 805–843.
21. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, С. Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–66.
22. Goncharuk V. V. Evaluation of contamination level of Dnieper river basin by organic and inorganic toxicants / V. V. Goncharuk, M. V. Milyukin // Chapter in the Book “Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment – Practical Consequences for the Environment” / edited by Ph. Baveye, J. C. Block, V. V. Goncharuk. – Dordrecht (The Netherlands) : Kluwer Academic Publishers, 1999. – NATO ASI Series 2: Environment. – Vol. 64. – P. 35–56.
23. Milyukin M. V. Determination of isomeric-specific composition of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region using gas chromatography and mass spectrometry / M. V. Milyukin // Chapter 6 in the Book “Role of Interfaces in Environmental Protection” / edited by S. Barany. – Dordrecht (The Netherlands) : Kluwer Academic Publishers, 2003. – NATO Science Series: IV. Earth and Environmental Sciences. – Vol. 24. – P. 103–120.
24. Milyukin M. V. Identification and determination of polychlorinated biphenyls in natural and drinking waters of Dnieper river basin in Kiev region by GC/MS / M. V. Milyukin // Ecological Congress (Int. Jour., USA). – 2001. – Vol. 5, N 1. – P. 37–44.

Мілюкін Михайло, Скринник Максим, Горбань Максим. Концентрування хлороорганічних пестицидів і поліхлорованих біфенілів на носії гумінових та фульвокислотах з водних розчинів пористими полімерними сорбентами. Проведено сорбцію токсичних органічних сполук (хлороорганічних пестицидів і поліхлорованих біфенілів на носії гумінових і фульвокислотах) та визначено проскок вказаних сполук, що дорівнює не більше 5–6 %. Встановлено, що стирол-дивінілбензолні кополімери амберліти XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 та пористий полімерний сорбент полісорб-1 придатні для концентрування обмежено-летких органічних сполук, до яких належать хлороорганічні пестициди та поліхлоровані біфеніли, з природних і питних вод, що мають підвищені концентрації гумінових і фульвокислот.

Ключові слова: сорбція, хлороорганічні пестициди, поліхлоровані біфеніли, пористий полімерний сорбент

Milyukin Mikhail, Skrynnik Maxim, Gorban Maxim. Concentration of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls on Media Humic and Fulvic Acids from Aqueous Solutions by Porous Polymer Sorbents. Sorption of toxic organic compounds (organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls associated with humic and fulvic acids) was carried out and breakthrough of these compounds was determined which consists no more 5–6 %. Styrene-divinylbenzene copolymers amberlite XAD-16, XAD-1180, XAD-2000, XAD-2010 and porous polymer sorbent polysorb-1 can be used for concentration of semivolatle organic compounds including organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from natural and drinking waters which consist of high level concentrations of humic and fulvic acids.

Key words: sorbtion, organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, porous polymer sorbents.

Институт коллоидной химии и химии воды
имени А. В. Думанского НАН Украины;
Публичное акционерное общество «Фармак»

Статья поступила в редколлегию
20.05.2014 г.