

На правах рукописи



Киселева Мария Сергеевна

**СИНТЕЗ НОВЫХ МАГНИТНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ПОДГОТОВКА ПРОБ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель **Кубракова Ирина Витальевна**
доктор химических наук, главный научный сотрудник, зав. лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты: **Дмитриенко Станислава Григорьевна**
доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (МГУ)

Гражулене Светлана Степановна
доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН)

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Кубанский государственный университет (ФГБОУ ВО «КубГУ», г. Краснодар)

Защита состоится на заседании диссертационного совета Д 002.109.01 по аналитической химии и радиохимии при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН и на сайте Института: http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2018/Кандидатские/Киселева/Диссертация_Киселева_МС.pdf. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Е.А. Захарченко

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Расширение круга экологических задач и повышение требований к уровню их решения требует значительного роста объема и качества необходимой аналитической информации. Это становится возможным только при условии повышения эффективности используемых аналитических схем: увеличения числа определяемых компонентов и исследуемых объектов, улучшения метрологических характеристик и повышения надежности получаемых результатов, упрощения и ускорения анализа.

Значительную роль в создании новых схем анализа играет подготовка проб к определению. Эта стадия обеспечивает получение определяемого компонента в форме, удобной для регистрации аналитического сигнала и включает в себя как переводение проб в раствор, так и концентрирование микрокомпонентов.

Наиболее современным и технологичным способом пробоподготовки является применение микроволнового (МВ) излучения, влияющего на протекание различных физико-химических процессов и используемого для разложения образцов (МВ пробоподготовка) и для получения новых материалов, в частности, сорбционных. Среди эффективных сорбентов для целей экологического мониторинга привлекают особое внимание высокодисперсные (наноразмерные) магнитные материалы - простые в применении, нетоксичные, дешевые, пригодные для извлечения компонентов органической и неорганической природы, упрощающие анализ и обеспечивающие определение следовых количеств экотоксикантов в водных средах различными методами. Развитие и совершенствование методов анализа объектов окружающей среды на основе оптимизации способов и приемов МВ подготовки экологических объектов, включая синтез и применение новых сорбционных материалов, составляют актуальность темы работы, практические результаты которой важны, в частности, для определения экотоксикантов из двух групп приоритетных загрязнителей - соединений класса фенолов и тяжелых металлов.

Цель работы состояла в развитии микроволновых методов пробоподготовки, способов получения новых магнитных сорбционных материалов, исследовании их свойств и применении полученных результатов в разработке комбинированных схем определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей различной химической природы при комплексном аналитическом исследовании экосистем.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи исследования:

- разработать подход к получению новых сорбционных материалов путем синтеза наноразмерного носителя на основе магнетита и формирования на его поверхности упорядоченных структур с помощью ковалентной и нековалентной иммобилизации кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения МВ диапазона;
- разработать способ получения полифункционального материала со структурой «ядро–многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелые металлы) и органической природы (ароматические соединения);
- исследовать физико-химические и сорбционные свойства полученных материалов;
- разработать методики атомно-спектрального и хроматографического определения приоритетных загрязнителей в водных образцах различного состава

после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита;

- разработать способы пробоподготовки объектов с различной матрицей (донных отложений, почв, биологических и растительных материалов) к последующему инструментальному определению широкого круга элементов, используя новые возможности МВ систем;

- на основе полученных данных разработать и апробировать методики определения некоторых экотоксикантов различной природы.

Научная новизна. Предложен подход к получению сорбционных материалов, обладающих магнитными свойствами, основанный на синтезе и модифицировании поверхности наноразмерного магнетита различными органическими соединениями в условиях воздействия МВ излучения. Определены оптимальные условия получения новых материалов, изучены их структура и размерность. Исследовано влияние условий МВ синтеза на строение, состав, физико-химические свойства и количественный выход полученных материалов.

Получен магнитный сорбент с многослойной оболочкой состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}^1$, предназначенный для одновременного или последовательного концентрирования загрязнителей различных типов. Продемонстрирована возможность количественного определения органических и неорганических загрязнителей природных вод на уровнях содержаний значительно ниже ПДК с использованием одного сорбционного материала.

Рассмотрены новые возможности МВ подготовки сложных природных объектов. На примере атомно-спектрометрического определения макро- и микрокомпонентов после МВ подготовки руд, пород, донных отложений, растительных и биологических тканей экспериментально подтверждена перспективность применения новых конструкций сосудов для разложения и способов контроля температуры реакционной смеси для совершенствования схем анализа природных объектов.

Практическая значимость работы. Разработаны схемы определения токсичных компонентов в водах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита. Показана перспективность использования полученных материалов для массовых аналитических исследований состава водных сред.

Показаны возможности повышения эффективности и качества анализа наиболее сложных природных объектов с применением современных способов МВ подготовки. На примере анализа почв, растительных и биологических материалов на содержание следов свинца, кадмия, ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТААС) оценены метрологические характеристики определения элементов для различающихся условий подготовки.

Положения, выносимые на защиту:

- способ получения высокодисперсного магнитного сорбционного материала со структурой «ядро–многослойная оболочка», пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (тяжелых

¹ ТЭОС - тетраэтоксисилан, ЦТАБ –бромид цетилтриметиламмония, МПТЭОС – 3–(меркаптопропил)- триэтоксисилан.

металлов (ТМ)) и органической природы (фенольных соединений), с использованием МВ излучения;

- данные о сорбционных и физико-химических свойствах магнитного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}\cdot\text{МПТЭОС}$;

- результаты оптимизации условий атомно-спектрального и хроматографического определения токсичных компонентов в водных образцах различного состава после концентрирования сорбентами на основе модифицированного наноразмерного магнетита;

- усовершенствованные способы МВ пробоподготовки с использованием новых технических решений объектов с различной матрицей (донные отложения, почвы, биологические ткани и растительные материалы) для последующего инструментального определения широкого круга элементов;

- разработка и апробация комплекса методик определения содержаний некоторых экотоксикантов различной природы.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на II и III Съездах аналитиков России (Москва, 2013 и 2017), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016), XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2016), Третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017 г), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ВЕСЭМПГ – 2018» (Москва, 2018 г).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 статей, из них 7 статей входят в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК (WoS, Scopus), и 6 тезисов докладов.

Личный вклад автора заключался в постановке и проведении научных экспериментов, анализе и систематизации полученных результатов, а также в подготовке научных статей, опубликованных в соавторстве, и докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1, 2, 3), экспериментальной части (главы 4-7), выводов и списка цитируемой литературы из 199 наименований. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста и включает 25 рисунка, 27 таблиц.

Работа выполнялась при частичной поддержке Программ 8,9 Президиума РАН (2011, 2013-2014 гг.).

Основное содержание работы

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, отмечается научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе (обзор литературы) рассмотрена природа микроволнового нагрева, а также аспекты воздействия электромагнитного излучения на растворы и гетерогенные системы. Проанализированы возможности и перспективы применения МВ излучения для подготовки объектов окружающей среды к инструментальному анализу и для получения наноразмерных материалов.

Во второй главе (обзор литературы) описаны способы получения сорбционных материалов на основе магнетита. Наноразмерная структура этих сорбентов

повышает эффективность концентрирования, а наличие магнитных свойств позволяет проводить разделение твердой и жидкой фаз под действием внешнего магнитного поля, минуя процесс фильтрации и центрифугирования. Приведены различные варианты модифицирования поверхности магнетита (карбоксилатами, поверхностно-активными веществами (ПАВ), полимерами, кремнийорганическими и прочими соединениями).

В **третьей главе** (обзор литературы) выделены две группы приоритетных загрязнителей - соединений класса фенолов и тяжелых металлов. Рассмотрены примеры использования модифицированных магнитных наночастиц (ММНЧ) для магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ) экотоксикантов различной химической природы при анализе объектов окружающей среды. Отдельное внимание уделено их сорбционному концентрированию методом МТФЭ. В конце главы представлены выводы, сделанные по обобщению литературного обзора.

В **четвертой главе** перечислены реагенты и аппаратура, используемые в работе, а также описана техника эксперимента по подготовке веществ к концентрированию и определению.

Для синтеза магнетита Fe_3O_4 использовали свежеприготовленные растворы солей железа $Fe(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч.д.а.») в дистиллированной воде и водный аммиак (25-28 % масс., «о.с.ч.»). Стабилизацию и модифицирование наноразмерного магнетита проводили с использованием ПАВ и кремнийорганических соединений. Получение магнитного носителя и дальнейшее его модифицирование проводили в МВ системе Discover SP-D (SEM Corp., США) с фокусированным излучением (частота 2.45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт).

Объектами исследования служили высокоцветные поверхностные воды, почвы, донные отложения, биологические ткани, а также модельные растворы. Правильность определения контролировали методом добавок и сопоставлением со стандартными образцами состава.

Для определения pH использовали pH-метр-иономер “Экотест-120” (Россия), снабженный комбинированным pH-электродом ЭСК-10601. Перемешивание проводили при помощи магнитной мешалки MST (Velp Scientifica, Италия), а также с использованием шейкера LOIP LS-120 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия). Магнитную сепарацию проводили, используя постоянный Nd–Fe–В магнит (20×20×20мм) с $(BH)_{\max} = 40$ МГсЭ. Для дополнительной очистки кислот использовали систему “BSB-939-IR” (Berghof, Германия).

Для *одновременного АЭС-ИСП определения* элементов (Na, K, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, Pb, Cd, S) использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) Iris Intrepid Duo (Thermo Elemental, USA)). Условия определения: скорость подачи раствора 1.85 мл/мин, мощность плазмы 1150 В, поток распылителя 0.75 л/мин, вспомогательный поток 0.5 л/мин.

Для *ЭТАА-определения* ртути, кадмия и свинца использовали атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000 (Shimadzu Corp., Япония) с дейтериевой коррекцией фонового поглощения. При определении применяли лампы полого катода фирмы Hamamatsu (Япония); в качестве защитного газа использовали аргон. Абсорбционные сигналы свинца и кадмия регистрировали при 283.3 и 228.6 нм. Использовали графитовую кювету с пиропокрытием из графита высокой плотности. Объем аликвоты - 20 мкл. Концентрацию свинца в растворе определяли с использованием модификатора (1%-ной аскорбиновой кислоты), кадмий определяли

без модификатора. Ртуть определяли методом “холодного пара” с приставкой MVU-1a из 200 мл раствора. Сигнал ртути регистрировали при 253.7 нм.

Количественное определение содержания бромидов цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и фенольных производных в растворах проводили на жидкостном хроматографе (ВЭЖХ) LC-20 Prominence (Shimadzu Corp., Япония). Для ВЭЖХ-определения фенолов (бисфенол А, 2,4-динитрофенол и 4-нонилфенол) использовали хроматографическую колонку Luna C-18(2) (50×4.6 мм, 5 мкм, Phenomenex Corp., США), подвижная фаза – смесь ацетонитрил + 0.1%-ная ортофосфорная кислота (70:30), режим элюирования – изократический. Для ВЭЖХ-определения ЦТАБ использовали катионнообменную колонку IC YK-421 (125×4.6 мм, 5 мкм, Showa Denko, Япония). Подвижной фазой являлась смесь этанол : водный раствор ортофосфорной кислоты (25 мкл конц. ортофосфорной кислоты на 100 мл воды) в объемном соотношении 65 : 35. В обоих случаях колонку термостатировали при 45°C, поток элюента через колонку составлял 0.5 мл/мин, объем дозирующей петли – 50 мкл, ввод пробы осуществляли с помощью петли дозатора. Детектирование фенолов проводили спектрофотометрически (4-нонилфенол, 2,4-динитрофенол – 270 нм, бисфенол А - 280 нм), детектирование ЦТАБ – кондуктометрически (чувствительность 100 мкСм·см⁻¹/В) в режиме обратной полярности. Регистрацию, обработку и хранение хроматографических данных осуществляли при помощи программного обеспечения LCSolution.

Подготовку твердых проб, различных по своей природе и составу (донные отложения, почвы, биологические ткани и растительные материалы), проводили в лабораторной системе Mars 6 (SEM Corp., США) с максимальной выходной мощностью 1800 Вт и частотой 2,45 ГГц. Использовали специальные сосуды из фторполимерных материалов EasyPrep Plus (емкость 100 мл, максимальная рабочая температура 300 °С, давление 55 атм, загрузка ротора до 12 сосудов одновременно) и XP-1500Plus (емкость 100 мл, максимальная рабочая температура 300°C, давление 100 атм, загрузка ротора до 12 сосудов одновременно). Температуру контролировали с помощью системы DuoTemp, включающей дистанционный ИК-датчик и погружной оптоволоконный зонд MTS-300 Plus. Избыточное давление в контрольном сосуде измеряли датчиком ESP-1500 Plus.

Концентрирование компонентов органической и неорганической природы магнитными сорбентами проводили для разных объемов (50, 100, 300 и 500 мл) водных образцов с различным минеральным и органическим фоном. При анализе речной воды пробу предварительно отфильтровывали, используя бумажный фильтр “синяя лента”. Значения pH растворов от 3 до 9 корректировали растворами HNO₃ и NaOH. Навеску сорбента (0.020±0.001 г и/или 0.050±0.001 г) добавляли к 50 мл испытуемого образца воды, в которую предварительно вносили рассчитанное количество аналита. Сорбцию проводили при перемешивании в течение 20 минут при комнатной температуре. Затем отделяли магнитные частицы от раствора путем магнитной сепарации и десорбировали (также при перемешивании) при комнатной температуре. По истечении необходимого времени раствор отделяли от сорбента с помощью магнитной сепарации и анализировали методами ВЭЖХ или ЭТААС.

Основные результаты и их обсуждение представлены в **главах 5-7**.

Микроволновый синтез новых магнитных материалов, исследование их строения и физико-химических свойств

Перспективность МВ синтеза для получения наноразмерных материалов обусловлена особенностями природы МВ воздействия: его высокими температурным и временным градиентами, а также селективностью взаимодействия с компонентами реакционных систем (в частности, магнетитом и полярными молекулами ПАВ). Проведение синтеза наноразмерных материалов в условиях воздействия излучения обеспечивает высокую дисперсность и однородность свойств образующихся продуктов реакции, а также сокращает время синтеза, что важно для получения магнитного носителя. С другой стороны, взаимодействие электромагнитного (МВ) поля с органическими и полимерными молекулами с центрами заряда приводит к их пространственной ориентации и образованию упорядоченных структур, что широко используется в МВ синтезе органических веществ, пептидов и полимеров. Это и обусловило выбор МВ воздействия для получения магнитного носителя и модифицирования его поверхности различными способами.

Изучено влияние способа закрепления слоев реагентов – нековалентного или ковалентного - на сорбционные свойства полученных магнитных материалов, а также исследованы их строение и физико-химические свойства. Выбраны условия получения наноразмерных магнитных частиц.

Навески солей $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение Fe (III) / Fe (II) = 2:1) растворяли в деаэрированной (путем продувки в течение 10 мин аргоном) бидистиллированной воде, добавляли раствор водного аммиака и перемешивали с помощью магнитной мешалки. Далее сосуд с полученной суспензией помещали в МВ систему и проводили синтез по заданной программе (табл. 1).

Таблица 1. Условия микроволнового синтеза Fe_3O_4

Параметры микроволнового синтеза Fe_3O_4	
Температура, °С	90
Мощность, Вт	300
Время набора, мин	0.5
Продолжительность нагрева, мин	10

После охлаждения реакционной смеси осадок магнетита (Fe_3O_4) отделяли магнитной сепарацией.

Полученный магнитный носитель (Fe_3O_4) был охарактеризован с помощью физических методов анализа. Для подтверждения структуры и состава материала были получены дифрактограмма высушенного при комнатной температуре порошка (рис. 1) и его ИК-спектр (рис. 2). Из дифракционного максимума может быть приблизительно определен размер кристаллитов с использованием формулы Шерера:

$$D = \frac{K\lambda}{\omega \cdot \cos \theta} ,$$

где D - размер кристаллитов (нм), λ - длина волны монохроматического пучка рентгеновских лучей (0.154056 нм для излучения $\text{Cu K}\alpha$), ω - полная ширина на полувысоте для дифракционного пика (рад), K - постоянная, равная 0,9 для частиц сферической формы, θ - угол дифракции (град). Согласно этой формуле, приблизительный размер синтезированных частиц Fe_3O_4 равен 10 нм. Для ИК-спектра магнетита характерны три полосы: при 579, 1626 и 3426 см^{-1} . Полоса 579 см^{-1} соответствует колебанию связи Fe-O в кристаллической решетке Fe_3O_4 . Острый и интенсивный пик при 579 см^{-1} демонстрирует высокую степень кристалличности наночастиц Fe_3O_4 . Полосы 1626 и 3426 см^{-1} являются характерными полосами гидроксильных групп на поверхности частиц.

Данные ИК-спектроскопии и рентгено-дифракционного анализа согласуются, что подтверждает присутствие минеральной формы магнетита в синтезированном образце.

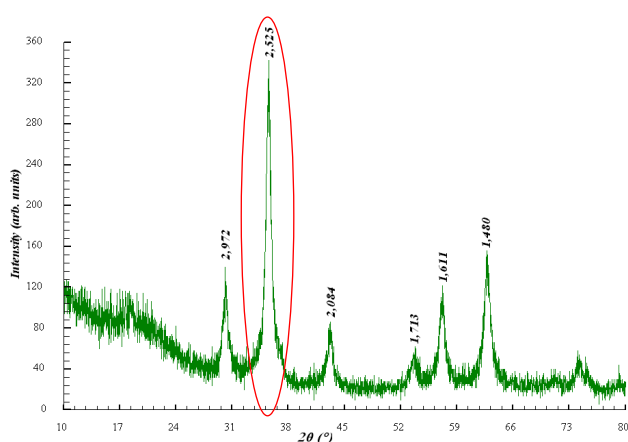


Рис. 1. Дифрактограмма порошка Fe_3O_4 .

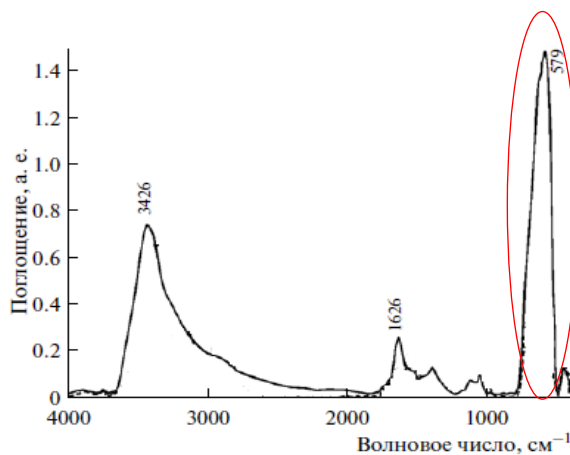


Рис. 2. Инфракрасный спектр Fe_3O_4 .

В условиях СВ нагрева удается обеспечить однородность размеров частиц (10 ± 5 нм) и их сферическую форму (рис. 3), упростить условия получения и сократить до нескольких минут время синтеза наноразмерного магнетита.

Магнетит легко окисляется на воздухе и переходит в маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), вследствие чего снижаются его магнитные свойства. Кроме того, наноразмерные частицы магнетита склонны к агрегированию, что уменьшает их сорбционную емкость и ухудшает кинетику извлечения аналитов вследствие сокращения площади поверхности. Поэтому появляется необходимость модифицирования поверхности магнетита с целью повышения агрегативной устойчивости частиц и придания им заданных сорбционных свойств.

Ранее на примере модифицирования поверхности наноразмерного магнетита жирными кислотами экспериментально изучено образование органической оболочки на магнитном “ядре” и установлено, что степень упорядоченности поверхностных слоев, сформированных в условиях СВ нагрева, выше по сравнению с обычными

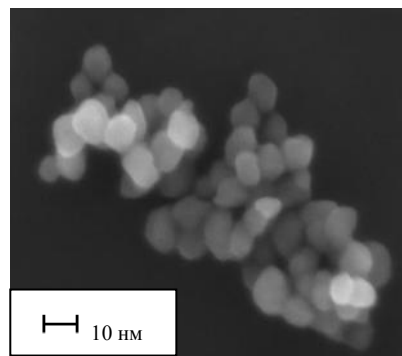


Рис. 3. СЭМ-изображение магнитного наноразмерного носителя (Fe_3O_4).

условиями² (расчетным путем получено значение $\theta = 1.4-1.6$, литературные данные для аналогичных систем дают $\theta = 0.7 - 1.3$, где θ – количество монослоев молекул ПАВ на поверхности сорбента).

На основании этих исследований в рамках данной работы разработаны условия создания магнитных моно- и полифункциональных сорбционных материалов со структурой «ядро-многослойная оболочка». Показано, что сорбенты такой структуры сохраняют магнитные свойства носителя, устойчивы в водных средах различного состава и перспективны для одновременного или последовательного концентрирования и количественного элюирования токсичных элементов (Pb, Cd), а также некоторых органических производных ароматического ряда.

Материалы получали послойным модифицированием поверхности магнитного носителя. Сначала покрывали магнетитовое ядро тонким слоем сшитого непористого силикагеля (ТЭОС), формирующего частицы, обеспечивающего их устойчивость и создающего основу для последующей адсорбции мицелл ЦТАБ.

Экспериментально установлено, что модифицирование поверхности магнетита с образованием слоя SiO_2 вдвое увеличивает заряд поверхности в околонеutralной области, а, следовательно, и ее сорбционную способность (рис. 4). Определение поверхностных зарядов частиц Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ проводили путем потенциометрического титрования. Поверхностный заряд наночастиц рассчитывали в соответствии с соотношением:

$$\sigma = F \cdot (n_a - n_b + n_{\text{OH}^-} - n_{\text{H}^+}) / S,$$

где σ - плотность заряда поверхности ($\text{Кл}/\text{м}^2$), F - постоянная Фарадея ($\text{Кл}/\text{моль}$), n_a и n_b – количество молей основания и кислоты, которые добавлялись к суспензии, n_{OH^-} и n_{H^+} – число молей OH^- и H^+ в суспензии при измеренном pH и S – полная площадь поверхности сорбента.

При концентрации ЦТАБ выше критической концентрации мицеллообразования ($\text{ККМ}_{\text{ЦТАБ}} = 328 \text{ мг/л}$) в растворе образуются цилиндрические и палочкообразные мицеллы диаметром около 2 нм, которые ориентируются вдоль поверхности частиц. Последующее добавление силана и его гидролитическая полимеризация обеспечивают образование мезопористой структуры внешнего слоя. Образующиеся силикатные поры, заполненные ЦТАБ, служат своеобразной экстракционной ячейкой (нанореактором) для концентрирования органических веществ, а добавленный в реакцию смесь серосодержащий полимер (3-(меркаптопропил)триэтоксисилан - МПТЭОС) обеспечивает извлечение ТМ. Материал, таким образом, становится полифункциональным. Вид полученных частиц представлен на рис. 5.

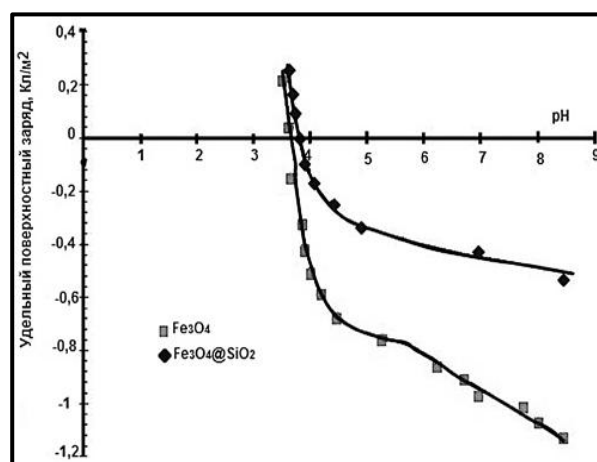


Рис. 4. Удельный поверхностный заряд Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ в зависимости от pH.

² Данные получены Д.В. Пряжниковым.

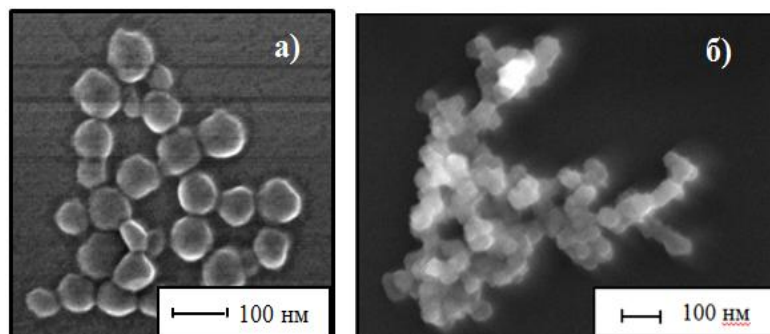


Рис. 5. СЭМ-изображение отдельных частиц сорбентов состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС$ (а) и $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС\cdotМПТЭОС$ (б).

Можно видеть, что размер частиц сорбционного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС$ составляет примерно 70 нм. Синтезированный материал состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС\cdotМПТЭОС$ представляет собой систему сросшихся частиц округлой формы примерно равных размеров. Максимум распределения наночастиц приходится на 37 нм (рис. 6). Возможно, отличие размеров частиц синтезированных мезопористых сорбционных материалов связано с различной степенью полимерной сшивки. Предполагаем, что в случае ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС\cdotМПТЭОС$) размер частиц уменьшается из-за наличия сульфидных мостиков, повышающих степень сшивки.

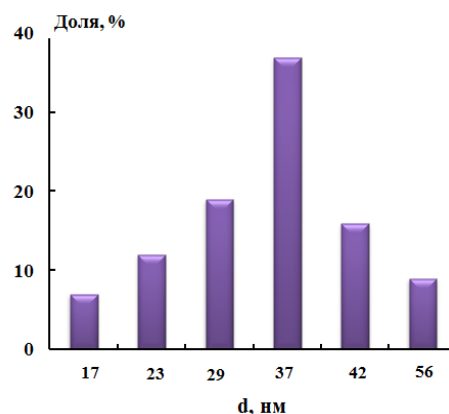


Рис. 6. Гистограмма распределения частиц сорбционного материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ТЭОС@ЦТАБ@ТЭОС\cdotМПТЭОС$.

Исследование сорбционных свойств полученных магнитных материалов

Для исследования сорбционных свойств синтезированных сорбентов были выбраны химические вещества, которые относятся к различным группам приоритетных загрязнителей окружающей среды: ионы ТМ – Pb(II) , Cd(II) - и фенольные производные, различные по своему строению и свойствам – фенол, 2,4-динитрофенол (**2,4-ДНФ**), 4-нонилфенол, бисфенол А (**БФА**). Эти вещества являются высокотоксичными загрязнителями и представляют особую опасность для различных экосистем.

Для магнетита, модифицированного олеиновой и меркаптопропионовой кислотами, ранее было установлено³, что магнитные материалы весьма эффективны для концентрирования ТМ: например, коэффициент распределения⁴ (K_d) для свинца составляет $1 \cdot 10^7$ мл/г ($V/m=10000$) (что выше соответствующих значений для известных ТФЭ), а концентрат, свободный от примесей, может быть получен в жидком виде, что удобно для последующего определения различными методами. На примере материала состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@ЦТАБ@ЦТАБ$ показана перспективность

³ Данные получены И.Я. Кошеевой и Л.Ю. Мартыновым.

⁴ Для оценки сорбционной способности использовали значения K_d , наилучшим образом характеризующие поведение низких содержаний аналитов.

извлечения ароматических соединений. Вместе с тем, недостаточная устойчивость этих сорбентов привела к необходимости получения и исследования других модифицированных материалов, более удобных для практического использования.

Изучение сорбционных характеристик мезопористого сорбента состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$ проводили по отношению к 4-нонилфенолу, 2,4-ДНФ и БФА. Эксперименты проводили в статических условиях при комнатной температуре с использованием модельных растворов на основе водопроводной воды ($V = 50$ мл), масса сорбента 20 мг, $\text{pH} = 7.2 \div 7.5$, исходная концентрация 4-нонилфенола 0.06 мг/л. Максимальная сорбция аналита достигается за 20 мин, а десорбция за 10 мин. Далее это время использовалось и в других экспериментах и для других аналитов. Выбор органического растворителя для количественного элюирования был обращен на наиболее типичные и удобные для последующего хроматографического анализа вещества, а именно: этанол (в том числе с добавлением раствора хлорида натрия), ацетонитрил, тетрагидрофуран (ТГФ) и изопропанол. Сорбцию проводили, как указано выше, за исключением концентрации 4-нонилфенола ($C_{4\text{-нонилфенол}} = 0.1$ мг/л). Десорбцию проводили в течение 10 минут при перемешивании на шейкере с использованием 3 мл элюента. В табл. 2 приведены результаты эксперимента.

Из полученных результатов видно, что количественное элюирование 4-нонилфенола обеспечивает использование ацетонитрила. Этот же растворитель можно использовать и для количественного элюирования 2,4-ДНФ. В случае с БФА предпочтительным оказалось использование метанола.

Таблица 2. Влияние природы элюента на степень десорбции 4-нонилфенола

Элюент	$R_{\text{десорбции}}, \%$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	64
CH_3CN	98
ТГФ	42
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$ ($C_{\text{NaCl}} = 300$ мг/л)	17

На примере 4-нонилфенола установлено, что в диапазоне $\text{pH} 5.5-9.0$ его количественное извлечение составляет 91-98 %. При снижении pH до 3 степень извлечения аналита уменьшается до 80 %.

При разработке методики концентрирования соединений важно выбрать оптимальную массу сорбента и объем раствора. Установлено, что выбранная масса сорбента (20 мг) позволяет достичь количественного извлечения аналита при объеме раствора в диапазоне 50÷200 мл. K_d 4-нонилфенола между фазой сорбента и водной фазой

составляет $(2-5) \times 10^5$ мл/г. На примере этого же аналита изучено влияние минерального фона модельных растворов на сорбционную способность материала и показано, что присутствие макрокомпонентов не оказывает влияния на извлечение аналита, и данный сорбент пригоден для анализа вод с содержанием солей до 2 г/л и более.

Получены экспериментальные результаты для концентрирования компонентов различной природы магнитным сорбентом с многослойной оболочкой $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$. Сорбционная способность материала обеспечена путем создания на поверхности магнитного носителя мезопористого слоя силикагеля, заполненного мицеллами ЦТАБ и дополнительно модифицированного S-содержащим полимером (МПТЭОС). Исследованы свойства полученного материала по отношению к нормируемым веществам из двух групп

приоритетных загрязнителей: фенолам различного строения и ТМ. Изучены основные сорбционные характеристики (влияние рН, продолжительность контакта фаз, природа элюента, отношение $V:m$, солевой фон) и оптимизированы условия извлечения экотоксикантов при их содержании в растворе на уровне мкг/л. Эти данные приведены ниже.

Извлечение фенолов из водных растворов и природных вод. Извлечение фенолов из водных растворов в статических условиях изучали на модельных растворах на основе водопроводной воды с добавлением микроколичеств фенолов (от 60 мкг/л). Эксперименты выполняли для навески сорбента 0.020 ± 0.001 г, объема жидкой фазы 50 мл, рН среды 6.5–7.5, при постоянном перемешивании в течение 5–30 мин. Значение рН модельной системы корректировали добавлением 0.1 М раствора HNO_3 и 1 М раствора NaOH . На рис. 7 приведена зависимость степени сорбции 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ от времени контакта фаз.

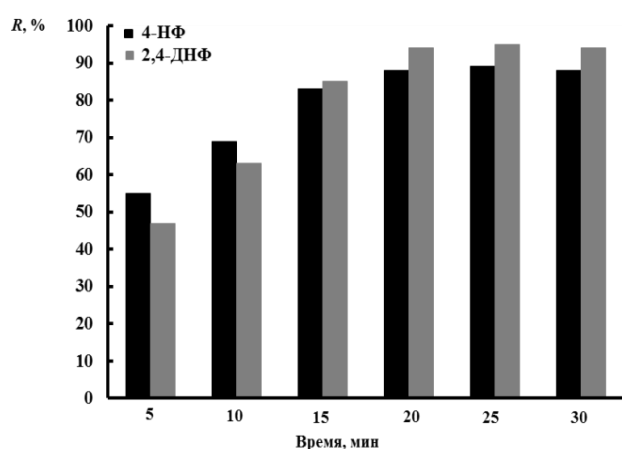


Рис. 7. Влияние времени контакта фаз на извлечение 4-нонилфенола (рН 7.5) и 2,4-ДНФ (рН 6.5) из модельных растворов

Оптимальное время элюирования 10 мин. Изменение рН по-разному влияет на извлечение фенолов различной природы, что демонстрирует полученная зависимость (рис. 8). Предполагаем, что такое отличие связано с разными механизмами взаимодействия выбранных аналитов с сорбционным магнитным материалом.

Степень извлечения исследованных фенолов заметно изменяется в зависимости от объема образца и массы сорбента ($V:m$). С целью изучения этой зависимости варьировали массу сорбента и объем исходного раствора в разных соотношениях (исходная концентрация фенолов в растворе 0.06 мг/л, рН среды 5.4÷5.6).

Установлено, что при продолжительности контакта фаз 20 мин и выше степень извлечения достигает 87–93%. Такую продолжительность извлечения использовали во всех последующих экспериментах. Исходя из полученных результатов по влиянию природы органических растворителей и времени десорбции на эффективность элюирования фенолов (4-нонилфенола и 2,4-ДНФ), наиболее эффективным и универсальным элюентом для этих аналитов является ацетонитрил.

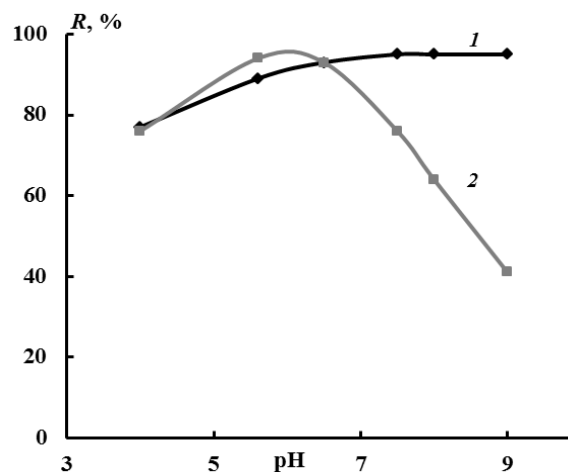


Рис. 8. Зависимость степени извлечения 4-нонилфенола (1) и 2,4-ДНФ (2) от рН раствора сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС\cdot\text{МПТЭОС}$.
Условия эксперимента: $V_{\text{р-ра}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 50$ мг, по 0.06 мг/л каждого фенола, $t_{\text{сорбции}} = 20$ мин, $t_{\text{десорбции}} = 10$ мин, $V_{\text{элюента}} = 3$ мл.

В табл. 3 показано изменение степени извлечения 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ в зависимости от соотношения $V:m$. Видно, что возможность увеличения этого соотношения зависит от природы фенола. Значение коэффициента распределения фенолов для этого сорбента лежит в диапазоне $K_d = (0.5-2) \times 10^5$ мл/г.

Таблица 3. Степень извлечения (R , %) 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ в зависимости от объема раствора и массы сорбента

$V(\text{мл}) : m(\text{мг})$	$R_{4\text{-нонилфенола}}, \%$	$R_{2,4\text{-ДНФ}}, \%$
50 : 20	87	94
50 : 50	96	98
50 : 100	98	100
100 : 50	55	66
200 : 50	30	49
300 : 50	38	36

Выбранные условия использовали при изучении влияния фоновых компонентов на извлечение фенолов (табл. 4): $V_{\text{р-ра}}=50$ мл, $m_{\text{сорбента}}=50$ мг, $c_{4\text{-нонилфенола}}^0=0.06$ мг/л, $c_{2,4\text{-ДНФ}}^0=0.06$ мг/л, $t_{\text{сорбции}}=20$ мин, $t_{\text{десорбции}}=10$ мин, $V_{\text{СНЗСН}}=3$ мл.

Таблица 4. Влияние макросостава раствора на извлечение (%) 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ ($V:m = 50:50$) ($n = 3$)

Образец	Состав модельных растворов и природных вод, мг/л					Степень извлечения фенолов, %	
	Na	K	Ca	Mg	Fe	4-нонилфенол	2,4-ДНФ
1	-	-	-	-	-	87 ± 4	95 ± 1
2	110 ± 1	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	90 ± 3	97 ± 2
3	510 ± 5	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	85 ± 2	92 ± 1
4	12.0 ± 0.3	2.0 ± 0.2	40.0 ± 0.4	20.0 ± 0.2	0.20 ± 0.01	96 ± 1	98 ± 2
5	89 ± 1	6.0 ± 0.5	136 ± 5	71 ± 1	<0.001	86 ± 3	88 ± 2

Образец: 1 – дистиллированная вода, 2 - раствор NaCl в водопроводной воде (100 мг/л), 3 - раствор NaCl в водопроводной воде (500 мг/л), 4 - водопроводная вода, 5 - минеральная вода “Нарзан”

Данные получены для растворов с различным минеральным (солевым) фоном, демонстрируют возможность количественного извлечения из вод фенольных соединений различной природы. Можно считать, что для определения фенолов в водах со степенью минерализации 100–2000 мг/л материал состава $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TЭОС} @ \text{ЦТАБ} @ \text{TЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$ обеспечивает практически количественное концентрирование.

Извлечение тяжелых металлов из водных растворов и природных вод. Основной группой экотоксикантов неорганической природы являются ТМ. Возможность использования предложенного сорбционного материала

$\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС\cdot MПTЭОС$ для загрязнителей этого типа продемонстрирована на примере свинца и кадмия. Детально исследованы сорбционные характеристики сорбента по отношению к выбранным элементам (влияние pH, соотношение $V:m$, солевой состав раствора).

Поскольку независимо от природы сорбента степень извлечения ТМ определяется их состоянием в растворе, количественное извлечение достигается в нейтральных средах. Этот вывод подтверждают результаты, полученные для свинца в диапазоне pH, характерном для природных вод (табл. 5). Отметим, что концентрирование и определение металлов проводили на примере образца воды с содержанием свинца 15.0 нг/мл (табл. 5), что вдвое ниже ПДК для питьевой воды (30.0 нг/мл). Так же были проведены исследования и получены результаты для более низких концентраций свинца и кадмия (табл. 6).

Таблица 5. Извлечение Pb(II) в зависимости от pH раствора ($n = 3$)

pH	$R, x \pm \Delta x, \%$
3.4	73 ± 5
4.5	91 ± 4
6.8	93 ± 4

Условия эксперимента: ($V_{p-ра} = 10$ мл, $c_{Pb(II)}^0 = 15.0$ нг/мл, $m_{сорбента} = 20$ мг, $V(0.1 \text{ M HNO}_3) = 10$ мл.

Поскольку данный сорбент был синтезирован с целью концентрирования (последовательного или одновременного) компонентов различной природы - как органической, так и неорганической, условия концентрирования для ТМ были опробованы те же, что были подобраны для фенольных соединений: $V_{p-ра} = 50$ мл, $t_{сорбции} = 20$ мин, $m_{сорбента} = 0.020 \pm 0.001$ г, $t_{десорбции} = 10$ мин. В качестве элюента для количественного элюирования Pb(II) и Cd(II) выбрали 0.1 M HNO_3 .

Таблица 6. Результаты определения Pb(II) и Cd(II) методом ЭТААС в модельных растворах с использованием сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС\cdot MПTЭОС$

Элемент	Объем исходного раствора, мл	Исходная концентрация элемента, нг/мл	pH	Объем элюента, мл (0.1 M HNO_3)	Извлечение, %
Pb(II)	50	5.0	5.0–5.5	5	96
Cd(II)		0.1	8.0–8.3		90

Условия эксперимента: $V_{p-ра} = 50$ мл, $m_{сорбента} = 20$ мг, $t_{сорбции} = 20$ мин, $t_{десорбции} = 10$ мин, $V(0.1 \text{ M HNO}_3) = 5$ мл.

Влияние соотношения $V:m$ на извлечение свинца и кадмия сорбентом $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС\cdot MПTЭОС$ показало, что в отличие от фенолов, для металлов влияние этого соотношения невелико (рис. 9). На примере свинца установлено, что минеральный (солевой) фон не оказывает влияния на извлечение определяемого аналита в достаточно широком диапазоне степени минерализации вод (100–2000 мг/л). Полученные данные демонстрируют возможность количественного извлечения из вод синтезированным сорбентом не только фенольных соединений, но и тяжелых металлов.

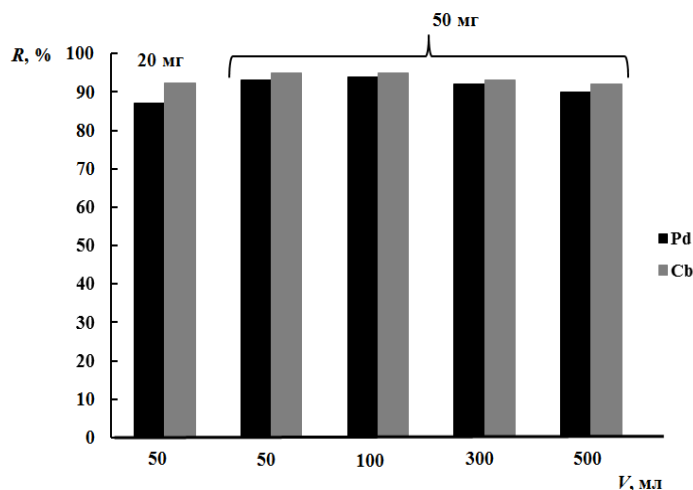


Рис. 9. Влияние соотношения $V:m$ на извлечение Pb(II) и Cd(II) при pH 8.0. $c_{Pb(II)}^0$

Определение экотоксикантов в объектах окружающей среды

Мониторинг окружающей среды основывается на анализе больших массивов данных о содержании различных по природе экотоксикантов, часто присутствующих в следовых количествах. Для проведения комплексных экологических исследований нужны простые и в то же время достаточно чувствительные способы определения компонентов как органической, так и неорганической природы (рис.10). Одной из задач настоящей работы было создание современных схем анализа, обеспечивающих всестороннее исследование состояния окружающей среды на основе оценки содержаний приоритетных загрязнителей в многочисленных компонентах экосистем. В качестве инструмента, обеспечивающего возможность эффективной подготовки к анализу большого числа разнородных образцов, была выбрана МВ пробоподготовка.

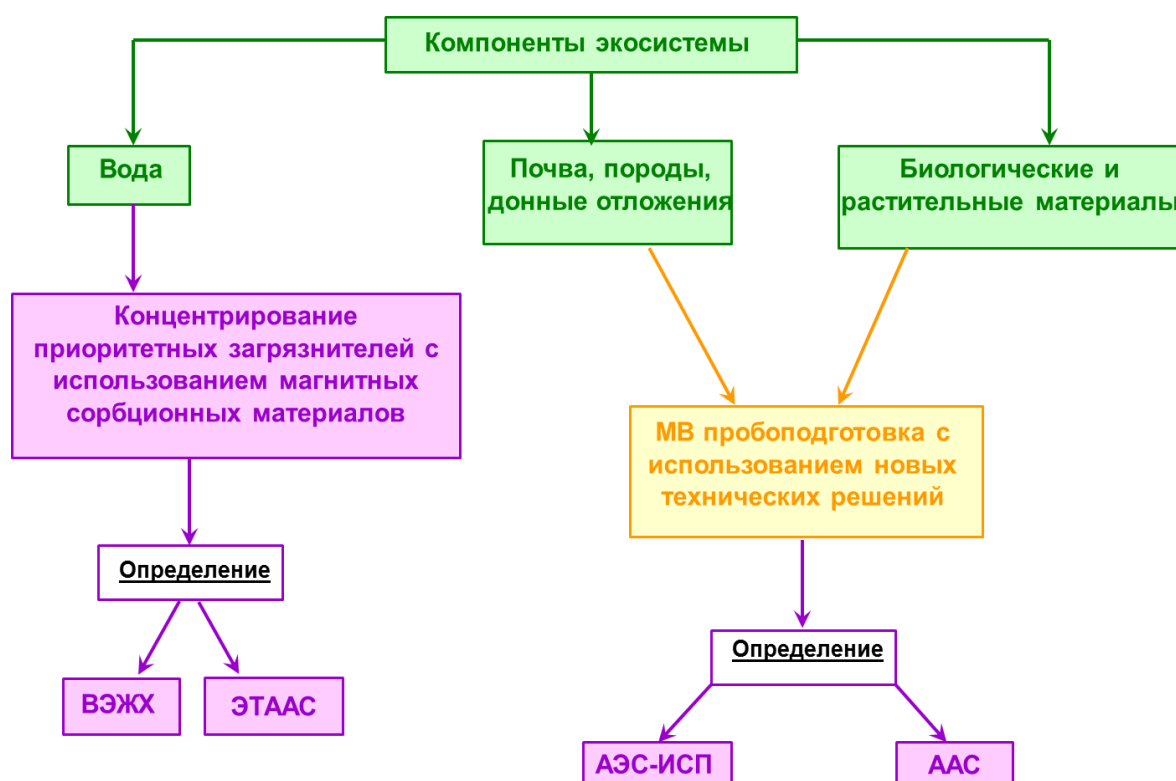


Рис. 10. Сочетание различных способов пробоподготовки и методов детектирования для определения экотоксикантов различной химической природы.

Анализ природных вод с использованием магнитных сорбционных материалов. Мезопористый сорбент состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}$, свойства которого представлены выше, применен для концентрирования соединений класса фенолов (4-нонилфенол, 2,4-ДНФ, БФА) из водных растворов. На примере 4-нонилфенола изучено влияние высоких содержаний природных органических веществ (фульвокислот (**ФК**)) на концентрирование фенолов. Установлена высокая степень извлечения этого вещества из высокоцветных вод, содержащих $\sim 10^3$ -избыток природных органических веществ по отношению к фенолу (табл. 7).

Таблица 7. Данные по извлечению 4-нонилфенола в зависимости от макросостава поверхностных вод ($n = 3$)

Образец	Состав природных вод, мг/л							Степень извлечения, %
	Na	K	Ca	Mg	Zn	Fe	ФК	4-нонилфенол
Речная вода (Тверская обл.)	0.90 ± 0.01	0.50 ± 0.01	10.1 ± 0.3	1.25 ± 0.05	0.040 ± 0.005	0.20 ± 0.01	50±1	79 ± 3

Условия эксперимента: $C_{4\text{-нонилфенола}} = 0.06$ мг/л, $\text{pH} = 7.2 \div 7.5$, $V = 50$ мл, $t_{\text{сорб}} = 20$ мин, $m(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС}) = 50$ мг, $t_{\text{десорб}} = 10$ мин, $V(\text{CH}_3\text{CN}) = 3$ мл.

Неорганические матричные компоненты оказывают незначительное влияние на извлечение 4-нонилфенола (модельные растворы – степень извлечения 98 %), и данный сорбент может быть использован для анализа не только высокосолевых растворов, но и поверхностных вод.

Показана возможность одновременного концентрирования компонентов различной природы из природной воды, содержащей по 0.06 мг/л фенола каждого типа (4-нонилфенол и 2,4-ДНФ), 5.0 нг/мл Pb^{2+} и 0.1 нг/мл Cd^{2+} . К анализируемому раствору добавляли 50 мг сорбента ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{ЦТАБ}@\text{TЭОС} \cdot \text{МПТЭОС}$) и проводили концентрирование при постоянном перемешивании в течение 20 мин. После этого сорбент отделяли от раствора с помощью магнита. Десорбцию целевых аналитов проводили последовательно: сначала фенолов, а затем металлов. Фенолы

элюировали ацетонитрилом, сорбент отделяли с помощью магнита, и элюат анализировали методом ВЭЖХ. Кадмий и свинец элюировали с сорбента, добавив 5 мл 0.1 М HNO_3 и перемешивая в течение 10 мин. После магнитной сепарации раствор анализировали методом ЭТААС. В табл. 8 приведены результаты анализа полученных растворов, которые свидетельствуют о количественном извлечении следовых количеств веществ органической и неорганической природы.

Таблица 8. Одновременное извлечение фенолов и металлов из природных вод ($\text{pH} 8.0\text{--}8.3$, $n = 3$)

Аналит	$R, x \pm \Delta x, \%$
4-Нонилфенол	94 ± 2
2,4-Динитрофенол	83 ± 1
Pb(II)	93 ± 2
Cd(II)	95 ± 3

* При $\text{pH} = 5$ $R_{\text{Pb(II)}}$ и $R_{2,4\text{-ДНФ}}$ (%) увеличивается до 97–98%.

Установлено, что время одновременного концентрирования веществ обеих групп загрязнителей не превышает 20 мин, время элюирования соединений каждого типа – 10 мин, а время разделения фаз сорбента и

раствора магнитной сепарацией составляет около 1 мин. Для анализа водного образца объемом 50 мл требуется 20.0–50.0 мг сорбента. Такие характеристики, как простота получения и применения материала, дешевизна и нетоксичность делают его пригодным для рутинных аналитических исследований. Следует отметить, что полученные органические и водные элюаты, которые в данной работе анализировали методом ВЭЖХ с пределом обнаружения 2 мкг/л (для 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ) и методом ЭТААС (пределом обнаружения свинца 0.5 мкг/л, кадмия – 0.01 мкг/л), вполне могут быть использованы и в сочетании с более простыми способами детектирования, например, спектрофотометрией и пламенной ААС.

Наиболее радикальное сокращение времени, затрачиваемого на концентрирование и элюирование высокодисперсными магнитными сорбентами, достигается при работе в статическом режиме (в значительной степени за счет простоты и быстроты магнитной сепарации концентрата и фазы раствора). Однако существует и принципиальная возможность автоматизации этой стадии анализа с применением проточного режима концентрирования. На примере сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TЭОС}@\text{МПТЭОС}$ продемонстрирована возможность сорбции и десорбции ТМ в проточном режиме с использованием двух вариантов удерживания слоя сорбента в сорбционной ячейке: в поле кольцеобразных постоянных магнитов и путем формирования сорбционного слоя на пористой мембране.

Анализ почв и донных отложений. Для комплексного мониторинга состояния окружающей среды необходимы данные о составе всех компонентов экосистем: вод, водных организмов, донных отложений, почв. С целью разработки высокопроизводительных схем анализа экологических объектов были экспериментально изучены новые технические решения (система «двойного» контроля температуры DuoTemp (с помощью ИК и оптоволоконных датчиков) и сосуды с частичным удалением газовой фазы), разработанные производителем МВ оборудования, но не прошедшие апробирования при МВ подготовке широкого спектра сложных природных объектов. Нами на примере анализа СОС природных объектов (пород, почв), а также растительных материалов и тканей гидробионтов показано, что система DuoTemp обеспечивает идентичность температурных условий и возможность одновременного разложения в одной партии образцов различного состава и массы при обработке различными количествами кислот. Это не только удобно для организации рутинного анализа, но и позволяет в ряде случаев снизить продолжительность пробоподготовки при сохранении качества результатов.

В табл. 9 и на рис. 11 приведены данные, иллюстрирующие применение системы DuoTemp для одновременной обработки образцов различного состава.

Для подготовки стандартных образцов состава (СОС) почв, пород и донных отложений использованы сосуды EasyPrep Plus (МВ система Mars 6) в сочетании с системой DuoTemp. Выбранные условия разложения использованы для определения широкого круга элементов в представленных образцах методом АЭС-ИСП. Результаты представлены в таблице 9.

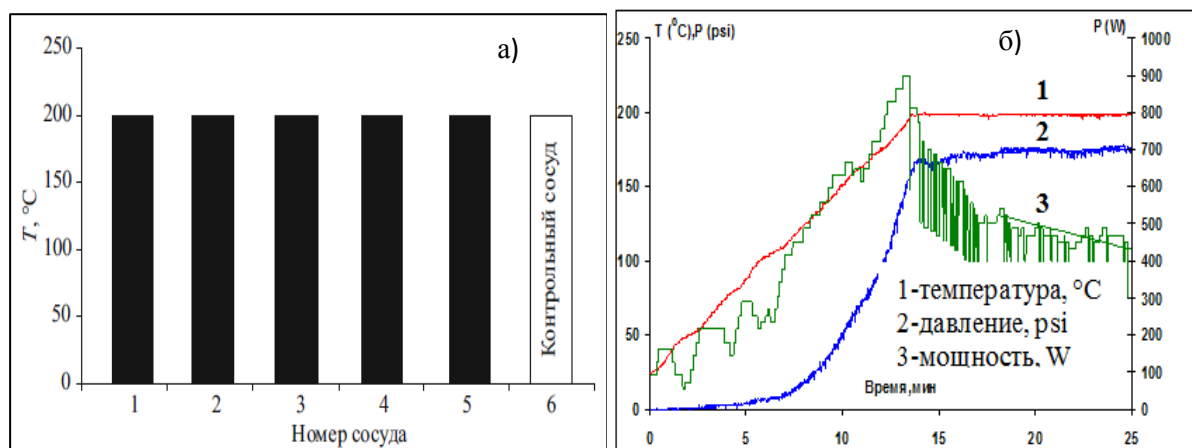


Рис. 11. Изменение текущих параметров при использовании системы DuoTemp: а) температура реакционной смеси в серии из 6 сосудов (текущие данные ИК-датчика); б) изменение температуры (данные оптоволоконного датчика-1) и давления (2) в контрольном сосуде.

Таблица 9. Результаты АЭС-ИСП определения элементов в СОС после кислотного экстрагирования с частичным удалением газообразных продуктов реакции ($n=3$, $P=0.95$), мкг/г

Элемент	СЧТ-2		БИЛ-1		ДВС-1	
	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено	Аттестовано	Найдено
As	21 ± 5	22.6 ± 0.7	18 ± 3	18 ± 1	9.0 ± 0.3	10.6 ± 1.6
Co	46 ± 4	46 ± 1	18 ± 2	18.2 ± 0.4	2.06 ± 0.03	1.85 ± 0.25
Cu	110 ± 10	106 ± 3	52 ± 7	44 ± 2	21.35 ± 0.24	22.0 ± 0.9
Pb	90 ± 10	93 ± 4	21 ± 3	18 ± 3	53.5 ± 2.3	51.8 ± 2.8
Zn	180 ± 20	183 ± 3	96 ± 14	90 ± 4	21.0 ± 0.6	21 ± 1
Cd	1.8 ± 0.4	1.6 ± 0.1	-	0.4 ± 0.1	(0.09)	0.02 ± 0.01
S	500 ± 100	409 ± 11	1650 ± 130	1597 ± 38	(200)	231 ± 5
Ce	70 ± 20	67 ± 3	80 ± 5	75 ± 2	119.9 ± 4.7	111 ± 4
Se	-	-	(0.97)	1.0 ± 0.1	3.0 ± 0.2	2.9 ± 0.1
Hg	0.180 ± 0.090	0.170 ± 0.008	(0.030)	0.045 ± 0.014	0.712 ± 0.014	0.638 ± 0.074

*- В скобках даны ориентировочные значения. Количество значащих цифр приведено в соответствии с паспортом СОС: СЧТ-2 - СОС почвы чернозема типичного; БИЛ-1 - СОС илила байкальского; ДВС-1 - ОС глины

Полученные результаты свидетельствуют, что при МВ пробоподготовке образцов различного состава (в том числе, содержащих органические компоненты, создающие высокое давление в процессе окисления), отличающихся по массе, содержанию сухого вещества и солесодержанию в несколько раз, а также при изменении количества реагента-окислителя в 2-3 раза в обеспечиваемых условиях сохраняется постоянство температуры. Именно это создает возможность упрощения и ускорения анализа за счет объединения в одной партии проб различного состава.

Приведенные данные показывают, что использованные современные аналитические возможности МВ подготовки обеспечивают экспрессное кислотное разложение проб и правильность определения широкого круга микроэлементов в образцах сложного состава и являются перспективной основой при решении задач экологического мониторинга.

Анализ сульфидсодержащих пород. Особенно остро стоит вопрос оценки и прогноза техногенного загрязнения природной среды в зонах разработки рудных месторождений, в первую очередь сульфидных. Это обусловлено вероятностью образования кислых стоков, способствующих попаданию в водные системы повышенных содержаний ртути и других ТМ. Для того чтобы оценить антропогенную нагрузку и спрогнозировать возможность формирования кислотных стоков в условиях конкретного месторождения, необходимо получить данные о составе вскрышных и отвальных пород – содержании в них серы (и ее форм), а также ртути, свинца, кадмия, меди, селена и др. металлов, а также о составе образующихся техногенных растворов. Для решения такого рода задач разработаны методики МВ разложения сульфидсодержащих пород, обеспечивающие определение серы (АЭС-ИСП) и ртути (методом «холодного пара») и исключают потери этих наиболее важных токсичных, но летучих компонентов.

Выбранные для определения серы условия подготовки апробированы на примере анализа СОС (табл. 10)⁵. Достоверность полученных результатов подтверждается совпадением полученных и аттестованных значений, а также данными прямого CHNS-анализа.

Таблица 10. Результаты определения общего содержания серы (%) в стандартных образцах состава ($n = 3$, $P = 0.95$)

Образец	Аттестовано	АЭС-ИСП	CHNS-анализ
SdAR-H1	(0.46)*	0.45 ± 0.04	0.48 ± 0.04
СДО-5	0.1	0.11 ± 0.02	-
SBC-1	(0.58)*	0.63 ± 0.05	0.67 ± 0.03

* - В скобках даны ориентировочные значения;

SdAR-H1 – осадок, SBC-1 – сланец; СДО-5 – железомарганцевые конкреции и корки

Установлено, что выбранные условия МВ разложения обеспечивают количественное определение наиболее токсичного (и чрезвычайно летучего) неорганического экотоксиканта - ртути (табл. 11), а также других ТМ.

⁵ Измерения выполнены О. А. Тютюнник.

Таблица 11. Определение ртути (мкг/г) в СОС почв, пород, донных отложений методом «холодного пара» после МВ подготовки ($n = 3, P = 0.95$)

Образец	Аттестовано	Найдено
СДПС-2	0.130 ± 0.020	0.122 ± 0.007
СЧТ-2	0.420 ± 0.100	0.355 ± 0.014
БИЛ-1	(0.030)	0.030 ± 0.004
ДВС-1	0.712 ± 0.014	0.72 ± 0.08

* - В скобках даны ориентировочные значения;

СДПС-2 – почва дерново-подзолистая супесчаная; СЧТ-2 – почва чернозема типичного; БИЛ-1 – ил байкальский; ДВС-1 – глина

Таким образом, показано, что оптимизация способов и приемов МВ подготовки обеспечивает развитие и совершенствование методов анализа разнообразных компонентов экосистем. С использованием новых технических возможностей разработаны и апробированы эффективные комбинированные схемы определения следовых содержаний приоритетных загрязнителей различной химической природы для комплексного аналитического исследования экосистем.

ВЫВОДЫ

1. Предложен подход к получению высокодисперсных сорбционных материалов, основанный на синтезе магнетита и формировании на его поверхности упорядоченных структур путем ковалентной и нековалентной иммобилизации различных кремнийорганических полимеров и поверхностно-активных веществ при контролируемом воздействии электромагнитного излучения МВ диапазона.

2. Синтезированы магнитные сорбционные материалы со структурой «ядро - мезопористая оболочка» состава $Fe_3O_4@TЭOC@ЦТАБ@TЭOC$ и $Fe_3O_4@TЭOC@ЦТАБ@TЭOC \cdot MПTЭOC$. Изучены состав, структура и размерность полученных материалов, их физико-химические свойства. Установлено, что предварительное поверхностное модифицирование магнетита силанами вдвое увеличивает количество нековалентно закрепленного поверхностно-активного модификатора (ЦТАБ). Показано, что коэффициент распределения (K_d) производных фенолов для таких материалов составляет $(0.5 \div 5) \cdot 10^5$ мл/г ($V/m=5000$). Оценена сорбционная способность сорбента $Fe_3O_4@TЭOC@ЦТАБ@TЭOC \cdot MПTЭOC$, пригодного для одновременного или последовательного концентрирования компонентов неорганической (ТМ) и органической природы (фенольные соединения), и определены его характеристики по отношению к загрязнителям различной химической природы.

3. Оптимизированы условия концентрирования, элюирования, ВЭЖХ и ЭТААС определения органических (0.06 мг/л) и неорганических (Cd, Pb) загрязнителей (0.1 – 5.0 нг/мл) из природных вод различной минерализации на уровне ПДК: рН = 8.0, $V_{p-ра} = 50$ мл, $m_{сорбента} = 50$ мг, $t_{сорбции} = 20$ мин, $t_{десорбции} = 10$ мин, элюенты: 3 мл CH_3CN и 5 мл 0.1 М HNO_3 .

4. Разработана схема количественного определения различных типов экотоксикантов в водах при их содержании в растворе на уровне мкг/л с использованием магнитного сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4@TЭОС@ЦТАБ@TЭОС\cdot\text{МПТЭОС}$ с мезопористой оболочкой. Анализ серии проб занимает 2-3 часа с использованием методов ВЭЖХ и ЭТААС. Предел обнаружения составляет 2 мкг/л для 4-нонилфенола и 2,4-ДНФ, предел обнаружения для Pb^{2+} 0.5 мкг/л и для Cd^{2+} 0.01 мкг/л.

5. Разработаны схемы анализа компонентов экосистем на содержание приоритетных загрязнителей с использованием микроволновой подготовки. Предложены высокопроизводительные методики определения элементов, в том числе серы, ртути, мышьяка, кадмия, свинца и других ТМ в породах, донных отложениях, водных организмах и объектах растительного происхождения. Методики включают различные варианты МВ пробоподготовки и определение элементов методами холодного пара, ЭТААС и АЭС-ИСП в диапазоне содержаний 0,00n - n мкг/г.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. И.В. Кубраковой за научно-методическую помощь, ценные советы и поддержку; н.с. Д.В. Пряжникову за помощь и проведение экспериментов по изучению структур модифицированных сорбентов, а также ВЭЖХ анализу; к.х.н., с.н.с. О.А. Тютюнник за помощь в определении содержания микро- и макрокомпонентов с использованием АЭС-ИСП и всей лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов за консультации, обсуждение результатов и методические указания.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи

1. Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 4. С. 378 – 389.

2. Pryazhnikov D.V., Kubrakova I.V., Kiseleva M.S., Martynov L.Yu., Koshcheeva I.Ya. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // Mend. Comm. 2014. V. 24. No. 2. P. 130 – 132.

3. Киселева М.С., Тютюнник О.А., Никулин А.В., Кубракова И.В. Микроволновая подготовка природных объектов с использованием новых технических решений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. №6. С. 7 – 11.

4. Пряжников Д.В., Киселева М.С., Кубракова И.В. Поверхностно-модифицированный магнитный наноразмерный сорбент для МТФЭ-ВЭЖХ-УФ определения 4-нонилфенола в природных водных объектах // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 3. С. 220 – 229.

5. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Киселева М.С. Микроволновая подготовка проб в решении геоэкологических задач // Аналитика. 2015. № 2. С.100-105.

6. Kubrakova I.V., Kiseleva M.S. Microwave synthesis of nanosized model substances and sorption materials. Application to geochemical research // *Geochemistry Int.* 2016. V. 54. No. 13. P. 1261–1269.

7. Pryazhnikov D. V., Efanova O. O., Kiseleva M.S., Kubrakova I. V. Microwave synthesis of core–shell nanosize materials on the basis of magnetite functionalized with gold and doxorubicine // *Nanotechnologies in Russia.* 2017. V. 12. No. 3–4.

8. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Магнитный сорбент с мезопористой оболочкой для одновременного концентрирования экотоксикантов различной природы // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 1. С. 14 – 21.

9. Tyutyunnik O.A., Kiseleva M.S., Kubrakova I.V. Analytical solutions for the environmental control of sulfide ore deposit areas // *Experiment in Geosciences.* 2018 (in press).

Тезисы докладов

1. Киселева М.С., Никулин А.В., Кубракова И.В. Микроволновая подготовка образцов природных объектов: новые технические возможности / Тезисы докладов на Втором съезде аналитиков России. 23-27 сентября 2013 года. Москва. № 395. С. 349.

2. Киселева М.С. Новые подходы к созданию и аналитическое применение наноразмерных сорбционных материалов с магнитными свойствами / Тезисы докладов на XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов." 18-21 октября 2016 г. ИМЕТ им. А.А. Байкова, Москва. С. 29 – 31.

3. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Новые магнитные сорбционные материалы со структурой "ядро - многослойная оболочка": синтез, свойства, возможности / Тезисы докладов на X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика -2016". 26 июня - 02 июля 2016 г. Углич. С. 75.

4. Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Полифункциональный магнитный сорбент с мезопористой оболочкой: получение и применение в анализе вод. / Тезисы докладов на Третьем съезде аналитиков России. 8-13 октября 2017 г. Москва. № 209. С. 184.

5. Киселева М.С., Кубракова И.В. Получение полифункционального сорбента на основе наноразмерного магнетита с мезопористой оболочкой и его аналитическое применение. / Тезисы докладов на Третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» Москва. 2017 г. С. 96 – 98.

6. Тютюнник О.А, Киселева М.С., Кубракова И.В. Аналитические решения для экологического контроля территорий разработки сульфидных месторождений. / Тезисы докладов на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ВЕСЭМПГ – 2018». Москва. 18-19 апреля 2018 г.