

1. Arzoumanian H., Blanc A., Hartig U., Metzger J. Homogeneous bimetallic catalysis. The selective autooxidation of cyclohexene // *Tetrahedron Lett.* — 1974. — № 12. — P. 1011—1014.
2. Sheidon R., Kochi J. // *Adv. Catal.* — 1976. — № 25. — P. 274—390.
3. Тавадян Л.А., Маслов С.А., Блюмберг Э.А. Катализ и ингибирование сопряженного окисления альдегидов и олефинов // *Нефтехимия.* — 1978. — Т. 18. — № 5. — С. 667—672.
4. Двойные и тройные системы, содержащие бор / Ю.Б. Кузьма, Н.Ф. Чабан: Справ. — М.: Металлургия, 1990. — 320 с.
5. Milas N.A., Surgenor D.M. Studies in organic peroxides. VIII. *t*-butyl and di-*t*-butyl peroxide // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1946. — Vol. 68. — № 2. — P. 205—208.

УДК 543:544.6:577. 112.083

І.М. Смоленський, Е.Ю. Хейнсоо*, Н.Є. Котюшко

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
кафедра екології,

*Інститут хімії АН Естонії, м.Таллінн

ЕКОХРОМАТОГРАФІЧНА ДІАГНОСТИКА ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН НА МАТРИЧНО-КВАТЕРНІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ СОРБЕНТАХ

© Смоленський І.М., Хейнсоо Е.Ю., Котюшко Н.Є., 2003

За допомогою полімераналогічних реакцій на матрично-кватернізованих сферононих адуктах одержані три типи макропористих полімерних сорбентів, які виявилися селективними при хроматографічній діагностиці різних шкідливих речовин з ефективністю розділення 1600—14000 ВЕТТ та чутливістю 0,2—1,5 ppm залежно від природи визначуваного компонента суміші, умов аналізу та типу сорбента.

Three types of macroporous polymer sorbents were obtained with the help of polymer-analogous reactions on the matrix quaternized spheron adducts. They turned out to be selective during the chromatographic diagnosis of harmful substances of different nature with the deviation efficiency of 1600—14000 ETDH. Their sensitivity constituted 0,2—1,5 ppm of depending on the analysis conditions, sorbent type, and the component being determined.

Постановка проблеми. Одним із сучасних напрямків розвитку полімерної науки на межі двох століть є дослідження в царині створення нових різнофункціональних полімерних матеріалів спрямованим фізико-хімічним модифікуванням поверхні високомолекулярних сполук на рівні селективних нанотехнологій [1, 2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. За розробленою технологією нами одержані нові три типи макропористих полімерних сорбентів (МПС) на основі спрямованої матричної іонізації N-оксиамінокватернізованих сферононих адуктів для газової (ГХ) і високоефективної іонообмінної (ВЕІХ) хроматографії [3, 4]. МПС виявилися досить перспективними при розділенні різних за природою екотест-систем з визначеним вмістом шкідливих речовин [5]. Це дозволить розширити існуючий “банк” екоаналітичних сорбентів з метою організації аеротехногенного контролю (АТК) забруднюючих шкідливих речовин

на підприємствах теплоенергетичного та нафтогазового комплексу в контексті екологічного моніторингу їх у довкіллі та техногенно-екологічної безпеки виробничих об'єктів [6, 7]. Найбільш перспективними з погляду АТК шкідливих речовин нами виявлені відповідно відсепаровані за фракціями полімерні частинки розміром 10—40 мкм, поверхня яких модифікована за рахунок конкретного балансу хімічно введених гідрофобно-гідрофільних груп; площі поверхні; дисперсності сферичних гранул і кінетично контрольованої буферної ємності в межах 25—600 мг-екв/рНхГсорб. Для матрично кватернізованих полімерних адуктів з широким інтервалом лінійності градієнта рН-середовища ($\Delta\text{pH} \geq 7,5$) за хлорид-аніоном з чутливістю 0,2—1,0 ppm на кондуктометричному детекторі та ефективності компонентного розділення в межах 1600—14000 BETT. МПС синтезовані за технологією спрямованої матричної модифікації за допомогою полімераналогічних реакцій: “м’якого” каталітичного епоксидування [8], цільового амінування та селективної кватернізації [3, 4] промисловими олігомерними продуктами відповідно до іонізованих адуктів стеріоспецифічного типу та певної структури [7]. Такі сорбенти мають макропористу гетерогенну структуру з визначеною величиною пор і площею поверхні гелю 40—200 м²/Гсорб. Певні зразки МПС були успішно апробовані для екохроматографічної діагностики різних за природою неорганічних і органічних речовин, у тому числі техногенно-небезпечних і реакційноздатних оксидів азоту та сірки, молекулярних галогенів і гідрогалогенів згідно з прогресивною для таких систем методикою “консервацією” газової проби методом умовної реакційної хроматографії [6, 7] чи поліамфолітних екобіосистем методом високоефективної аніонообмінної рідинної хроматографії [3, 9] залежно від вибраного методу, умов аналізу, типу сорбенту та відповідної структури ідентифікованого компонента суміші.

Мета роботи. Зокрема з метою можливого використання для діагностики аеротехногенного забруднення синтезовані сорбенти досліджені в тест-системах ізократичного елюювання на прикладі розчинів відповідних солей лужних металів (рис. 1, 2) в елюєнті 1,5—2,5 мМ Na₂CO₃ аніонних багатокомпонентних сумішей типу F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HPO₄⁻², SO₄⁻², PO₄⁻³ з інгредієнтною чутливістю до 0,2—1,5 ppm та ефективністю розділення 1600—14000 BETT ($R_f = 0,6—1,8$) при максимально допустимому тиску в колонці 20 МПа, для відповідно сепарованого розміру фракцій 10, 15, та 25—40 мкм, обмінної ємності за хлорид-аніоном 0,05—0,15 мМ/Гсорб. N-Амінокватернізовані метилйодидом [3] та N-оксикватернізовані гуанідиній хлоридом [4] аміносферононі адукти під назвою АНІЄКС-N та ОКА-1, на поверхні полімерної матриці яких типу КАС і КГАС розміщені селективно введені різні за природою функціональні (-NH₂, =NH, =N-) аміногрупи, беруть активну участь в реакції іонного обміну при ВЕІХ досліджуваних аніонних тест-систем. Як показали фізико-хімічні випробування синтезовані сорбенти можна використовувати як в одноколонковому, так і в двоколонковому режимах іонорідинної елюції, хімічна стійкість яких не порушується навіть в одноколонковому режимі сильних кислот та основ. За методикою рекомендується використовувати хроматографічні колонки завдовжки 50—250 мм та діаметром 3—6 мм при робочому тиску на вході колонки переважно в межах 1—9 МПа. Залежно від типу сорбенту заповнення хроматографічних колонок необхідно проводити суспензійним методом при тиску 8—25 МПа, причому слід відмітити, що ефективність розділення аніонних сумішей суттєво залежить від методики та способу пакування тестованої колонки. Термін хроматографічного аналізу 5—8 компонентних різноосновних аніонних систем не перевищує 20—25 хвилин при швидкості елюції 1,5—1,8 мл/хв та достатній ефективності розділення тестованих аніонів (рис. 1, 2). Дослідно-лабораторні випробування спрямовано модифікованих аніонообмінників

проведені у відповідних підрозділах естонських фірм ВАГОС, ЕКОС (м. Таллінн), на дослідному виробництві ІХ АН Естонії та в лабораторії НДІНГТ ІФНТУНГ (м. Івано-Франківськ). Хроматографічні дослідження на синтезованих сорбентах проводили у відповідно запакованих колонках на газорідних хроматографах марки “Цвет-100”, мод. 160 та “Цвет-500”, мод. 560 з детектором за теплопровідністю або полум’яно-іонізаційним детектором виробництва ОКБА (м. Дзержинськ, Росія), на іонному хроматографі ІVK-21 з кондуктометричним детектором виробництва ОКБА ІХ АН Естонії (м. Таллінн) в одноколонковому та двоколонкових режимах елюції при ізократичному ($dT/dr = \text{const}$, $dC/dr = \text{const}$) чи градієнтному розділенні складних систем відповідно для ГХ-методу за температурними параметрами, а для ВЕІХ-методу за іонополярними властивостями розчинників. Кількісні та якісні характеристики МПС визначали у відповідних точках (Е- τ) кінетичної кривої реакції амінокватернізації за лінійністю залежностей (рН-V) рівноважного потенціометричного титрування полімерних зразків 0,1 н розчином НСІ та величиною буферної ємності синтезованого адукту (Е в мг-екв/рН.Гсорб.), а також випробуванням відібраних сорбентів N-оксикватернізованих аміносферонів у хроматографічних колонках при аналізі конкретних тест-систем відповідним методом. Розрахунок кількості (N, мг-екв/Гсорб.) прищеплених фрагментів сполуки модифікатора до хімічно модифікованої матриці проводили на основі даних зворотного потенціометричного титрування зразків МПС у сильноіонізованих розчинах хлориду натрію (при $I = 0,5\text{—}2,0$) [3, 4]. Сепараційне розділення синтезованих продуктів за фракціями (усереднена величина частинок в мкм 10, 15, 20, 30 та 25—40) для аналітичних цілей проведено на селективному ультрамікросепараторі фірми АЛЬПІНА (Австрія) в ІХ АН Естонії, де оптимальною для суспензійної паковки хроматографічних колонок під тиском 6—25 МПа згідно з метрологічним паспортом сорбенту та достатньо ефективною для ВЕІХ розділення виявилися дрібні перша (10 мкм) і друга (15 мкм) фракції N-метилаткватернізованого тепасферону типу АНІЄКС-N та п’ята фракція (25—40 мкм) N-оксикватернізованого гуанідиній хлоридом аміносферону ОКА-1 (рис. 1, 2).

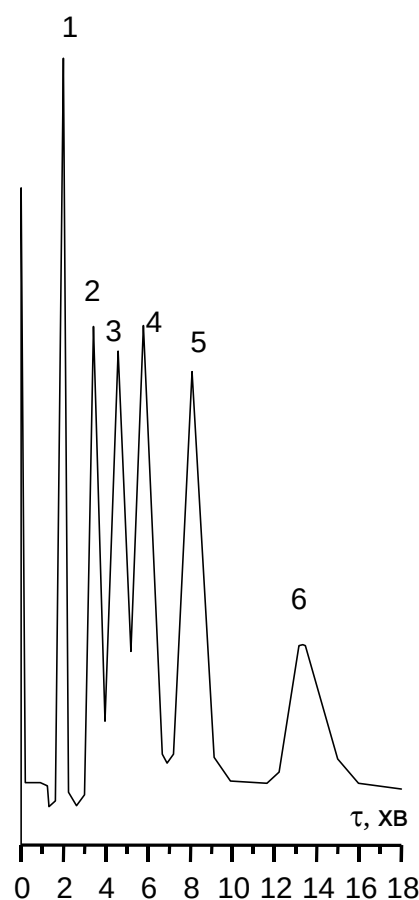


Рис. 1. Хроматографічне розділення суміші аніонів методом ВЕІХ на N-кватернізованому ТЕПАСОРБі типу АНІЄКС-N, розмір фракції аіоніту 10 мкм у розділюючій ($L \times D = 5,5 \times 0,4$ см) та стандартного сульфокатіоніту 25—40 мкм у подавляючій ($L \times D = 30 \times 0,4$ см) колонках при швидкості елюції 1,6 мл/хв елюенту (2,5 мМ Na_2CO_3) під тиском 3,0 МПа, де 1—1 мг/л (F^-), 2—2 мг/л (Cl^-), 3—4 мг/л (SO_4^{2-}), 4—5 мг/л (NO_2^-), 5—8 мг/л (Br^-), 6—10 мг/л (NO_3^-)

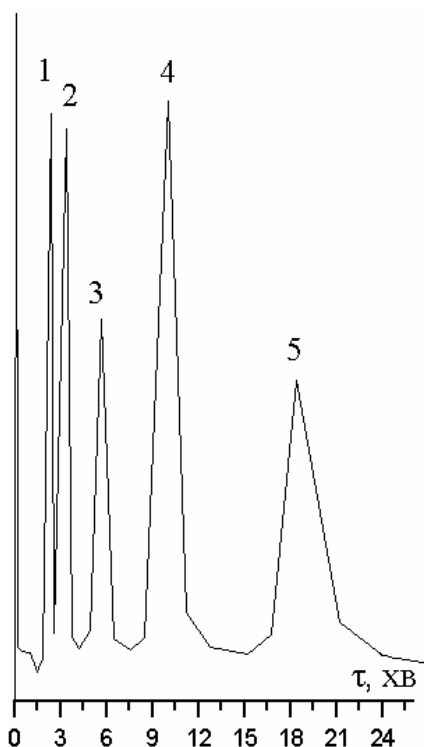


Рис. 2. Хроматографічне розділення суміші аніонів методом ВЕІХ на оксикватернізованому гуанідиній хлоридом аміносфероновому сорбенті типу ОКА-1, розмір фракції аіоніту 25—40 мкм у розділяючій ($L \times D = 15 \times 0.4$ см) та стандартного сульфокатіоніту 40—65 мкм у подавляючій ($L \times D = 25 \times 0.4$ см) колонках при швидкості елюції 1,5 мл/хв елюенту (1,5 мМ Na_2CO_3) під тиском 2,5—3,0 МПа, де 1 — 2 мг/л (F^-), 2 — 4 мг/л (Cl^-), 3 — 10 мг/л (NO_3^-), 4 — 70 мг/л (HPO_4^{2-}), 5 — 20 мг/л (SO_4^{2-})

Висновок. Одержані нові три типи МПС мають селективні поліфункціональні властивості поверхні і є ефективними при екохроматографічній діагностиці різних за природою шкідливих речовин, можуть бути успішно використані для організації імпактного екологічного моніторингу техногенно-небезпечних об'єктів [6, 7].

1. Липатов Ю.С. Полимерная наука на рубеже двух столетий // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2001. — № 1. — С.7—25. 2. Белякова Л.Д. Регулирование адсорбционных и хроматографических свойств полимерных адсорбентов изменением их пористой структуры // *Успехи химии*. — 1991. — Т. 60. — № 2. — С. 374—397. 3. Смоленський І., Котюшко Н. Синтез кватернізованого аміносферону-сорбенту для контролю екобіологічних субстанцій // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хімічна*. — 2001. — Вип. 40. — С. 206—212. 4. Смоленський І.М., Котюшко Н.Є. Амінокватернізація гуанідиній хлоридом хімічно активованих макропористих оксиетилметакрилатних гелей (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2002. — Т. 3. — № 1. — С. 7—24. 5. Смоленський І., Котюшко Н., Зоріна Г. Розробка макропористих сорбентів для АТК шкідливих речовин // *Тези доп. наук.-техн. конф. проф.-викл.складу ІФНТУНГ*. — Івано-Франківськ: Факел. — 2002. — С. 170—171. 6. Смоленський І.М., Котюшко Н.Є., Зоріна Г.П. Аеротехногенний хроматографічний контроль водно-аміновуглеводневих систем на модифікованих макропористих сорбентах // *Зб. Вплив руйнівних повеней та зсувних процесів на функціонування інженерних мереж*. — 2002. — С. 95—97. 7. Смоленський І.М., Котюшко Н.Є., Зоріна Г.П., Хейнсоо Е.Ю. Селективні полімерні сорбенти для контролю забруднення аеротехногенних систем // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2002. — № 6. — С. 169—179. 8. Смоленський І.М., Котюшко Н.Є. Синтез 1,2-епоксипропілпохідних оксиетилметакрилатного геля каталітичним епоксидуванням макропористих сферонів // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2001. — Т. 2. — № 3. — С. 413—420. 9. Смоленський І.М., Котюшко Н.Є. Розділення білкових сумішей на модифікованих буферуючих аніонообмінниках // *Сб. трудов по техн. химии*. — К.: УХО ИБОНХ НАНУ. — 1997. — Т. 2. — С. 456.