

УДК 543;543.38;543.054;537.622

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2019 г. А. С. Губин¹, *, П. Т. Суханов¹, Н. Ю. Санникова¹,
Е. Д. Проскуракова¹, Ю. С. Фролова¹

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036 Россия, Воронеж, просп. Революции, 19

*E-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2018 г.

После доработки 03.04.2018 г.

Принята к публикации 05.12.2018 г.

Разработан способ модификации частиц Fe_3O_4 полимером на основе N-винилпирролидона с молекулярными отпечатками 4-нитрофенола. Обоснованы условия синтеза сорбента: соотношения сшивающего агента и функционального мономера, а также темплата и функционального мономера. Размер частиц сорбента составил около 100 нм. Предложена установка для концентрирования 4-нитрофенола из водных растворов в динамических условиях. Достигнуто 96%-ное извлечение при 100-кратном концентрировании. Изучена селективность полученного полимера. Импринтинг-фактор по отношению к 4-нитрофенолу составил 3.8.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, сорбент, N-винилпирролидон, молекулярно импринтированный полимер, извлечение, концентрирование, 4-нитрофенол.

DOI: 10.1134/S0044450219070144

Фенолы – широко распространенные экотоксиканты. Наиболее широко применяют фенол, нитрофенолы и алкилфенолы. Фенолы характеризуются высокой токсичностью, что обуславливает низкие допустимые уровни их содержания в природных объектах [1]. Для определения фенолов требуется стадия предварительного концентрирования. Один из современных подходов к концентрированию – применение сорбентов на основе магнитных наночастиц, что обеспечивает быстрый перенос вещества на сорбент, незначительные затраты времени на отделение раствора от сорбента и малый размер частиц.

Среди нитрофенолов наибольшее значение имеют 2-нитрофенол (**2-НФ**), 4-нитрофенол (**4-НФ**) и 2,4-динитрофенол (**2,4-ДНФ**). Они занесены в перечни Агентства по охране окружающей среды США [2]. Для концентрирования и извлечения нитрофенолов применяют различные подходы, включая жидкостно–жидкостную экстракцию и различные варианты твердофазной микроэкстракции. В работе [3] предложен способ мицеллярной экстракции 4-НФ. В качестве экстрагента применяли кремнийорганическое ПАВ DC193C. При pH 7 в присутствии 1.5 M Na_2SO_4 степень извлечения 4-НФ составила 68%. Для концентрирования 4-НФ применяли также ион-парную экстракцию [4] при pH 10 с эмульгатором цетил-

метиламмоний бромидом. В качестве экстрагента использовали октанол-1. После экстракции эмульсию разделяли на центрифуге при 5000 об/мин.

В последние годы для концентрирования все чаще применяют различные варианты твердофазной микроэкстракции, в частности, используют при сорбции молекулярно импринтированные полимеры (МИП) или магнитные наночастицы, покрытые МИП. В работе [5] предложен способ амперометрического определения 4-НФ с предварительным концентрированием на картридже, заполненном 100 мг МИП на основе 4-винилпирридина. Коэффициент концентрирования 4-НФ составил 97.7. Для сорбции 4-НФ, 2-НФ и 2,4-ДНФ эффективны магнитные наночастицы, покрытые полипирролом [6]. Фенолы извлекали из сточных, речных и дождевых вод со степенями извлечения нитрофенолов 84–99%.

Для получения МИП часто используют метакриловую кислоту или ее производные в качестве функционального мономера и дивинилбензол или этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) в качестве сшивающего агента. Полимеры на основе N-виниламидов (N-винилпирролидон, N-винилкапролактан) являются эффективными сорбентами фенольных соединений. Использование в качестве функционального мономера 4-винилпирролидона позволило получить МИП с отпе-

чатками 4-НФ [7]. Величина импринт-фактора (IF) составила 1.2. При синтезе МИП на основе акриламида величина IF составила 3.3. В работе [8] молекулярно импринтированные полимеры с опечатками 4-НФ получали радикальной сополимеризацией функциональных мономеров и ЭГДМА в абсолютизированном метаноле в течение 16 ч при 70°C. Достигнуто 85%-ное извлечение 4-НФ при IF, равном 2.0.

Основная цель настоящей работы состояла в изучении возможности синтеза МИП на основе N-винилпирролидона (НВП) с опечатками 4-НФ методом суспензионной полимеризации и оценке основных сорбционных характеристик полученного полимера и его селективности по отношению к 4-НФ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы, реактивы и материалы. Хлорид железа(III) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich/Merck); сульфат железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; раствор аммиака (25 мас. %), толуол, пропанол-1, 2-НФ, 4-НФ, дибутиламин, метанол, додецилсульфонат натрия (Вектон, Россия) ч. д. а. Петролейный эфир ч. (Вектон, Россия), кислота олеиновая квалификации “для газовой хроматографии” (Sigma-Aldrich/Merck). Этиленгликольдиметакрилат (Вектон, Россия) содержал 98% основного вещества. N-винилпирролидон (Acros, США), метакрилоксипропилтриметоксисилан (МОТС) (ПФ “Техносиланы”, Россия), 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) (ООО “Кемикал Лайн”, Россия) содержали по 99% основного вещества.

Частицы Fe_3O_4 и полимера синтезировали в трехгорлой колбе с верхнеприводной мешалкой ES8300 (Экохим, Россия), температуру поддерживали с помощью термостатирующего блока RE 415 GLCK 1911 (LAUDA, Германия). Обработку ультразвуком при синтезе полимера осуществляли в ультразвуковой ванне Branson B1510-DTH (Branson Ultrasonics, Швейцария). Для исследования полимера применяли ИК-Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Люмэкс, Россия). Удельную площадь поверхности по методу БЭТ устанавливали на анализаторе TRISTAR II 3020 (Micromeritics, США) в центре коллективного пользования (ЦКП) Белгородского государственного университета. Размер частиц сорбента определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6510LV (Jeol, Япония) в технопарке ЦКП Воронежского государственного университета. При динамическом концентрировании применяли перистальтический насос LOIP LS – 301 (АО “ЛОИП”, Россия). Для перемешивания при динамической сорбции применяли некоммерческую микромешалку собственной конструкции. Для спектрометрических измерений

использовали спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Япония). 2-, 4-Нитрофенолы определяли фотометрически по реакции с аммиаком [9]. Магнитные наночастицы извлекали неодимовым магнитом класса УН (рабочий диапазон температур до 180°C).

Методика эксперимента. *Синтез наночастиц магнетита (Fe_3O_4).* В трехгорлую колбу помещали 300 мл бидистиллированной воды, растворяли в ней 20.0 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 9.6 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полученный раствор перемешивали при 3000 об./мин при 80°C, постепенно прибавляли 25 мл раствора NH_3 и 2.5 г олеиновой кислоты. Продолжали перемешивать в течение 1.5 ч. Полученные частицы извлекали магнитом, промывали, высушивали под вакуумом, промывали толуолом и хранили в нем.

Модификация поверхности магнетита метакрилоксипропилтриметоксисиланом [10]. К 50 мл дисперсии частиц Fe_3O_4 в толуоле добавляли 5 мл МОТС и несколько капель дибутиламина, после чего перемешивали мешалкой в течение 48 ч при 1000 об./мин при 70°C. Частицы Fe_3O_4 , модифицированные МОТС ($\text{Fe}_3\text{O}_4@МОТС$), выделяли из толуола петролейным эфиром и сушили под вакуумом.

Модификация поверхности частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@МОТС$ полимером методом суспензионной полимеризации. N-Винилпирролидон приливали к 50 мл пропанола-1 и перемешивали в течение 3 ч. Затем добавляли 10 мл толуола, сшивающий агент (ЭГДМА) и выдерживали 10 мин в ультразвуковой ванне. Далее к смеси приливали суспензию, содержащую 3 г магнитных частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@МОТС$ в толуоле, и 500 мл 0.015 М раствора додецилсульфоната натрия. Смесь переливали в колбу, добавляли инициатор полимеризации АИБН и перемешивали 30 ч при 700 об./мин и 60°C. После синтеза промывали полученные частицы, модифицированные поливинилпирролидоном, ($\text{Fe}_3\text{O}_4@МОТС@ПВП$) смесью метанол–вода (3 : 1, по объему). Количество добавляемых НВП, ЭГДМА и АИБН приведены в табл. 1. Получали серию полимеров сравнения (ПС) с соотношениями НВП : ЭГДМА : 1 : 5 (ПС-1–ПС-3), 1 : 15 (ПС-4–ПС-6) и 1 : 30 (ПС-7–ПС-9).

Молекулярно импринтированные полимеры синтезировали при соотношении НВП, ЭГДМА и АИБН как в ПС-5, который характеризовался наилучшими сорбционными характеристиками среди полимеров сравнения. Для получения полимеров с молекулярными опечатками смесь 4-НФ и НВП приливали к 50 мл пропанола-1 и перемешивали в течение 3 ч. Далее синтез проводили, как изложено выше. Соотношения темплата (4-НФ) и функционального мономера (НВП) приведены в табл. 1. Получали полимеры с молекулярными опечатками ИП-1–ИП-4.

Таблица 1. Сорбция 2-нитрофенола и 4-нитрофенола на полимерах сравнения и молекулярно импринтированных полимерах ($n = 3$, $P = 0.95$, масса сорбента 0.05 г)

Полимер	S , м ² /г	Количество ЭГДМА*, ммоль	Масса АИБН, мг	Степень извлечения R , %		Коэффициент распределения, мл/г	
				2-НФ	4-НФ	2-НФ, D	4-НФ, $D \times 10^{-2}$
ПС-1	17	25	20	18 ± 2	43 ± 3	43 ± 5	1.5 ± 0.2
ПС-2	28	25	50	18 ± 2	50 ± 2	43 ± 4	2.0 ± 0.2
ПС-3	51	25	100	21 ± 2	49 ± 2	53 ± 6	1.9 ± 0.2
ПС-4	46	75	20	25 ± 2	61 ± 3	67 ± 5	3.1 ± 0.3
ПС-5	51	75	50	25 ± 2	68 ± 2	67 ± 5	4.2 ± 0.4
ПС-6	39	75	100	25 ± 2	67 ± 2	67 ± 6	4.0 ± 0.4
ПС-7	35	150	20	21 ± 2	51 ± 2	53 ± 6	2.2 ± 0.2
ПС-8	29	150	50	18 ± 2	53 ± 3	43 ± 5	2.3 ± 0.3
ПС-9	31	150	100	18 ± 2	51 ± 2	43 ± 5	2.2 ± 0.3
ИП-1**	107	75	50	21 ± 2	84 ± 1	53 ± 6	10.5 ± 0.7
ИП-2**	119	75	50	21 ± 2	89 ± 1	53 ± 6	16 ± 2
ИП-3**	117	75	50	20 ± 2	85 ± 1	50 ± 5	11.3 ± 0.8
ИП-4**	96	75	50	20 ± 2	78 ± 2	50 ± 6	7.1 ± 0.8

* Количество НВП составляло 5 ммоль при выполнении всех синтезов.

** Количество 4-НФ при получении молекулярно импринтированных полимеров ИП-1, ИП-2, ИП-3 и ИП-4 составляло 1, 2, 3 и 5 ммоль соответственно.

Сорбция в статических условиях. 10 мл растворов фенолов с концентрациями 0.001, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 мг/мл помещали в химические стаканы, добавляли 0.05 г сорбента (ПС-5 или ИП-2). Перемешивали в течение 50 мин магнитной мешалкой. После сорбции магнитом извлекали сорбент и определяли концентрацию фенола в растворе после сорбции ($\lambda_{\text{max}} = 405$ нм). Строили зависимости величины адсорбции (a , ммоль/г) от равновесной концентрации нитрофенолов в растворе после сорбции (c_p , мг/мл). Одновременно рассчитывали характеристики сорбции: степень извлечения (R , %), коэффициент распределения (D), коэффициент концентрирования (K) и импринтинг-фактор (IF) [8], а также коэффициент селективности (k) [10]. Для десорбции НФ использовали 1 мл раствора NaOH (рН 10).

Построение кинетических кривых сорбции. Строили зависимости степени извлечения (R , %) от времени. Готовили растворы фенолов с концентрацией 10 мкг/мл, добавляли 0.1 г сорбента ПС-5 или ИП-2, перемешивали, пробы отбирали через 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мин.

Приготовление концентрирующего патрона для сорбции в динамических условиях. Концентрирующий патрон получали из полиэтилена средней плотности путем формования. Все элементы сваривали горячим воздухом, сварные полимерные швы герметизировали полиэтиленовой пленкой

и снова обрабатывали горячим воздухом. Получался полупрозрачный концентрирующий патрон круглого сечения дисковой формы объемом 10 см³ со съемной верхней крышкой (рис. 1). Вырезали отверстие под вал микрошпалки и прикрепляли входной и выходной патрубки. Внутри патрона помещали неодимовый кольцевой магнит в форме диска (7) через съемную крышку (6, выделена жирным контуром). Магнит предварительно герметизировали, покрывая всю поверхность контакта термоусадочной полиэтиленовой пленкой (8), и соединяли с валом микрошпалки. Возможен вариант распечатки концентрирующего патрона с применением 3D-принтера методом термической наплавки полиэтилена высокой плотности.

Для проведения сорбции суспензию магнитного сорбента в воде помещали в стакан (1), отбирали шприцем (2) и через входной (4) и выходной (5) патрубки помещали в концентрирующий патрон. Медленным вращением мешалки (10) равномерно распределяли сорбент по магнитному диску (7) с образованием тонкого однородного слоя (9) по всей поверхности магнита на пленке (8).

Сорбция в динамических условиях. В концентрирующий патрон помещали 0.1 г сорбента ПС-5 или ИП-2 и пропускали раствор, содержащий 1 мкг/мл фенола, включали магнитный диск с частотой вращения 20 об./мин. Пропускали через концентрирующий патрон анализируемый рас-

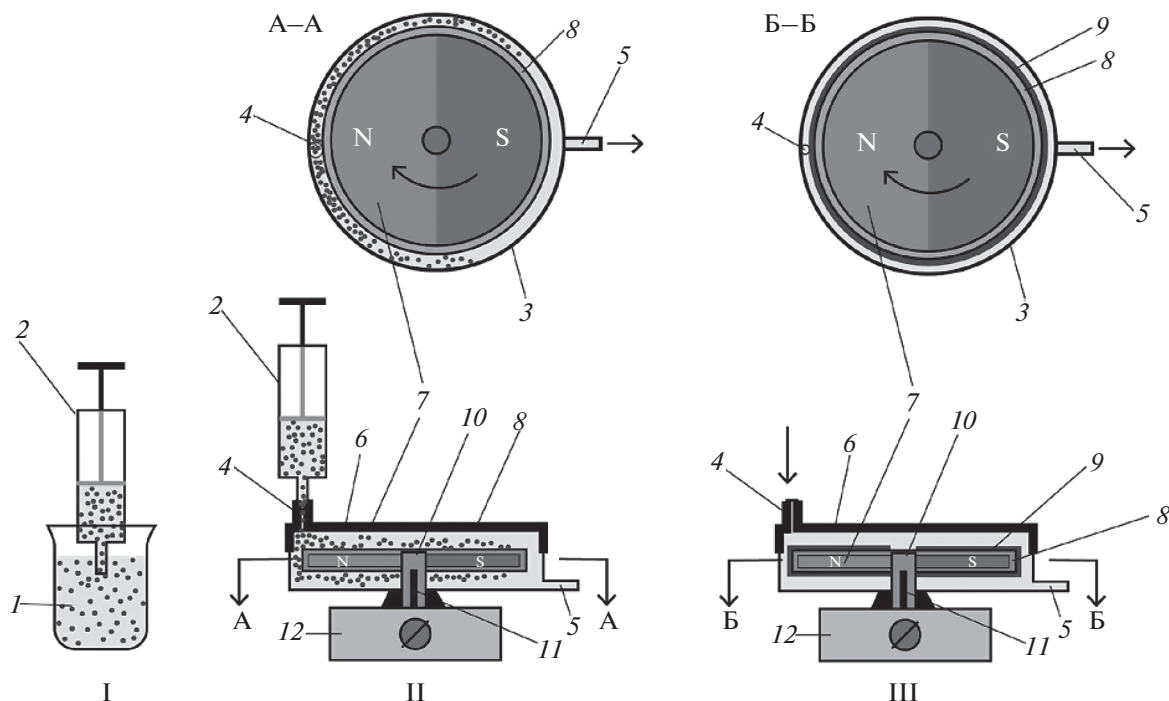


Рис. 1. Концентрирующий патрон для сорбции в динамических условиях: I – приготовление и отбор суспензии магнитного сорбента; II – заполнение сорбентом концентрирующего патрона; III – формирование слоя сорбента на магнитном диске. 1 – суспензия магнитного сорбента в химическом стакане, 2 – шприц для отбора суспензии сорбента, 3 – концентрирующий патрон, 4 – входной патрубок, 5 – выходной патрубок, 6 – съемная крышка, 7 – неодимовый магнит в форме диска, 8 – полиэтиленовая оболочка, 9 – слой магнитного сорбента, 10 – мешалка, 11 – вал мешалки, 12 – корпус мешалки. На разрезах А–А и Б–Б показана проекция входного патрубка (4).

твор со скоростями 0,5, 1,0 и 2,0 мл/мин. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и строили выходные кривые сорбции [8]. Устанавливали объем до проскока ($V_{10\%}$) и коэффициент концентрирования (K). Строили зависимости отношения равновесной концентрации (c) к исходной (c_0) от объема пропускаемого раствора ($V_{пр}$).

Для концентрирования и определения 4-НФ через патрон пропускали 100 мл раствора с концентрацией 4-НФ 1 и 100 мкг/мл со скоростью 0,5 мл/мин. После этого концентрирующий патрон заполняли 10 мл смеси этанол–раствор NaOH с pH 10 (1 : 10, по объему). Концентрирующий патрон промывали десорбирующим раствором и определяли в нем 4-НФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении ИК-Фурье спектров Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@MOTC$, ПС-5 и ИП-2 по максимумам поглощения идентифицировали следующие функциональные группы (рис. 2): 578 см^{-1} – колебания связи Fe–O, проявляются во всех спектрах; 847 см^{-1} – пик, соответствующий связи Si–C;

группа пиков $1075\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ характерна для Si–O; 1272 см^{-1} – максимум поглощения связи C–N; группа пиков $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ – колебания амидной C–O группы; группа пиков $1708\text{--}1725\text{ см}^{-1}$ – колебания карбонильных групп; колебания при $2850\text{--}2925\text{ см}^{-1}$ характеризуют наличие CH_2 - и CH_3 -групп [10, 11]. По результатам растровой электронной микроскопии размер частиц сорбента составляет $65\text{--}145\text{ нм}$, отдельных частиц до 200 нм , средний размер около 100 нм (рис. 3). Наиболее мелкие частицы образуют агломераты. Удельные площади поверхности (S , m^2/g) синтезированных сорбентов приведены в табл. 1.

Максимальные степени извлечения 4-НФ достигаются в случае полимера ПС-5 при соотношении НВП–ЭГДМА 1 : 15 и добавлении 50 мг АИБН (табл. 1). При синтезе МИП в присутствии 4-НФ оптимальное соотношение темплата и функционального мономера достигается на полимере ИП-2, при этом степень извлечения 4-НФ максимальна (табл. 1). Для оценки селективности извлечения рассчитывали коэффициент селективности (k) как отношение коэффициентов распределения 4-НФ и 2-НФ ($k_{4-НФ/2-НФ}$) на имприн-

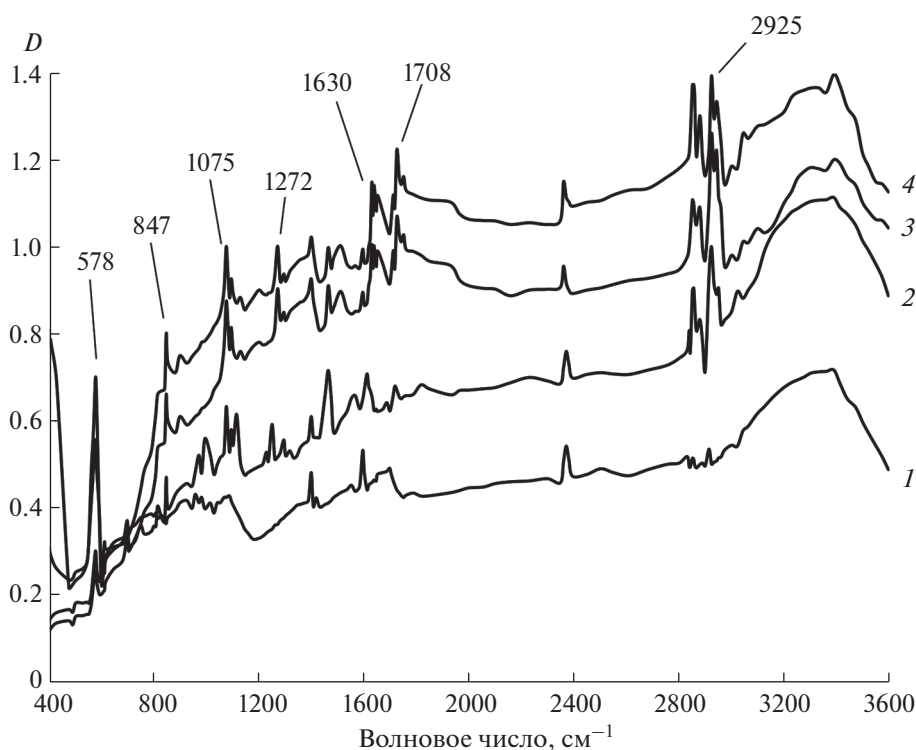


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры Fe_3O_4 (1), Fe_3O_4 @MOTC (2), полимера сравнения ПС-2 (3) и молекулярно импринтированного полимера ИП-5 (4).

тированном и неимпринтированном полимерах (табл. 2). Коэффициенты селективности для МИП больше, чем для полимера сравнения в среднем в 2.5–5 раз, величина импринтинг-фактора составляет 1.7–3.8.

Для практически полного извлечения (95% и более) требуется масса сорбента ИП-2 около 0.1 г. В таких условиях при достижении равновесия извлекается 96% 4-НФ и не более 35% 2-НФ (рис. 4). При этом коэффициент концентрирования для 4-НФ составляет 100. Кинетика сорбции 4-НФ и 2-НФ на ИП-2 (масса 0.1 г) существенно различается. При интенсивном перешивании в статическом режиме уже через 5 мин извлекается около 82% 4-НФ и 17% 2-НФ (рис. 4). При сорбции на полимере сравнения степени извлечения 2-НФ и 4-НФ отличаются в меньшей степени. При сорбции на ИП-2 и ПС-5 степень извлечения 2-НФ значительно ниже, чем 4-НФ, что объясняется наличием внутримолекулярной водородной связи.

Изотермы сорбции 4-НФ на полимере с молекулярными отпечатками ИП-2 и полимере сравнения ПС-5 существенно различаются (рис. 5). Установлено, что значение предельной сорбции 4-НФ (163 мг/г) значительно больше, чем для 2-НФ (78 мг/г). Примерно такие же значения предельной сорбции (155 мг/г) достигаются при использовании в качестве функционального мо-

номера полииминоэтлена и сшивающего агента диэпоксикала [12]. Величина предельной сорбции 4-НФ меньше (57.8 и 129.1 мг/г) в случае применения в качестве сшивающего агента ЭГДМА, а в качестве функционального мономера – метакриловой кислоты [13] или 3-аминопропилтриэтоксисилана [14] соответственно. В случае полимера на основе метакриловой кислоты и глутарового альдегида в качестве сшивающего агента (модификатор β -циклодекстрин) получены более высокие значения предельной сорбции (254 мг/г) [15].

Таблица 2. Показатели селективности сорбции 4-нитрофенола

Полимер	$k_{4\text{-НФ}/2\text{-НФ}}^*$	IF**
ПС-5	6.3	—
ИП-1	19.8	2.5
ИП-2	30.5	3.8
ИП-3	22.6	2.6
ИП-4	14.3	1.7

* Рассчитывали как отношение коэффициентов распределения 4-нитрофенола и 2-нитрофенола.

** Рассчитывали как отношение коэффициентов распределения молекулярно импринтированных полимеров ИП-1–ИП-4 и полимера сравнения ПС-5.

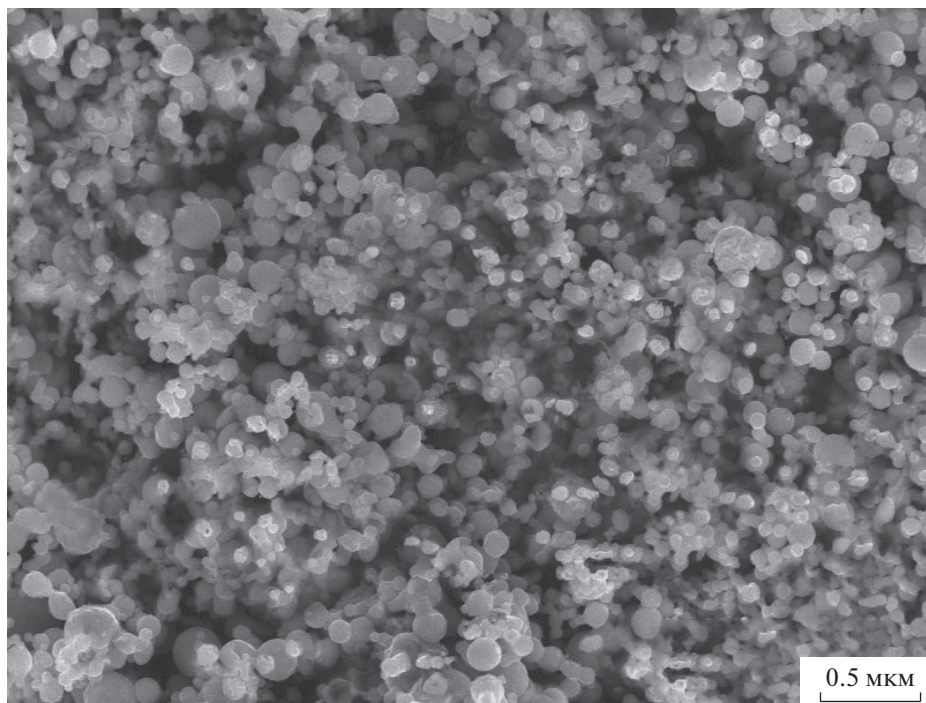


Рис. 3. Электронная микрофотография частиц молекулярно импринтированного полимера ИП-2.

Разница в сорбции 4-НФ на МИП и полимере сравнения объясняется наличием центров специфического связывания 4-НФ. В области малых концентраций изотермы сорбции 4-НФ на ИП-2 и ПС-5 практически не отличаются. Это обусловлено тем, что специфические центры связывания 4-НФ включены в полимерную матрицу, а физическая сорбция происходит в первую очередь на неспецифических центрах. С увеличением концентрации 4-НФ начинается связывание на специфических центрах [10, 16]. Десорбция 4-НФ с

ИП-2 занимает больше времени, чем 2-НФ (табл. 3). Десорбция 2-НФ и 4-НФ на ПС-2 протекает с одинаковой скоростью.

Для оценки характеристик сорбента в динамическом режиме строили выходные кривые сорбции (рис. 6). Оптимальная скорость пропускания составляет 0.5 мл/мин. При увеличении скорости пропускания происходит уменьшение диффузии, что ведет к уменьшению объема до проскока и коэффициента концентрирования (табл. 4). Дальнейшее уменьшение скорости пропускания до

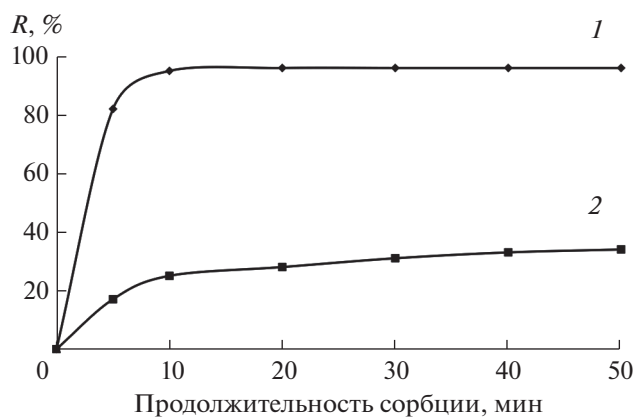


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции 4-нитрофенола (1) и 2-нитрофенола (2) на импринтированном полимере ИП-2.

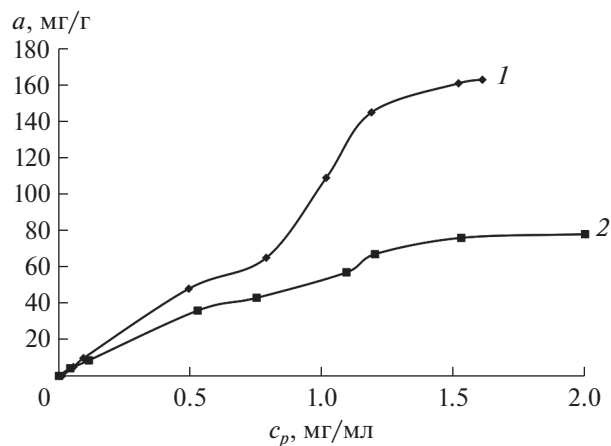


Рис. 5. Изотермы сорбции 4-нитрофенола на полимерах ИП-2 (1) и ПС-5 (2).

Таблица 3. Десорбция фенолов с молекулярно импринтированного полимера ИП-2 и полимера сравнения ПС-5 (десорбент – 1 мл 1×10^{-4} М раствора NaOH)

Фенол	Сорбент	Степень десорбции (%) за промежуток времени			
		2 мин	5 мин	10 мин	20 мин
4-НФ	ИП-2	47	78	90	99
2-НФ	ИП-2	78	95	99	—
4-НФ	ПС-5	81	99	99	—
2-НФ	ПС-5	82	99	99	—

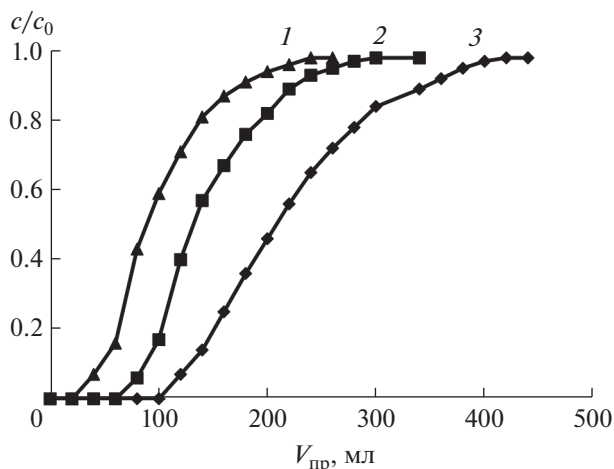
Таблица 4. Сорбция 4-нитрофенола в динамических условиях

Объемная скорость, мл/мин	Объем до проскока, $V_{10\%}$, мл	Коэффициент концентрирования в динамических условиях, K^*
0.5	116	100
1.0	89	85
1.5	51	47

* Коэффициент приведен с учетом объема раствора NaOH при десорбции (10 мл).

0.25–0.3 мл/мин нецелесообразно, поскольку существенно увеличивается продолжительность анализа.

Применимость методов статического и динамического концентрирования оценивали способом введено–найдено (табл. 5). Для сорбции в статических условиях готовили 10 мл растворов с концентрациями 4-НФ 1.0 и 10.0 мкг/мл (содержащих 10 и 100 мкг 4-НФ). При динамической сорбции 100 мл раствора 4-НФ с концентрацией 1.0 мкг/мл пропускали со скоростью 0.5 мл/мин

**Рис. 6.** Выходные кривые сорбции 4-нитрофенола при различных скоростях пропускания, мл/мин: 1 – 2.0, 2 – 1.0, 3 – 0.5.**Таблица 5.** Результаты (мкг) определения 4-нитрофенола после концентрирования в статических и динамических условиях на полимере ИП-2 ($n = 3$, $P = 0.95$)

Введено	Найдено	$s_r \times 10^2$	δ , %
Статические условия			
10.0	9.8 ± 0.7	6.7	7.1
100	99 ± 5	4.0	5.0
Динамические условия			
100	98 ± 5	4.1	6.1

через концентрирующий патрон. Десорбцию проводили 10 мл раствора NaOH с pH 10. Погрешность определения в статических условиях не превышала 7.1%, в динамических условиях – 6.1%. Предел обнаружения составил 4.7 мкг/л.

* * *

Таким образом, изучена возможность модификации поверхности Fe_3O_4 молекулярно импринтированным полимером на основе НВП (функциональный мономер) и ЭГДМА (сшивающий агент), темплат – 4-НФ. Величина импринтинг-фактора при применении полученного полимера составляет 3.8. Установлено, что МИП позволяет достичь 96%-ного извлечения 4-НФ при 100-кратном концентрировании. Для больших объемов анализируемых растворов (объем до 100 мл) предложен способ динамического концентрирования. Коэффициент концентрирования в динамических условиях колеблется в интервале от 47 до 100 и зависит от скорости пропускания раствора через концентрирующий патрон. Погрешность фотометрического определения при сорбции в статических условиях не превышает 7.1%, в динамических условиях – 6.1%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michałowicz J., Duda W. Phenols – sources and toxicity // Polish J. Environ. Stud. 2007. V. 16. № 3. P. 347.
2. United States Environmental Protection Agency (US EPA), Method 8041A: Phenols by gas chromatography,

- US Environmental Protection Agency, 2000. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8041a.pdf>. (дата обращения: март 2018).
3. Zain N.N.M., Abu Bakar N.K., Mohamad S., Saleh N.Md. Optimization of a greener method for removal phenol species by cloud point extraction and spectrophotometry // *Spectrochim. Acta A*. 2014. V. 118. P. 1121.
 4. Moradi M., Yamini Y., Kakehnam J., Esrafil A., Ghambarian M. A new strategy to simultaneous microextraction of acidic and basic compounds // *J. Chromatogr. A*. 2011. V. 1218. P. 3945.
 5. Gholivand M.B., Khodadadian M., Bahrami G. Molecularly imprinted polymer preconcentration and flow injection amperometric determination of 4-nitrophenol in water // *Anal. Lett.* 2015. V. 48. № 18. P. 2856.
 6. Tahmasebi E., Yamini Y., Seidi S., Rezazadeh M. Extraction of three nitrophenols using polypyrrole-coated magnetic nanoparticles based on anion exchange process // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1314. P. 15.
 7. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 1. С. 18. (Dmitrienko S.G., Irkha V.V., Duisebaeva T.B., Mikhailik Yu.V., Zolotov Yu.A. Synthesis and study of the sorption properties of 4-hydroxybenzoic acid-imprinted polymers // *J. Analyt. Chem.* 2006. V. 61. № 1. P. 14.)
 8. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Ермак С.С., Коренман Я.И., Шаталов Г.В. Новые полимеры на основе N-виниламидов для концентрирования нитрофенолов из водных сред // *Журн. аналит. химии*. 2012. Т. 67. № 9. С. 855. (Churilina E.V., Sukhanov P.T., Ermak S.S., Korenman Ya.I., Shatalov G.V. New N-vinylamide based polymers for the preconcentration of nitrophenols from aqueous media // *J. Analyt. Chem.* 2012. V. 67. № 9. P. 767.)
 9. Кушнир А.А., Суханов П.Т., Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. Динамическая сорбция нитрофенолов из водных растворов полимерами на основе N-винилпирролидона // *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. № 5. С. 589. (Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Churilina E.V., Shatalov G.V. Dynamic sorption of nitrophenols from aqueous solutions by polymers based on N-vinylpyrrolidone // *Russ. J. Appl. Chem.* V. 87. № 5. P. 579.)
 10. Ji Y., Yin J., Xu Z., Zhao C., Huang H., Zhang H., Wang C. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for rapid determination of bisphenol A in environmental water and milk samples // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. P. 1125.
 11. Mohammed A.H., Ibrahim N.A., Zainuddin N. Synthesis and monomer reactivity ratios of [3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate/N-vinyl pyrrolidone] copolymer // *Int. J. Chem. Sci.* 2016. V. 14. № 4. P. 2279.
 12. An F.Q., Gao B.J., Feng X.Q. Binding and recognition ability of molecularly imprinted polymer toward p-nitrophenol // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 125. № 4. P. 2549.
 13. Mehdinia A., Baradaran Kayyal T., Jabbari A., Ovais Aziz Zanjani M., Ziaei E. Magnetic molecularly imprinted nanoparticles based on grafting polymerization for selective detection of 4-nitrophenol in aqueous sample // *J. Chromatogr. A*. 2013. V. 1283. P. 82.
 14. Mehdinia A., Dadkhah S., Baradaran Kayyal T., Jabbari A. Design of a surface-immobilized 4-nitrophenol molecularly imprinted polymer via pre-grafting amino functional materials on magnetic nanoparticles // *J. Chromatogr. A*. 2014. V. 1364. P. 12.
 15. Wilson L.D., Pratt D.Y., Kozinski J.A. Preparation and sorption studies of β -cyclodextrin-chitosan-glutaraldehyde terpolymers // *J. Coll. Interface Sci.* 2013. V. 393. P. 271.
 16. Yang K., Liu Z., Mao M., Zhang X., Zhao C., Nishi N. Molecularly imprinted polyethersulfone microspheres for the binding and recognition of bisphenol A // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 546. № 1. P. 30.