

УДК 543.544

ПРИМЕНЕНИЕ ШИПУЧИХ ТАБЛЕТОК НА ОСНОВЕ МАГНИТНОГО УГЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИХЛОРФЕНОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ–МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В ПОЧВЕ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

© 2024 г. К. С. Сыпко^{a, b}, А. С. Губин^{a, *}, П. Т. Суханов^a, А. А. Кушнир^a

^aВоронежский государственный университет инженерных технологий,
просп. Революции, 19, Воронеж, 394036 Россия

^bСеверо-Кавказский федеральный университет,
ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

*E-mail: goubinne@mail.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 09.09.2023 г.

Принята к публикации 13.09.2023 г.

Предложен способ получения шипучих таблеток, состоящих из магнитного угля, винной кислоты, карбоната и гидрокарбоната натрия, и их применения для сорбции дихлорфеноксикарбонновых кислот (ДХФК) – 2,4-дихлорфеноксиуксусной, 2,4-дихлорфеноксипропионовой и 2,4-дихлорфеноксимасляной кислот и их метаболитов – 2,4-дихлорфенола и 4-хлорфенола. Таблетки погружали в анализируемый раствор с нейтральной реакцией среды. Для анализа почв проводили экстрагирование раствором щелочи с последующей нейтрализацией экстракта. После завершения выделения CO₂ сорбент извлекали неодимовым магнитом и десорбировали аналиты ацетоном. Ацетоновый экстракт упаривали в токе азота и концентрат анализировали методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. Способ апробировали на модельных системах – образцах речной воды и типичного чернозема, которые искусственно загрязняли ДХФК и хлорфенолами (ХФ). При анализе речных вод пределы определения ДХФК составили 0.7–0.9 мкг/л, ХФ – 40 нг/л. В почвах предел определения составляет 3–4 и 0.1 мкг/кг для ДХФК и ХФ соответственно.

Ключевые слова: магнитная шипучая таблетка, магнитный уголь, дихлорфеноксикарбонновые кислоты, хлорфенол, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, определение.

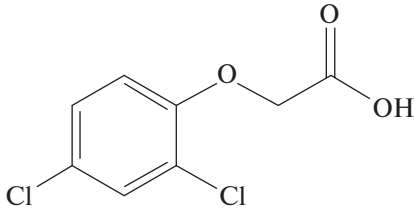
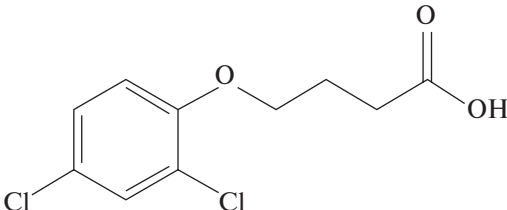
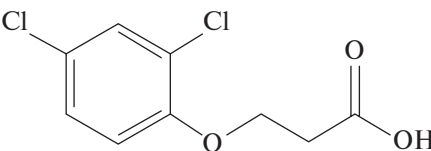
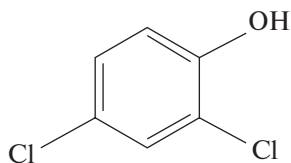
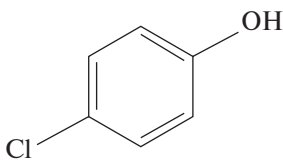
DOI: 10.31857/S0044450224070088, **EDN:** TNKYWY

Пестициды применяют во всем мире для защиты сельскохозяйственных культур от вредителей, болезней и сорняков [1]. За последние десятилетия их потребление в сельском хозяйстве увеличилось более чем в 1.5 раза при ежегодном расходе до 2 млн т [1, 2]. Для человека и окружающей среды они являются наиболее опасными токсикантами [3]. В зависимости от действия на биологические объекты их подразделяют на инсектициды, родентициды, гербициды и фунгициды [4].

2,4-Дихлорфеноксиуксусная (2,4-Д), 2,4-дихлорфеноксимасляная (2,4-ДМ) и 2,4-дихлор-

феноксипропионовая (2,4-ДП) кислоты – гербициды ауксинового типа на основе хлорфеноксиалканкарбоновой кислоты (табл. 1) для борьбы с однолетними и некоторыми многолетними двудольными сорными растениями [7]. Их применяют также в качестве консервантов для фруктов и овощей для увеличения сроков хранения [8]. Наиболее широкое применение как в России, так и за рубежом находит 2,4-Д, ее соли и сложные эфиры [9]. С поверхности почвы 2,4-Д проникает вглубь, загрязняя подземные и поверхностные воды. Кроме того, 2,4-Д попадает

Таблица 1. Константы кислотной диссоциации (pK_a)*, структурные формулы дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов, предельно допустимые концентрации в водных объектах рыбохозяйственного значения (ПДК₁) [5] и в воде водоемов (ПДК₂) [6]

Вещество	Формула	pK_a	ПДК ₁ , мг/л	ПДК ₂ , мг/л
2,4-Д		2.65	0.004	0.1
2,4-ДМ		4.95	—	0.002
2,4-ДП		3.10	—	0.02
2,4-ДХФ		7.89	0.0001	0.002
4-ХФ		9.45	—	0.01

*Приведены по данным <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

в окружающую среду в результате сброса сточных вод промышленных предприятий [10]. Даже на уровне микроколичеств дихлорфеноксикарбоновые кислоты (ДХФК) в организме могут вызвать эндокринные нарушения, повреждение почек, печени, дегенеративные изменения в центральной нервной системе, онкологические заболевания и относятся 2В группе потенциальных канцерогенов [11, 12].

Дихлорфеноксикарбоновые кислоты могут накапливаться в почве и иле с длительным периодом деградации в них [13]. В природной среде ДХФК разлагаются с образованием стабильных, токсичных метаболитов — хлорфенолов (ХФ): 2,4-дихлорфенола (2,4-ДХФ) или 4-хлорфенола

(4-ХФ) [14]. Содержание ДХФК и ХФ нормируется в России в водных объектах рыбохозяйственного назначения [5] и воде водоемов [6] (табл. 1).

Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция (ДЖЖМЭ) — современный метод микроэкстракционного концентрирования органических образцов, разработанный в 2006 г. и основанный на экстракции аналитов микроэмульсией экстрагента [15, 16]. Классический вариант ДЖЖМЭ включает диспергирование в растворителе и последующее извлечение. Присутствие диспергатора или дополнительного источника энергии может уменьшить степень извлечения аналита, снизить эффективность

экстракции, поэтому их применение ограничено в полевых условиях [17, 18].

Микроэкстракция на основе шипучих таблеток (ШТ) — способ предварительной пробоподготовки образцов, не требующий применения диспергирующего растворителя или дополнительного источника энергии (например, обработки ультразвуком, нагрева, перемешивания) [18]. Впервые этот способ описан в 2014 г. Лазарте-Арагонес с соавт. [19] и применен для извлечения гербицидов (прометон, тербуметон, секбуметон, прометрин и др.) из воды [19]. Диспергирование экстрагента основано на выделении CO_2 при кислотно-основной реакции при помещении ШТ в водный раствор. Для протекания реакции в таблетку включают источник CO_2 (агент) и кислоту. При растворении таблетки CO_2 поднимается со дна сосуда, при этом адсорбент/экстрагент быстро и эффективно диспергируется, массоперенос аналитов в акцепторную фазу ускоряется, и тем самым время, затрачиваемое на извлечение, сокращается [20, 21].

Способ применен для определения фармацевтических препаратов [17], фенольных ксеноэстрогенов [18, 22], эндогенных стероидов [23], полициклических ароматических углеводородов [20, 24, 25], синтетических пестицидов [26, 27], антипиренов [28], фталевой кислоты [29], катионов металлов [21, 30], бензоилмочевины [31] в образцах воды [17, 18, 25, 27, 28, 30, 31], растений [21], биологических жидкостях [23], пищевых продуктах (молоко, мясо, чай) [20, 22, 24, 26, 28, 29].

Ограничением применения ДЖЖМЭ в анализе является необходимость отделения экстрагента, которое обычно проводят центрифугированием [27]. Для исключения этой стадии и сокращения времени пробоподготовки при анализе сложных матриц, содержащих следовые количества поллютантов, применяют магнитную экстракцию, основанную на суперпарамагнетизме магнитных наночастиц (МНЧ), в качестве которых наиболее часто применяют наночастицы магнетита [32, 33].

Микроэкстракция на основе магнитных ШТ позволяет извлекать аналиты в полевых условиях. Магнитные ШТ стабильны при хранении, поскольку кислые и основные соли в безводной среде не взаимодействуют друг с другом, а МНЧ могут быть в дальнейшем регенерированы.

Пористые активные угли (АУ), содержащие МНЧ, обладают большей удельной

поверхностью, являются более эффективными сорбентами, по сравнению с традиционными МНЧ [18]. Для получения АУ перспективно применять органическое сырье на основе доступных сорбционных материалов, полученных из вторичных материалов сельского хозяйства, например шелухи риса (РШ) — наружной оболочки рисового зерна, удаляемой в процессе шелушения [34].

Цель настоящей работы — разработка алгоритма применения шипучих таблеток на основе магнитного угля для концентрирования ДХФК и их метаболитов из реальных объектов и последующий анализ концентратов методом газовой хроматографии—масс-спектрометрии (ГХ-МС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и реактивы. Для сжигания РШ применяли муфельную печь ПМ-10 (ОАО “Электроприбор”, Россия). Уголь измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 5 classic line (Fritsch, Германия), озвучивание проводили в ультразвуковой ванне Branson (США). Для установления сорбционных характеристик готовили растворы из стандартных образцов 2,4-D (ГСО 9105-2008, Эколан, Россия) и препаратов 2,4-DP, 2,4-DM, 2,4-DCP и 4-CP, содержащих не менее 98% чистого вещества (Merck, США). Подкисление или подщелачивание проб проводили растворами HCl или NaOH ч. д. а. (Ленреактив, Россия). Аналиты десорбировали ацетоном ч. д. а. (Ленреактив, Россия). Использовали также $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ос. ч. (Merck, США) и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. (Ленреактив, Россия). Для изготовления таблеток применяли винную кислоту, карбонат и гидрокарбонат натрия ч. д. а. (Ленреактив, Россия). Дзета-потенциал измеряли на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd., Великобритания). Характеристики синтезированных сорбентов устанавливали на оборудовании, описанном в работе [35].

Синтез магнитного сорбента на основе угля из рисовой шелухи ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$) [36]. Рисовую шелуху сжигали в муфельной печи ($\sim 600^\circ\text{C}$ с доступом кислорода). Полученный АУ (10 г) измельчали в течение 40 мин при 250 об/мин в лабораторной планетарной мельнице шарами из оксида циркония (300 г) диаметром 2 мм. Навеску измельченного АУ (3.3 г) помещали в нагретую до 70°C колбу с деионизованной водой емк. 200 мл. На смесь 10 мин воздействовали ультразвуком, добавляли 2.7 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1.4 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

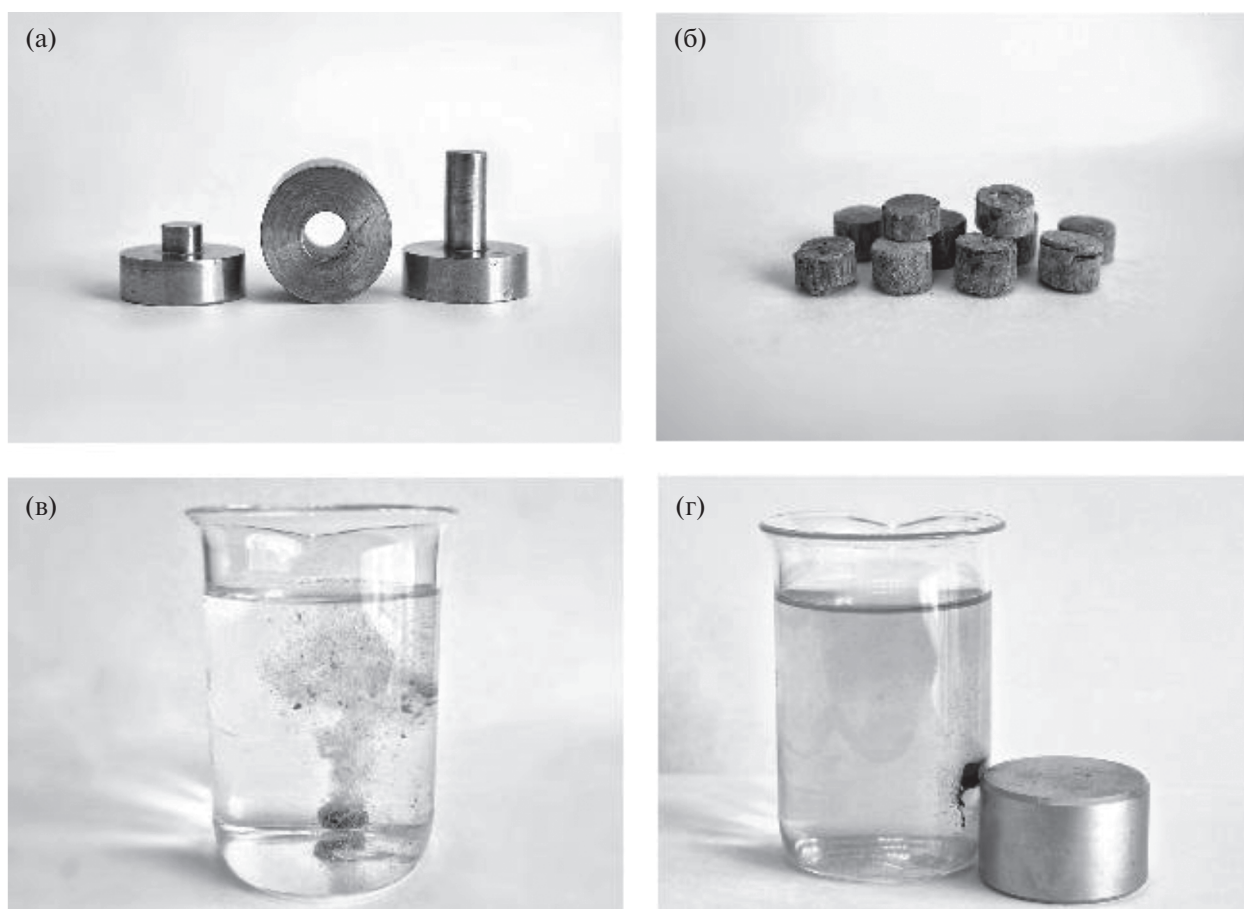


Рис. 1. Приготовление и применение шипучих таблеток для сорбции дихлорфеноксикарбоновых кислот и хлорфенолов: (а) формы для прессования таблеток, (б) внешний вид таблеток на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, (в) растворение и перемешивание за счет выделения CO_2 , (г) извлечение $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ неодимовым магнитом после сорбционного концентрирования.

включали мешалку (500 об/мин), постепенно добавляя 25%-ный раствор аммиака до pH 11, и 2 ч перемешивали. Полученный $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ промывали деионизованной водой до нейтральной реакции среды промывных вод и консервировали в бидистиллированной воде. Получили сорбент $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ со следующими характеристиками: средний размер магнитного ядра: 14 нм, средний размер частиц сорбента: 1.5–2.0 мкм, удельная площадь поверхности сорбента: 892 м²/г, объем пор: 0.29 см³/г, средний диаметр пор: 2.24 нм, намагниченность насыщения: 7–10 э.м.е./г. Величины предельной сорбции 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ, 2,4-ДХФ, 4-ХФ составляют соответственно 318, 352, 382, 512 и 482 мг/г [36].

Получение шипучих таблеток. Для получения ШТ применяли смесь сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ с винной кислотой, карбонатом и гидрокарбонатом натрия в различных соотношениях (табл. 2). Состав ШТ после их полного растворения в воде должен обеспечивать pH ~ 3.0 (рK_a ДХФК

составляет от 2.69 до 4.95, табл. 1) и максимально длительное выделение CO_2 . Таблетки прессовали вручную, используя шаблон (рис. 1а), внешний вид ШТ представлен на рис. 1б. Параллельно аналогично готовили ШТ из немагнитного угля: смешивали измельченный сразу после сжигания уголь с винной кислотой, карбонатом и гидрокарбонатом натрия в соотношениях, указанных в табл. 2. Стадии растворения ШТ представлены на рис. 1в, г.

Подготовка модельных проб для анализа. Природную воду пропускали через тefлоновый фильтр с размером пор 22 мкм, отбирали 20 мл пробы и вводили известное количество вещества ДФХК и ХФ. Пробу подкисляли или подщелачивали до pH 7.0. Пробу почвы высушивали до воздушно-сухого состояния. Отбирали 20 г и добавляли 20 мл 0.1 М раствора КОН, перемешивали 10 мин, отделяли раствор и подкисляли его конц. HCl до pH 7.0.

Таблица 2. Состав шипучих таблеток, продолжительность выделения CO_2 (t , с) и pH раствора после сорбции

№	Состав таблетки, г				t , с	pH
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$	винная кислота	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	NaHCO_3		
1	0.02	0.45	0.20	0.25	339	4.07
2		0.49	0.20	0.22	318	3.84
3		0.54	0.20	0.17	308	3.72
4		0.57	0.20	0.15	296	3.52
5		0.61	0.20	0.12	257	3.39

Установление продолжительности сорбции. К нейтральному раствору аналитов добавляли одну таблетку, ожидали до ее полного растворения и прекращения выделения CO_2 . Строили зависимости площади хроматографических пиков от времени сорбции. Для десорбции аналитов использовали 1 мл ацетона. Масса углеродного сорбента составляла 0.02 г (установлена в работе [36]).

Определение аналитов методом ГХ-МС. Пробы анализировали методом ГХ-МС с применением хроматографа Agilent 7890B GC System с детектором масс Agilent 5977A MSD (Agilent Technologies, США) при следующих условиях: объем пробы: 1.0 мкл, деление потока: 30:1, неполярная колонка: HP-5MS UI (30 м $\times$ 0.250 мм $\times$ 0.25 мкм), неподвижная фаза: (5% фенил)метилполисилоксан, газ-носитель: гелий (1.0 мл/мин), температура узла ввода пробы: 270 °С, температура источника ионов масс-детектора: 250 °С, электронная ионизация с энергией электронов 70 эВ. Сканирование проводили по полному ионному току; диапазон масс: m/z 35–650 а.е.м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав шипучих таблеток выбирали таким образом, чтобы обеспечить максимально длительное выделение CO_2 и кислую реакцию среды (pH ~ 3) при растворении таблетки. При этом учитывали, что для концентрирования с применением ШТ необходима нейтральная реакция исходного раствора. В щелочных растворах (pH > 7.5) снижается выделение CO_2 и ухудшаются условия перемешивания. Таблетка сразу погружается на дно сосуда, где долго и медленно выделяет пузырьки газа, раствор перемешивается неэффективно. При pH > 9.0 таблетка не растворяется, CO_2 практически не выделяется. В кислых растворах (pH < 6) происходит слишком быстрое выделение CO_2 . Газ интенсивно

выделяется в поверхностном слое пробы, где сразу растворяется таблетка. Нижние слои не перемешиваются, эффективность сорбции снижается.

Динамика растворения ШТ в нейтральной среде наиболее благоприятна для перемешивания, массообмена и создания значений pH, необходимых для эффективного извлечения аналитов. На первой стадии (10–15 с) таблетка плавает в верхней части раствора (рис. 1в). Ее положение на поверхности поддерживается некоторое время за счет интенсивного выделения CO_2 . В следующие 20–60 с таблетка распадается на крупные фрагменты, которые постепенно оседают на дно, распадаясь на более мелкие части. Интенсивность выделения CO_2 постепенно снижается. Частицы погружаются на дно и полностью растворяются в течение 3 мин, выделяющийся газ распределяется по всему объему пробы.

Следует отметить важное значение солей винной кислоты, образующейся при растворении таблетки. Перемешивание с применением CO_2 менее интенсивно, чем было бы при использовании механического перемешивания, однако образующиеся тартраты высаливают извлекаемые вещества [37] и эффективность сорбции с применением ШТ остается практически такой же, как и при перемешивании с использованием мешалки в отсутствие высаливателя.

Сорбция с применением магнитных шипучих таблеток. Степень извлечения 2,4-Д, 2,4-ДП и 2,4-ДМ при сорбции с применением ШТ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ составляет 85, 87 и 91% соответственно (рис. 2а). Степени извлечения ХФ достигают 98 и 99% для 4-ХФ и 2,4-ДХФ соответственно. Такие условия достигаются при продолжительности сорбции 5 мин и составе ШТ, включающем 0.02 г $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, 0.20 г карбоната натрия, 0.57 г винной кислоты и 0.15 г гидрокарбоната натрия (табл. 2). Другие составы ШТ обеспечивают более низкие степени извлечения.

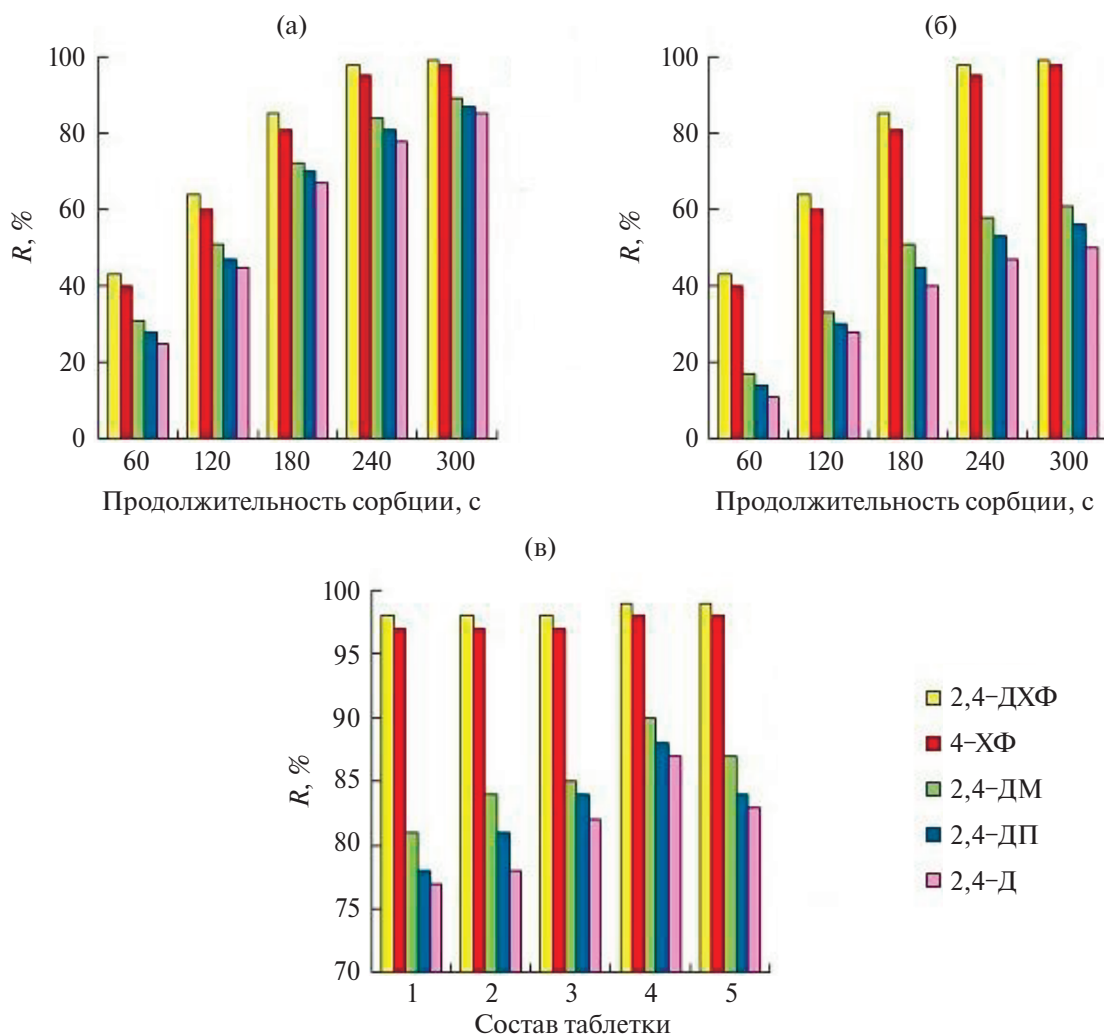


Рис. 2. Степень извлечения (R , %) дихлорфеноксикарбоновых кислот и хлорфенолов в зависимости от продолжительности сорбции углем (а) с магнитными и (б) без магнитных свойств и (в) от состава таблеток (номера соответствуют составу, приведенному в табл. 1).

Наиболее эффективна сорбция при применении ШТ состава № 4 (табл. 2). Соответствующее соотношение компонентов обеспечивает наилучшее сочетание продолжительности выделения углекислого газа (296 с, что приблизительно соответствует ранее установленному времени достижения равновесия [36]), и достижение реакции среды с pH 3.52. Таблетка, при растворении которой реакция среды оказывается более кислой (состав № 5), характеризуется меньшим временем выделения газа, что влияет на сорбционные характеристики — степени извлечения ДХФ снижаются на 2–3%. Составы № 1–3, обеспечивающие более длительное выделение CO_2 , характеризуются более высоким значением pH . В результате происходит менее интенсивное выделение CO_2 . В дополнение к этому менее кислая среда способствует более полной ионизации и повышению растворимости ДХФК. Оба фактора

приводят к снижению извлечения на 3–9%. На сорбцию ХФ изменение состава таблеток существенно не влияет, разница в степенях извлечения не превышает 1–2% (рис. 2в).

Влияние заряда поверхности и магнитного ядра на сорбцию. Наличие магнитного ядра практически не влияет на извлечение ХФ (рис. 2а, б). Однако эта характеристика сорбента существенно влияет на сорбцию ДХФК. Это обусловлено тем, что ядро из магнетита определяет положительный заряд поверхности сорбента при $pH < 5.0$ [38]. В состав сорбента также входит SiO_2 , который всегда присутствует в РШ в значительных количествах и также сообщает незначительный положительный заряд поверхности сорбента при $pH < 5.0$ [34]. Измерения ζ -потенциала сорбента Fe_3O_4/C показали, что при $pH < 4.8$ его поверхность имеет положительный заряд,

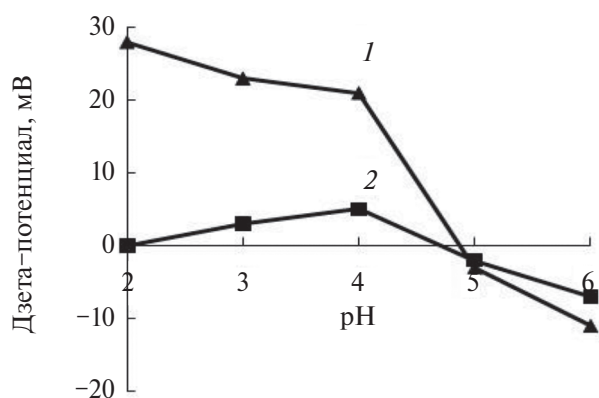


Рис. 3. Дзета-потенциал сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ (1) и угля (2), полученного по аналогичному алгоритму из рисовой шелухи.

достигающий максимального значения при pH 2.0–4.0 (рис. 3). Полученные данные согласуются с кривыми ζ -потенциала SiO_2 и Fe_3O_4 [38, 39]. Таким образом, в указанном интервале pH извлечение ДХФК может происходить не только за счет образования водородных связей, но и за счет электростатических взаимодействий ионизированных карбоксильных групп с положительно заряженной поверхностью. Хлорфенолы находятся в протонированной форме при pH < 5.0, поэтому заряд поверхности не влияет существенно на их извлечение.

Определение дихлорфеноксикарбоновых кислот и их метаболитов в водах и почвах. Наибольшие матричные эффекты наблюдаются при анализе

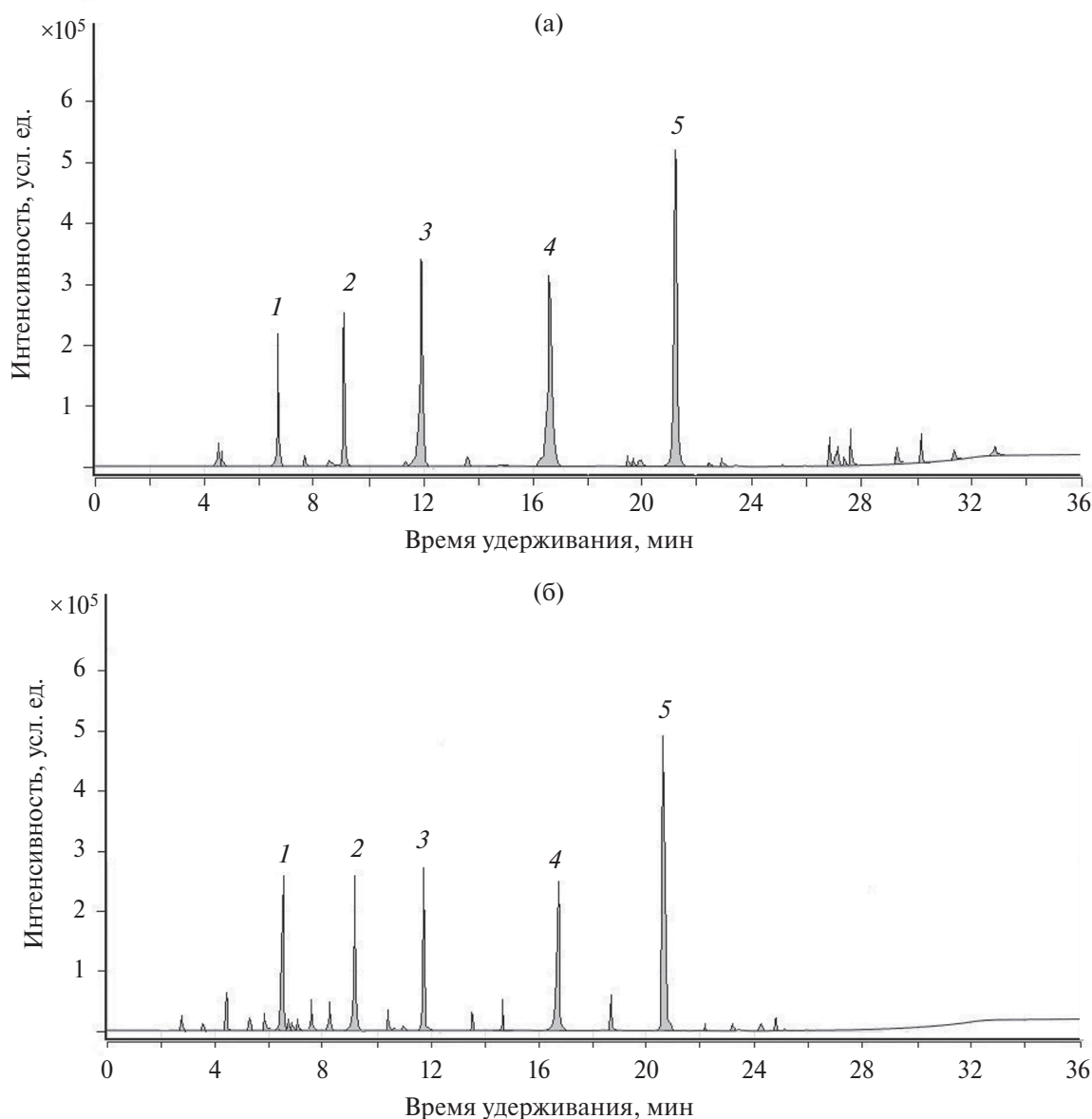


Рис. 4. Хроматограмма модельного образца (а) речной воды и (б) почвы, загрязненных дихлорфеноксикарбоновыми кислотами и хлорфенолами. Идентификация пиков: 1 – 4-ХФ; 2 – 2,4-ДХФ; 3 – 2,4-Д; 4 – 2,4-ДП; 5 – 2,4-ДМ.

Таблица 3. Результаты определения дихлорфеноксикарбоновых кислот и хлорфенолов в модельных образцах природных вод методом введено—найдено ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	s_r , %	$c_{мин}$, мкг/л	c_n , мкг/л	r^2	Диапазон линейности, мкг/л
2,4-Д	1	0.84 ± 0.18	9.0	0.2	0.7	0.996	0.7–100
	5	4.8 ± 0.6	4.7				
	10	9.9 ± 0.7	2.9				
2,4-ДП	1	0.82 ± 0.20	9.2	0.3	0.9	0.997	0.9–100
	5	4.8 ± 0.7	5.0				
	10	9.8 ± 0.9	3.1				
2,4-ДМ	1	0.81 ± 0.21	9.3	0.3	0.9	0.995	0.9–100
	5	4.8 ± 0.7	4.9				
	10	9.5 ± 0.9	3.2				
4-ХФ	0.1	0.092 ± 0.023	10.2	0.01	0.04	0.998	0.04–1.2
	0.5	0.47 ± 0.07	6.1				
	1.0	0.98 ± 0.10	3.9				
2,4-ДХФ	0.1	0.094 ± 0.021	9.8	0.01	0.04	0.998	0.04–1.1
	0.5	0.49 ± 0.06	5.7				
	1.0	0.96 ± 0.07	3.3				

почв (рис. 4). Поскольку в качестве модельной среды применяли типичный чернозем, при щелочной экстракции, помимо 2,4-Д, 2,4-ДП и 2,4-ДМ и ХФ, извлекаются продукты микробиологического распада гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК). Чаще всего это фенолкарбоновые кислоты, которые осложняют определение и (в отличие от гуминовых и фульвокислот) не могут быть частично удалены при пробоподготовке путем фильтрования или отстаивания [9]. Благодаря сложной структуре ГК и ФК их микробиологическая деградация сводится к образованию нескольких десятков более простых веществ фенольной природы. При их фрагментации образуется большое количество ионов с отношением m/z , совпадающим со значениями для характеристических ионов ДХФК и ХФ. На хроматограмме фенолкарбоновые кислоты проявляются в виде множества малоинтенсивных пиков с временем удерживания 2–14 мин (рис. 4б). В водах определению мешают нефтепродукты (в почвах, используемых для сельскохозяйственных целей, содержание нефтепродуктов обычно ниже предела определения). В выбранных условиях хроматографирования пики с временем удерживания в диапазоне 22–34 мин малоинтенсивны, соответствуют нефтепродуктам (рис. 4а) и практически не мешают определению целевых компонентов.

Концентрирование с применением ШТ в сочетании с ГХ-МС достаточно для определения в одной пробе 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ на уровне нескольких мкг/л, 4-СР и 2,4-ДСР — на уровне десятков нг/л, что соответствует содержанию 2,4-Д, 2,4-ДП, 2,4-ДМ, 4-СР и 2,4-ДСР в воде и почвах после внесения соответствующих препаратов при проведении сельскохозяйственных работ.

Предел определения (c_n) 2,4-Д, 2,4-ДП и 2,4-ДМ в модельных средах с использованием речных вод (табл. 3) составил 0.7–0.9 мкг/л (соответствует уровню 0.01 ПДК для водоемов культурно-питьевого и рыбохозяйственного назначения, табл. 1). При анализе почв c_n ДХФК находится на уровне 3–4 мкг/кг (табл. 4). Предел определения по отношению к ХФ в 30–50 раз выше, что обусловлено очень высокими степенями извлечения (98–99%). c_n в речных водах составляет 40 нг/л (на уровне 0.4 ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения). В почвах c_n 4-ХФ и 2,4-ДХФ составляет 0.1 мкг/кг. Анализ почвенных образцов значительно затрудняют продукты деградации гумусовых веществ — фенолкарбоновые кислоты [35]. Они образуют множество малоинтенсивных пиков с различными временами удерживания. Из-за матричных эффектов, обусловленных фенолкарбоновыми кислотами в почвах, в области низких

Таблица 4. Результаты определения дихлорфеноксикарбоновых кислот и хлорфенолов в модельных образцах почв методом введено—найдено ($n = 3$, $P = 0.95$)

Вещество	Введено, мкг/кг	Найдено, мкг/кг	s_r , %	$c_{мин}$, мкг/кг	c_n , мкг/кг	r^2	Диапазон линейности, мкг/кг
2,4-Д	5	5.5 ± 1.6	11.8	1.0	3.0	0.992	3.0–100
	10	10.4 ± 1.9	6.7				
	50	49.1 ± 4.7	3.8				
2,4-ДП	5	5.7 ± 2.0	14.5	1.0	3.0	0.992	3.0–90
	10	10.4 ± 1.8	7.0				
	50	48.9 ± 4.4	3.6				
2,4-ДМ	5	5.7 ± 1.5	9.2	1.3	4.0	0.991	4.0–90
	10	10.4 ± 1.5	5.7				
	50	49.1 ± 3.8	3.1				
4-ХФ	0.1	0.13 ± 0.05	16.1	0.03	0.1	0.993	0.1–1.3
	0.5	0.57 ± 0.16	11.2				
	1.0	1.1 ± 0.2	5.7				
2,4-ДХФ	0.1	0.12 ± 0.04	15.5	0.03	0.1	0.992	0.1–1.5
	0.5	0.56 ± 0.16	11.3				
	1.0	1.2 ± 0.2	5.0				

концентраций получены завышенные на 14–18% результаты (табл. 4).

использования результатов в рамках реализации инновационного проекта от 22 декабря 2021 г.

* * *

Разработанный способ концентрирования с применением ШТ на основе магнитного угля упрощает процедуру концентрирования. При анализе водных сред способ можно применять в полевых условиях: отбирают необходимый объем воды, добавляют таблетку, после прекращения выделения углекислого газа сорбент извлекают методом магнитной сепарации. Более низкая эффективность перемешивания при выделении CO_2 компенсируется высаливающим эффектом тартратов. Эффективность извлечения составляет 85–89% для ДХФК и 97.5–99% для ХФ. Сочетание концентрирования с применением ШТ и ГХ-МС обеспечивает предел определения на уровне 0.7–0.9 мкг/л в воде и 3–4 мкг/кг в почве для ДХФК и 40 нг/л, 0.1 мкг/кг для ХФ в речной воде и почвах соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта “УМНИК-2021”. Договор (соглашение) № 17218ГУ/2021 о предоставлении гранта на выполнение научно-исследовательских работ и оценку перспектив коммерческого

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weiss F.T., Ruepert C., Echeverría-Sáenz S., Eggen R.I.L., Stamm C. Agricultural pesticides pose a continuous ecotoxicological risk to aquatic organisms in a tropical horticulture catchment // Environ. Advances. 2023. V. 11. Article 100339. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100339>

2. Li J., Lv Q., Bi L., Fang F., Hou J., Di G. et al. Metal-organic frameworks as superior adsorbents for pesticide removal from water: The cutting-edge in characterization, tailoring, and application potentials // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 493. Article 215303. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215303>

3. Femina C.C., Kamalesh T., Senthil Kumar P., Rangasamy G. An insights of organochlorine pesticides categories, properties, eco-toxicity and new developments in bioremediation process // Environ. Pollut. 2023. V. 333. Article 122114. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122114>

4. Aragay G., Pino F., Merkoçi A. Nanomaterials for sensing and destroying pesticides. Chem. Rev. 2012. V. 112. № 10. P. 5317. <https://doi.org/10.1021/cr300020c>

5. Приказ Минсельхоза России от 13.02.2016 года № 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. <https://rulaws.ru/acts/Prikaz-Minselhoza-Rossii-ot-13.12.2016-N-552/> (05.05.2023)
6. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2. Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&prevDoc=603138049&backlink=1&&nd=602092088> (05.05.2023)
7. Liu L., Chen Y., Li S., Yu W., Zhang X., Wang H. et al. Enhanced electrocatalytic cathodic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid based on a synergistic effect obtained from Co single atoms and Cu nanoclusters // *Appl. Catal. B*. 2023. V. 332. Article 122748. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122748>
8. Pan X., Xu X., Song S., Xu L., Kuang H., Wu X. et al. An ic-ELISA and immunochromatographic strip assay for the detection of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in bean sprouts and cabbage // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2022. V. 209. Article 114524. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114524>
9. Song Y. Insight into the mode of action of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as an herbicide // *J. Integr. Plant. Biol.* 2014. V. 56. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1111/jipb.12131>
10. Islam F., Wang J., Farooq M.A., Khan M.S.S., Xu L., Zhu J. et al. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems // *Environ. Int.* 2018. V. 111. P. 332. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>
11. Губин А.С., Суханов П.Т., Кушнир А.А. Применение магнитных молекулярно импринтированных полимеров для онлайн динамического концентрирования 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты и ее последующего определения в почве // *Химическая безопасность*. 2023. Т. 7. № 1. С. 128. <https://doi.org/10.25514/CHS.2023.1.24010>
12. Кормош Ж.А., Журба Е.С., Антал И.П., Кормош А.Ж., Базель Я.Р. Спектрофотометрическое определение 2,4-дихлорфеноксиксусной кислоты с применением экстракции астрафлоксином // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 7. С. 649. (Kormosh Zh.A., Zhurba E.S., Antal I.P., Kormosh A.Zh., Bazel Ya.R. Spectrophotometric determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using extraction with astraflaxin // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 7. P. 909.) <https://doi.org/10.1134/s1061934820070114>
13. Wilson R.G., Cheng H.H. Breakdown and movement of 2,4-D in the soil under field conditions // *Weed Sci.* 1976. V. 24. P. 461. <https://doi.org/10.1017/S0043174500066455>
14. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliyev K.S., Potapov M.A., Kovaleva E.N. Ionic-liquid-modified magnetite nanoparticles for MSPE-GC-MS determination of 2,4-D butyl ester and its metabolites in water, soil, and bottom sediments // *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022. V. 17. Article 100652. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100652>
15. Дмитриенко С.Г., Аняри В.В., Толмачева В.В., Горбунова М.В. Дисперсионная жидкостно-жидкостная микроэкстракция органических соединений. Обзор обзоров // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 10. С. 867. (Dmitrienko S.G., Anyari V.V., Tolmacheva V.V., Gorbunova M.V. Dispersive liquid-liquid microextraction of organic compounds: An overview of reviews // *J. Anal. Chem.* 2020. Т. 75. № 10. P. 1237.) <https://doi.org/10.1134/S1061934820100056>
16. Razaee M., Assadi Y., Hosseini M.R.M., Aghae E., Ahmadi F., Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction // *J. Chromatogr. A*. 2006. V. 1116. № 1–2. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>
17. Rajendran S., Hong Loh S., Mohd Ariffin M., Mohd Afiq Wan Mohd Khalik W. Magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction employing the response surface method for the preconcentration of basic pharmaceutical drugs: Characterization, method development, and green profile assessment // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 367. Article 120411. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120411>
18. Zhao W., Jing X., Tian Y., Feng C. Magnetic Fe₃O₄@porous activated carbon effervescent tablet-assisted deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction of phenolic endocrine disrupting chemicals in environmental water // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105416. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105416>
19. Lasarte-Aragonés G., Lucena R., Cárdenas S., Valcárcel M. Effervescence assisted dispersive liquid-liquid microextraction with extractant removal by magnetic nanoparticles // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 807. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.11.029>
20. Zhang W., Zhou P., Liu W., Wang H., Wang X. Enhanced adsorption/extraction of five typical polycyclic aromatic hydrocarbons from meat samples using magnetic effervescent tablets composed of dicationic ionic liquids and NiFe₂O₄ nanoparticles // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 315. Article 113682. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113682>
21. Wang X., Xu G., Guo X., Chen X., Duan J., Gao Z. et al. Effervescent tablets containing magnetic ionic liquids as a non-conventional extraction and dispersive agent for speciation of arsenite and arsenate in vegetable samples // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 272. P. 871. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.112>
22. Gao M., Wang H., Wang J., Wang X., Wang H. Effervescence-enhanced microextraction based on

- acidic ionic liquids and in situ metathesis reaction for bisphenol detection in milk samples // *Food Anal. Methods*. 2022. V. 15. № 7. P. 2036.
<https://doi.org/10.1007/s12161-022-02263-w>
23. Wu J., Xu Z., Pan Y., Shi Y., Bao X., Li J. et al. Combination of in situ metathesis reaction with a novel “magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive microextraction” for the determination of endogenous steroids in human fluids // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. № 12. P. 2921.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-0973-2>
 24. Zhou P., Wang R., Fan R., Yang X., Mei H., Chen H. et al. Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021. V. 222. Article 112482.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482>
 25. Molaei S., Saleh A., Ghoulipour V., Seidi S. Centrifuge-less emulsification microextraction using effervescent CO₂ tablet for on-site extraction of pahs in water samples prior to GC-MS detection // *Chromatographia*. 2016. V. 79. № 9-10. P. 629.
<https://doi.org/10.1007/s10337-016-3069-1>
 26. Zhou P., Chen K., Gao M., Qu J., Zhang Z., Dahlgren R.A. et al. Magnetic effervescent tablets containing ionic liquids as a non-conventional extraction and dispersive agent for determination of pyrethroids in milk // *Food Chem.* 2018. V. 268. P. 468.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.099>
 27. Yang M., Wu X., Jia Y., Xi X., Yang X., Lu R. et al. Use of magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction to extract fungicides from environmental waters with the aid of experimental design methodology // *Anal. Chim. Acta*. 2016. V. 906. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.019>
 28. Li Y., Hu J., Liu W., Jin L., Zhou P., Zhang Y. et al. Magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of polybrominated diphenyl ethers in liquid matrix samples // *Talanta*. 2019. Vol. 195. P. 785.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.11.106>
 29. Wu J., Li J., Chen Y., Bao X., Tang H., Ma S. et al. Preconcentration/extraction of phthalate esters in milk samples using mFe₂O₄-based magnetic ionic liquid effervescent tablets consisting of accessory functional fillers // *Food Anal. Methods*. 2019. V. 12. № 9. P. 2106.
<https://doi.org/10.1007/s12161-019-01535-2>
 30. Fahimirad B., Rangraz Y., Elhampour A., Nemati F. Diphenyl diselenide grafted onto a Fe₃O₄-chitosan composite as a new nanosorbent for separation of metal ions by effervescent salt-assisted dispersive magnetic micro solid-phase extraction // *Microchim. Acta*. 2018. V. 185. Article 560.
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-3094-x>
 31. Zhang J., Li M., Yang M., Peng B., Li Y., Zhou W. et al. Magnetic retrieval of ionic liquids: Fast dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of benzoylurea insecticides in environmental water samples // *J. Chromatogr. A*. 2012. V. 1254. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.07.051>
 32. Егунова О.Р., Решетникова И.С., Казимирова К.О., Штыков С.Н. Магнитная твердофазная экстракция и флуориметрическое определение некоторых фторхинолонов // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 1. С. 31. (Egunova O.R., Reshetnikova I.S., Kazimirova K.O., Shtykov S.N. Magnetic solid-phase extraction and fluorimetric determination of some fluoroquinolones // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 1. P. 24.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934820010062>
 33. Ahmed S.F., Mofijur M., Parisa T.A., Islam N., Kusumo F., Inayat A. et al. Progress and challenges of contaminate removal from wastewater using microalgae biomass // *Chemosphere*. 2022. V. 286. Article 131656.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131656>
 34. Кушнир А.А., Сыпко К.С., Губин А.С., Сизо К.О., Суханов П.Т. Применение шелухи риса (*Oryza sativa*) в качестве сорбционного материала для удаления поллютантов из водных сред // *Химия растительного сырья*. 2022. № 3. С. 5.
<https://doi.org/10.14258/jcprm.20220310943>
 35. Gubin A.S., Sukhanov P.T., Kushnir A.A., Shikhaliyev Kh.S., Potapov M.A., Kovaleva E.N. Monitoring of phenols in natural waters and bottom sediments: preconcentration on a magnetic sorbent, GC-MS analysis, and weather observations // *Chem. Pap.* 2021. V. 75. № 4. P. 1445.
<https://doi.org/10.1007/s11696-020-01398-6>
 36. Сыпко К.С., Губин А.С., Кушнир А.А., Суханов П.Т. Применение магнитных углей, полученных из растительного сырья на основе шелухи риса, для извлечения хлорфеноксиуксусных кислот и их метаболитов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23. № 3. С. 395.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11319>
 37. Чурилина Е.В., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Мастюкова Т.В., Шаталов Г.В., Зарытовских О.А. Термодинамика сорбции нитрофенолов из водных сред полимером на основе N-винилипирролидона // *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83. № 11. С. 1835. (Churilina E.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Mastjukova T.V., Zarytovskikh O.A., Shatalov G.V. Thermodynamics of nitrophenols sorption from aqueous media with N-vinylpyrrolidone-based polymer // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 11. P. 2032.)
<https://doi.org/10.1134/S1070363213110108>
 38. Wee S.-B., Oh H.-C., Kim T.-G., An G.-S., Choi S.-C. Role of N-methyl-2-pyrrolidone for preparation of Fe₃O₄@SiO₂ controlled the shell thickness // *J. Nanopart. Res.* 2017. V. 19. № 4. P. 143.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-3813-y>
 39. Xu P., Wang H., Tong R., Du Q., Zhong W. Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization // *Colloid Polym. Sci.* 2006. V. 284. № 7. P. 755.
<https://doi.org/10.1007/s00396-005-1428-9>

ORIGINAL ARTICLES

APPLICATION OF EFFERVESCENT TABLETS BASED ON MAGNETIC CHARCOAL FOR THE PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF DICHLOROPHENOXYCARBOXYLIC ACIDS AND THEIR METABOLITES BY GAS CHROMATOGRAPHY–MASS SPECTROMETRY IN SOILS AND NATURAL WATERS

K. S. Sypko^{a, b}, A. S. Gubin^{a, *}, P. T. Sukhanov^a, A. A. Kushnir^a

^a*Voronezh State University of Engineering Technologies, 394036, Voronezh, Russia*

^b*North Caucasus Federal University, 355017, Stavropol, Russia*

^{*}*E-mail: goubinne@mail.ru*

Abstract. A method for obtaining effervescent tablets, consisting of magnetic carbon, tartaric acid, sodium carbonate and sodium bicarbonate, and their use for the adsorption of dichlorophenoxyacetic acids (DCPA)—2,4-dichlorophenoxyacetic, 2,4-dichlorophenoxypropionic and 2,4-dichlorophenoxybutyric acids and their metabolites—2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol is proposed. The tablets are immersed in an analyzed solution with a neutral reaction medium. To analyze soils, extraction with an alkali solution followed by the neutralization of the extract is carried out. After CO₂ separation is completed, the sorbent is removed with a neodymium magnet and the analytes are desorbed with acetone. The acetone extract is evaporated under a stream of nitrogen, and the concentrate is analyzed by gas chromatography–mass spectrometry. The method was tested on model systems—samples of river water and typical chernozem, which were artificially contaminated with DCPA and chlorophenols (CP). In analyzing river waters, the limits of determination for DCPA are 0.7–0.9 µg/L, for CP—40 ng/L. In soils, the limit of detection is 3–4 and 0.1 µg/kg for DCPA and CP, respectively.

Keywords: magnetic effervescent tablet, magnetic carbon, dichlorophenoxyacetic acids, chlorophenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, determination.