

УДК 543.062

***ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
АКТИВНОГО УГЛЯ НА АДсорбЦИЮ ХЛОРОРГАНИЧЕСКОГО
ПЕСТИЦИДА ЛИНДАНА В ВОДНОЙ СРЕДЕ***

Мусаби́ров Д.Э.

младший научный сотрудник

Федеральное бюджетное учреждение науки «Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека»

Уфа, Россия

Усманова Э. Н.

младший научный сотрудник

Федеральное бюджетное учреждение науки «Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека»

Уфа, Россия

Афонькина С.Р.

к.х.н., старший научный сотрудник

Федеральное бюджетное учреждение науки «Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека»

Уфа, Россия

Адиева Г.Ф.

к.б.н., старший научный сотрудник

Федеральное бюджетное учреждение науки «Уфимский научно-исследовательский институт медицины труда и экологии человека»

Уфа, Россия

Аннотация: В статье исследовано влияние предварительной термической обработки активного угля марки БАУ-А на эффективность извлечения хлорорганического пестицида линдана (γ -ГХЦГ) из водных сред. Эксперименты проводили в интервале температур обработки сорбента от 50 °С до 550 °С.

Количественный анализ линдана в экстрактах выполняли методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата. Показано, что предварительный нагрев сорбента оказывает нелинейное влияние на его адсорбционную способность. Установлено, что оптимальная температура обработки, обеспечивающая максимальную полноту извлечения ($R = 72.1 \%$), составляет $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к прогрессирующему снижению эффективности, особенно выраженному после $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что, обусловлено деструкцией пористой структуры и окислением поверхности угля на воздухе. Полученные результаты позволяют оптимизировать условия пробоподготовки и адсорбционного концентрирования линдана из водных сред.

Ключевые слова: сорбент, активный уголь, термическая обработка, газохроматографический анализ, адсорбция, десорбция, хлорорганический пестицид, линдан, вода.

***EFFECT OF PRE-HEAT TREATMENT OF ACTIVATED CARBON ON
THE ADSORPTION OF THE ORGANOCHLORINE PESTICIDE LINDANE IN
AQUATIC ENVIRONMENT***

Musabirov D.E.

junior researcher

*Federal Budgetary Scientific Institution "Ufa Research Institute of Occupational
Medicine and Human Ecology"*

Ufa, Russia

Usmanova E.N.

junior researcher

*Federal Budgetary Scientific Institution "Ufa Research Institute of Occupational
Medicine and Human Ecology"*

Ufa, Russia

Afonkina S.R.

Дневник науки | www.dnevnika.ru | СМН ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

Ph.D, senior researcher

*Federal Budgetary Scientific Institution "Ufa Research Institute of Occupational
Medicine and Human Ecology"*

Ufa, Russia

Adieva G.F.

PhD, senior researcher

*Federal Budgetary Scientific Institution "Ufa Research Institute of Occupational
Medicine and Human Ecology"*

Ufa, Russia

Abstract: This article examines the effect of preliminary heat treatment of BAU-A activated carbon on the extraction efficiency of the organochlorine pesticide lindane (γ -HCH) from aqueous media. Experiments were conducted over a sorbent processing temperature range of 50°C to 550°C. Quantitative analysis of lindane in the extracts was performed using gas chromatography with an electron capture detector. Preheating the sorbent was shown to have a nonlinear effect on its adsorption capacity. The optimal processing temperature, ensuring maximum extraction efficiency ($R = 72.1\%$), was found to be 200°C. Further increases in temperature led to a progressive decrease in efficiency, particularly pronounced after 300°C, due to the destruction of the porous structure and oxidation of the carbon surface in air. These results allow optimization of sample preparation conditions and the adsorption preconcentration of lindane from aqueous media.

Key words: sorbent, activated carbon, heat treatment, gas chromatographic analysis, adsorption, desorption, organochlorine pesticide, lindane, water.

Актуальность. Хлорорганические пестициды (ХОП) представляют собой один из наиболее опасных классов стойких органических загрязнителей, способных накапливаться в окружающей среде и оказывать негативное воздействие на здоровье человека [1]. Линдан (γ -изомер гексахлорциклогексана)

является типичным представителем ХОП, который, несмотря на запрет в большинстве стран, до сих пор обнаруживают в источниках водоснабжения [2]. Согласно гигиеническим нормативам Российской Федерации, содержание линдана в питьевой воде строго регламентируется, что делает актуальной разработку и совершенствование методов его извлечения и анализа. Традиционные методы удаления пестицидов из воды включают коагуляцию, фильтрацию, озонирование, обратный осмос, адсорбцию ионными смолами и активным углем [3,4]. Однако многие из перечисленных подходов либо имеют ограниченную эффективность для полного удаления стойких гидрофобных пестицидов, либо требуют значительных энергетических и материальных затрат.

Адсорбция на активированном угле признана одним из наиболее эффективных и экономически оправданных для снижения концентрации гидрофобных органических загрязнителей до уровня, приемлемого для питьевого водоснабжения [5]. Типичным коммерческим сорбентом, широко используемым в отечественной практике водоподготовки, является древесный дробленый уголь марки БАУ-А. Согласно ГОСТ 6217-74 [6], данный сорбент обладает адсорбционной активностью по йоду 60-65 %, суммарным объемом пор $1.6 \text{ см}^3/\text{г}$ и насыпной плотностью $240 \text{ г}/\text{дм}^3$. Важно отметить, что ряд авторов характеризует БАУ-А как экономичный, но сравнительно низкоактивный уголь, что стимулирует поиск способов повышения его адсорбционной эффективности по отношению к гидрофобным анализам. Одним из наиболее перспективных подходов с точки зрения экономических затрат, считается термическая обработка сорбента перед его применением. Целью данного исследования является изучение влияния термической обработки активного угля в окислительной среде (на воздухе) на его способность адсорбировать линдан из водной среды. Традиционно принято считать, что неконтролируемый нагрев на воздухе, приводящий к окислению углеродной поверхности и возможному разрушению пористой структуры, негативно сказывается на адсорбции гидрофобных органических соединений, таких как линдан. Однако научная литература

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

свидетельствует о более сложном характере этого влияния [7]. Так, например, исследования показывают, что термическая обработка активных углей в атмосфере воздуха может приводить к различным, в том числе и противоположным, эффектам в зависимости от условий. Это открывает возможность существования определенного температурного интервала, в котором за счет модификации поверхностных функциональных групп может наблюдаться не снижение, а повышение адсорбционной способности по отношению к целевым соединениям. В ходе исследования планируется выявить тот порог, выше которого начинается резкое ухудшение свойств сорбента, и, возможно, обнаружить область температур, обеспечивающую увеличение эффективности адсорбции линдана.

Экспериментальная часть. Анализ хлорорганического пестицида линдана (γ -ГХЦГ) выполняли на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с электрозахватным детектором. Использовали капиллярную колонку CR-5 (30 м * 0.32 мм * 0.5 мкм) со стационарной фазой 5 % фенил 95 % диметилполисилоксан. Температура испарителя составляла 240 °С, детектора – 250 °С, колонки – 200 °С. Газ-носитель – азот высокой чистоты (Россия).

В работе применяли: этилацетат (чистый, ГОСТ 22300-79, АО «ЭКОС-1», Россия) в качестве десорбирующего растворителя; стандартный образец линдана (ГСО 8890-2007, 99.1 % γ -ГХЦГ, ООО «НПАЦ Эколан», Россия); безводный Na_2SO_4 (ч.д.а., ГОСТ 4166-76, ООО «Торговый Дом Красная Звезда», Россия) для обезвоживания; NaHCO_3 (ч.д.а., ГОСТ 4201-79, ООО «Реахим», Россия) для доочистки экстракта. Сорбент – уголь активный БАУ-А (ГОСТ 6217-74, АО «База №1 Химреактивов», Россия). Сорбент измельчали с помощью ступки и пропускали через сито лабораторное контрольное «У1-ЕСЛК» (номинальный размер ячейки 140 мкм ООО «Зернотехника», Россия). Фильтры – обеззоленные «белая лента» (ТУ 17.12.43-247-44493179-2019, АО «Экос-1», Россия). Нагрев сорбента проводили с помощью муфельной печи «Мимп-10П» (ЗАО «Миус», Россия).

Водный раствор линдана получали путем растворения навески ГСО массой 0.0022 г в 1 л дистиллированной воды при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки в течение 6-7 ч из-за крайне низкой растворимости пестицида. Для уменьшения времени растворения пестицида рекомендуется применять ультразвуковую обработку раствора сравнения. Модельный раствор пестицида получали путем внесения 5 мл водного раствора линдана в 100 мл дистиллированной воды с последующим выдерживанием раствора на ультразвуковой ванне в течение 20 мин. Полученная концентрация линдана в модельном растворе составила 0.110 мкг/мл.

Подготовку модельного образца линдана проводили следующим образом: в модельный раствор, содержащий линдан, вносили навеску предварительно измельченного сорбента и подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 мин. После завершения обработки раствор количественно переносили на фильтр Шотта, после чего проводили фильтрование с использованием вакуумного насоса. Приемную колбу заменяли, и через слой сорбента, находящегося на фильтре, пропускали десорбирующий растворитель (этилацетат) дробными порциями по 5 мл, создавая минимальное давление с помощью вакуумного насоса. Полученный экстракт собирали, обезвоживали, измеряли его объем, вводили аликвоту в газовый хроматограф.

Результаты и обсуждение. В таблице 1 представлены результаты влияния температуры предварительной термической обработки активного угля БАУ-А на полноту извлечения линдана из водной матрицы с последующей десорбцией этилацетатом.

Таблица 1. Влияние предварительной термической обработки сорбента БАУ-А на адсорбцию линдана из водной среды (n=5)

Температура нагрева сорбента, °С	Полнота извлечения (R), %	Относительное стандартное отклонение (S _r), %
50	60.6	1.7

100	63.3	0.6
150	65.7	0.5
200	72.1	1.1
250	64.2	1.7
300	56.5	1.4
350	30.3	3.3
400	17.4	4.7
450	26.1	3.2
500	5.1	2.7
550	3.3	2.0

Установлено, что с повышением температуры обработки сорбента с 50 до 200 °С наблюдается последовательное увеличение степени извлечения аналита с 60.6 % (при 50 °С) до максимального значения 72.1 % (при 200 °С). При этом относительное стандартное отклонение во всем указанном диапазоне находится на низком уровне (0.5-1.7 %), что свидетельствует о высокой воспроизводимости результатов. Дальнейшее повышение температуры до 250 °С приводит к снижению полноты извлечения до 64.2 %, а при 300 °С – до 56.5 %. Резкое падение эффективности наблюдается после 350 °С: степень извлечения составляет 30.3 % ($S_r = 3.3\%$). При 400 °С показатель снижается до 17.4 % ($S_r = 4.7\%$). Интересно отметить, что при 450 °С происходит незначительное увеличение извлечения до 26.1 % ($S_r = 3.2\%$), однако последующий нагрев сорбента до 500 °С и 550 °С приводит к минимальным значениям (5.1 % и 3.3 % соответственно) при приемлемой воспроизводимости ($S_r = 2.7\%$ и 2.0 % соответственно).

Таким образом, оптимальной температурой термической обработки сорбента БАУ-А для максимального извлечения линдана является 200 °С, тогда как обработка при температурах выше 350 °С приводит к существенному

снижению адсорбционной способности угля. Нелинейная зависимость данных результатов отображена на рисунке 1.

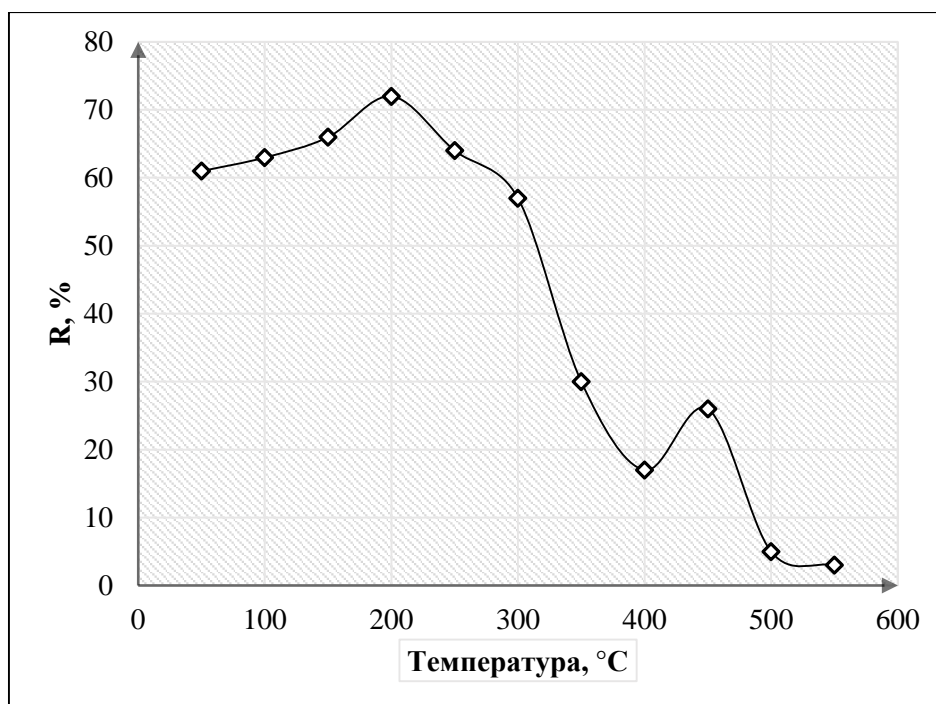


Рис. 1. Зависимость температурной обработки сорбента БАУ-А на величину извлечения целевого анализа

Заключение. Проведенное исследование показало, что, вопреки известному правилу об ухудшении адсорбции с ростом температуры, контролируемый предварительный нагрев активного угля на воздухе может стать доступным и эффективным инструментом для модификации его поверхности и кратковременного повышения адсорбционной активности по отношению к хлорорганическим соединениям. Полученные данные могут быть использованы для усовершенствования методик пробоподготовки при определении макроколичеств пестицидов в сводных средах.

Библиографический список

1. Киш Л. К., Лаврухина О. И., Третьяков А. В., Макаров Д. А., Никонов И. Н., Кочиш И. И. Липофильные свойства пестицидов: биоаккумуляция и биомагнификация в организме животных, прогнозирование токсичности (обзор) // Сельскохозяйственная биология. 2023. Т. 58. №. 6. С. 990-1005.

2. Малахова Л. В. Хлорорганическое загрязнение компонентов экосистемы морской акватории природного заповедника " Мыс Мартьян" в 2017-2018 гг // Научные записки природного заповедника «Мыс Мартьян». 2018. №. 9. С. 63-65.

3. Моторина А. С. Влияние пестицидов на качество природной воды, методы обнаружения и удаления // Дни науки студентов Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых. 2020. С. 1358-1364.

4. Годына Н. Н., Танжанов С. Т. Анализ способов очистки питьевой воды в бытовых условиях // Quality Management: Search and Solutions. 2017. С. 333-340.

5. Романова Ю. В. Сорбционная обработка воды на углеродистых материалах // Инновации и инвестиции. 2023. №. 5. С. 198-201.

6. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. М., Стандартиформ, 2003. 8 с.

7. Беляева О. В., Краснова Т. А., Гладкова О. С. Влияние условий термической обработки гранулированных активных углей на их свойства // Химия твердого топлива. 2015. №. 3. С. 68-68.