

Профессор П.Т. Суханов, доцент С.П. Калинкина,
доцент Л.А. Харитоновна, студент О.Е. Ивахненко
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Твердофазная экстракция гидроксиароматических соединений из водных сред

Установлена зависимость параметров извлечения гидроксиароматических соединений от вида пенополиуретана, природы и состава раствора, нанесенного на полимерную пену, содержания в водном растворе неорганической соли.

The dependence of extraction parameters of hydroxyaromatic compounds on sort of polyurethane foam, nature and composition of solution deposited on a polymer foam, content of inorganic salt in solution.

Ключевые слова: инновационные ресурсы, институт инновационных ресурсов.

Гидроксиароматические соединения (ГАС) являются распространенными загрязнителями природных и сточных вод при производстве лаков, красок, полимерных материалов, фармацевтических препаратов [1]. Для извлечения ГАС из водных сред в последние годы успешно применяется твердофазная экстракция, которая экологически более безопасна, чем жидкостная, не требует сложного приборного оформления и рекомендуется для выполнения пробоподготовки во внелабораторных условиях. В качестве сорбентов широко применяются пенополиуретаны (ППУ), позволяющие выделять органические соединения из большого объема воды малым количеством твердой фазы [2]. Для извлечения ГАС из водных сред нами выбран эластичный ППУ с открытыми порами на основе сложных эфиров и жесткий гранулированный ППУ-101 с закрытыми порами.

Изучено экстракционно-сорбционное извлечение фенола, *n*-нитрофенола, 1- и 2-нафтолов, 1-нитрозо-2-нафтола, салициловой кислоты немодифицированными ППУ и импрегнированными растворами ПЭГ-20000 и Tween-40 в хлороформе, а также триоктилфосфиноксида (ТОФО) и триоктиламина (ТОА) в гексане.

Водные растворы ГАС с концентрациями 0,01 мг/см³ готовили из препаратов, очищенных перегонкой с водяным паром или перекристаллизованных из гексана и идентифи-

цированных по температурам плавления или молярным коэффициентам светопоглощения. Пенополиуретаны очищали от примесей 0,1 моль/дм³ раствором HCl, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем ацетоном и выдерживали до воздушно-сухого состояния.

В сосуды с пришлифованными пробками помещали 10 см³ водного раствора ГАС, таблетку эластичного ППУ (выбивали из листа полимера металлическим пробойником) с известной массой или навеску жесткого ППУ (зернение 0,5 мм), экстрагировали на вибросмесителе до установления межфазного равновесия. При экстракции импрегнированным ППУ предварительно взвешенную таблетку или навеску в течение 40 мин пропитывали раствором ПЭГ-20000 или Tween-40 в хлороформе, ТОФО или ТОА – в гексане. Полученные импрегнированные таблетки сушили между слоями фильтровальной бумаги и выдерживали в эксикаторе до постоянной массы.

Равновесные концентрации ГАС находили фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином (фенол, нафтолы, салициловая кислота) или по собственному светопоглощению (*n*-нитрофенол, 1-нитрозо-2-нафтол) [3].

Эффективность экстракционно-сорбционного извлечения ГАС оценивали по степени извлечения (*R*, %) и коэффициентам распределения (*D*):

$$R = \frac{c_o - c}{c_o} \cdot 100,$$

$$D = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot \frac{V}{m},$$

где c_0 и c – исходная и равновесная концентрации ГАС в водном растворе, моль/дм³; V – объем водного раствора, см³; m – масса ППУ, г.

Исследования проводили в линейной области зависимости $(c_0 - c) = f(c)$, при этом исключалась самоассоциация распределяемых веществ в водном растворе [3]. В статических условиях изучена зависимость степени извлечения ГАС пенополиуретанами из водных растворов от продолжительности контакта фаз (рис. 1).

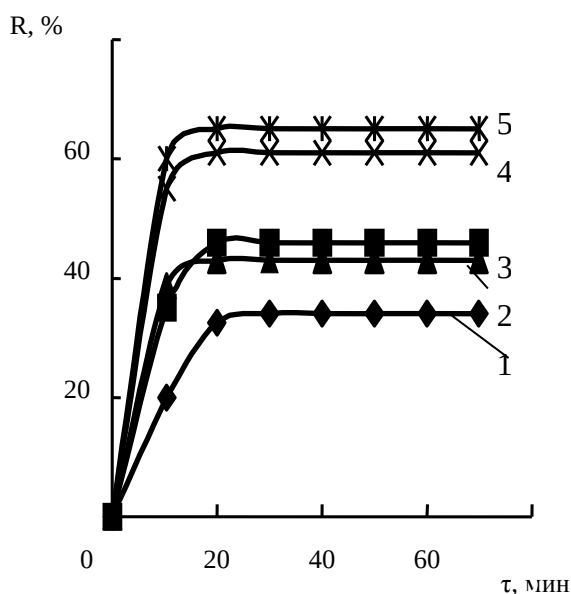


Рис. 1. Зависимость степени извлечения 1 – фенола; 2 – *n*-нитрофенола; 3 – 1-нитрозо-2-нафтола; 4 – 2-нафтола; 5 – 1-нафтола от продолжительности контакта фаз

Время достижения сорбционного равновесия между растворами ГАС и эластичным ППУ не превышает 30 мин. Аналогичная зависимость установлена при сорбции жестким ППУ. В дальнейших исследованиях время контакта фаз составляет 30 мин; pH 1–3 исключает влияние ионизации ГАС на межфазное распределение.

Приводим данные по извлечению фенола, *n*-нитрофенола, 1- и 2-нафтолов, 1-нитрозо-2-нафтола, салициловой кислоты из водных сред с применением эластичного и жесткого ППУ (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R , %) при сорбции гидроксиароматических соединений жестким и эластичным пенополиуретанами; $m_{\text{ППУ}} = 0,04$ г, $V_{\text{водного раствора}} = 10$ см³, $c_{\text{исх}} = 0,01$ мг/см³

Гидроксиароматические соединения	Жесткий ППУ		Эластичный ППУ	
	D	R	D	R
Фенол	7,5	3	85	34
<i>n</i> -Нитрофенол	10,0	4	108	43
1-Нафтол	15,0	6	163	65
2-Нафтол	15,0	6	153	61
1-Нитрозо-2-нафтол	12,5	5	115	46
Салициловая кислота	12,5	5	112	45

Степень извлечения ГАС при сорбции жестким ППУ изменяется в пределах от 3 до 6 %, эластичным ППУ 34 – 65 %. На порядок более высокие значения R в системах с эластичным ППУ объясняются большей удельной поверхностью пор и возрастанием числа эфирных групп, кислород которых участвует в образовании Н-связи с ОН-группами ГАС. Извлечение ГАС происходит не только поверхностью полимерной матрицы, но и внутри нее (сорбция по экстракционному механизму).

С целью повышения степени извлечения ГАС полимерные сорбенты импрегнировали растворами ПЭГ-20000 и Tween-40 в хлороформе и гексановыми растворами ТОФО и ТОА. Концентрации модификаторов в импрегнирующих растворах изменялись (моль/дм³) в интервалах $4,2 \cdot 10^{-4} - 1,7 \cdot 10^{-3}$ (ПЭГ-20000), $3,2 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ (Tween-40), 0,05 – 0,2 (ТОФО и ТОА).

Независимо от природы ГАС импрегнирование жесткого ППУ растворами ПЭГ-20000 и Tween-40 приводит к незначительному изменению степени извлечения. Так, при экстракционно-сорбционном извлечении фенола, *n*-нитрофенола и нафтолов жестким ППУ, импрегнированным $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ раствором ПЭГ-20000, степень извлечения равна 6; 7 и 9 %. При извлечении импрегнантами, содержащими $2,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ раствора Tween-40, значения R изменяются в пределах 6 – 8 % (фенолы) и 9 – 12 % (нафтолы). Состав импрегнирующего раствора несущественно влияет на параметры извлечения ГАС.

Иные зависимости установлены при извлечении ГАС эластичным ППУ, импрегнированным растворами ПЭГ-20000 и Tween-40. С повышением концентрации ПЭГ-20000 до $8,4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ степень извлечения фенола,

n-нитрофенола и нафтолов возрастает незначительно, дальнейшее увеличение содержания ПЭГ-20000 в растворе снижает степень извлечения (рис. 2).

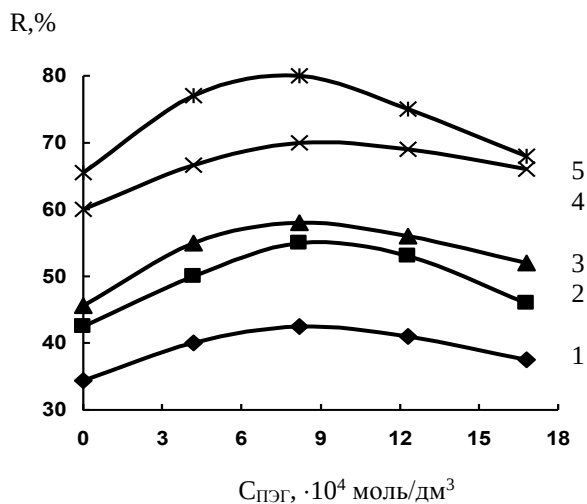


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 1 – фенола; 2 – *n*-нитрофенола; 3 – 1-нитрозо-2-нафтола; 4 – 2-нафтола; 5 – 1-нафтола от содержания ПЭГ-20000 в растворе, импрегнированного в эластичный ППУ

Аналогичная зависимость установлена при извлечении импрегнантами, содержащими растворы Tween-40. До точки экстремума возрастание экстракционно-сорбционных характеристик происходит вследствие пластифицирующего эффекта ПЭГ-20000 или Tween-40 на полимерную матрицу ППУ. Снижение степени извлечения обусловлено образованием на поверхности пор ППУ пленки и взаимным экранированием активных центров полимера и импрегнируемого в полимер компонента.

При обработке эластичного ППУ растворами ТОФО и ТОА степень извлечения ГАС возрастает в среднем на 30 % по сравнению с сорбцией неимпрегнированным ППУ. Увеличение содержания ТОФО или ТОА в импрегнируемой смеси приводит к возрастанию степени извлечения во всем изученном интервале концентраций органических оксида и амина (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Зависимость степени извлечения гидроксиароматических соединений от содержания триоктилфосфиноксид в гексановом растворе, импрегнированном в эластичный пенополиуретан

сто- фо, моль/ дм ³	Фе нол	<i>n</i> - Нит- рофе- нол	1- Наф тол	2- Наф тол	1- Нит- розо- 2- нафт ол	Сали- циловая кислота
0,05	44	51	76	72	69	67
0,10	58	60	85	82	79	78
0,15	60	67	91	89	86	87
0,20	65	72	93	91	89	93

Так, при импрегнировании эластичного ППУ 0,05 моль/дм³ раствором ТОФО в гексане извлекается 44 % фенола и 76 % 1-нафтола, при возрастании концентрации ТОФО до 0,2 моль/дм³ степень извлечения увеличивается до 65 % (фенол) и 93 % (1-нафтол). Такая же закономерность установлена при извлечении ГАС эластичным ППУ, импрегнированным раствором ТОА. Эффективность извлечения ГАС импрегнантами, содержащими ТОФО и ТОА, связана с образованием на поверхности ППУ новых активных центров и возникновением дополнительных водородных связей между ОН-группой ГАС и электроноактивной группой импрегнируемого раствора. При обработке эластичного ППУ растворами ТОФО в таблетку переходит 65–72 % фенолов, 89–93 % нафтолов, 93 % салициловой кислоты. При импрегнировании растворами ТОА значения *R* достигают 67–80 % (фенолы), 90–94 % (нафтолы).

Импрегнирование жесткого ППУ растворами ТОФО и ТОА повышает степень извлечения ГАС в 8–10 раз по сравнению с необработанным ППУ и зависит от содержания импрегнируемых компонентов (рис. 3).

Например, необработанным ППУ извлекается не более 3 % фенола. При введении в полимер 0,05 и 0,2 моль/дм³ раствора ТОА в гексане степень извлечения фенола возрастает до 22 и 40 %. Степень извлечения импрегнантами, включающими жесткий ППУ и растворы ТОА, повышается с 3–4 % до 40–47 % (фенолы) и с 5–6 % до 51–58 % (нафтолы). В системах с ТОФО полнота извлечения составляет 38–45 % и 48–52 % для фенолов и нафтолов 50 % – для салициловой кислоты.

Для повышения эффективности извлечения ГАС рекомендуется вводить в водный

раствор высаливатель [4,5]. На примере импрегнантов, включающих эластичный ППУ и 0,2 моль/дм³ растворы ТОФО и ТОА, изучено влияние сульфата аммония на экстракционно-сорбционные параметры ГАС.

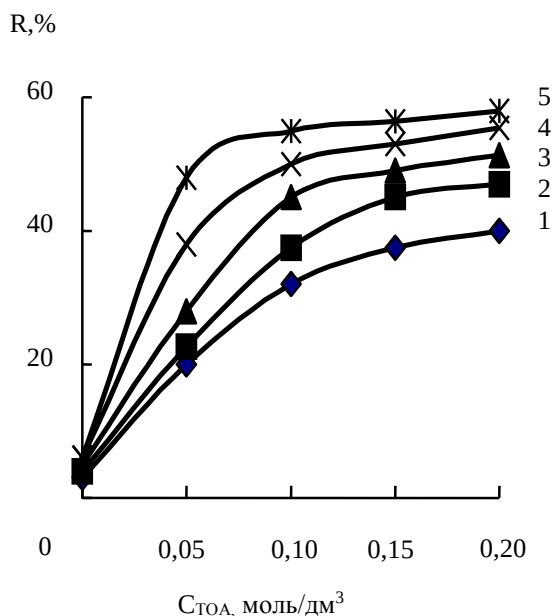


Рис. 3. Зависимость степени извлечения 1 – фенола; 2 – *n*-нитрофенола; 3 – 1-нитрозо-2-нафтола; 4 – 2-нафтола; 5 – 1-нафтола; от содержания ТОА в растворе, импрегнированного в жесткий ППУ

Концентрация высаливателя изменялась от 0,2 до 1 моль/дм³. С увеличением концентрации сульфата аммония до 1 моль/дм³ степень извлечения ГАС в системах с ТОФО возрастает до 71 % (фенол), 87 % (1 нафтол), 95 % (2 нафтол), 79 % (*n*-нитрофенол) и 97 % (СК). В системах с ТОА значения *R* достигают 73 – 85 % (фенолы) и 93 – 98 % (нафтолы). Независимо от природы импрегнируемого в ППУ раствора высаливание наиболее эффективно при извлечении гидрофобных нафтолов [5]. При этом происходит практически полное извлечение. При экстракции более гидрофильных фенола и *n*-нитрофенола для достижения *R* = 94–95 % рекомендуется по-

вторное извлечение в присутствии 0,2 моль/дм³ сульфата аммония импрегнантами эластичного ППУ, содержащими 0,2 моль/дм³ раствор ТОА в гексане.

Таким образом, степень извлечения гидроксиароматических соединений из водных сред при сорбции эластичным пенополиуретаном на порядок выше, чем жестким ППУ. Импрегнирование пенополиуретанов триоктилфосфиноксидом и триоктиламином значительно повышает степень извлечения фенолов и нафтолов. Введение в водную фазу высаливателя (сульфат аммония) повышает степень извлечения фенолов, нафтолов и салициловой кислоты на 4–6 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грушко, Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах [Текст]: справочник / Я. М. Грушко. – М.: Химия, 1989. – 286 с.
2. Калинкина, С.П., Экстракционно-сорбционное извлечение салициловой кислоты из водных сред пенополиуретаном, импрегнированным фосфорорганическими растворителями [Текст] / С.П. Калинкина, Л.А. Харитонova, О.Е. Ивахненко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. Т. 11. Вып. 4. – С. 482–487.
3. Коренман, И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений [Текст] / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1989. – 286 с.
4. Калинкина, С.П. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана [Текст] / С.П. Калинкина, П.Т. Суханов, Я.И. Коренман // Химия и технология воды. – 2002. Т. 24. – № 3. – С. 257–260.
5. Дмитриенко, С.Г., Сорбция фенолов пенополиуретанами [Текст] / С.Г. Дмитриенко, О.А. Косырева, И.В. Плетнев, О.И. Окина // ЖФХ. – 1992. Т. 66. – № 5. – С. 1421–1424.