

УДК 543.061

Доцент Е.В. Чурилина,

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра органической химии, тел. (473) 255-36-11

профессор П.Т. Суханов, профессор Я.И. Коренман,

студент А.Н. Ильин

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Двухфазные системы на основе поли-N-винилкапролактама для экстракционного концентрирования фенолов из водных растворов

Для экстракции фенолов из водно-солевых растворов применен водорастворимый полимер (поли-N-винилкапролактam). Установлены коэффициенты распределения и степень извлечения 14 фенолов, взаимосвязь между экстракционными характеристиками и строением распределяемого соединения.

The extraction of phenols from water-salt solutions was performed using a water-soluble polymer (poly-N-vinylcaprolactam). The distribution coefficients, the degree of extraction of 14 phenols, and interrelation between the extraction characteristics and structure of distributed compounds were determined.

Ключевые слова: экстракция, фенолы, водные растворы, поли-N-винилкапролактam.

Фенолы являются распространенными органическими загрязнителями окружающей среды и оказывают негативное влияние на здоровье людей. Жидкостная экстракция гидрофобными и гидрофильными растворителями применяется для извлечения и концентрирования токсичных фенольных соединений из многокомпонентных систем [1]. Перспективным направлением представляется применение нетоксичных полимеров, исключающих присутствие вреднодействующих органических растворителей. Поли-N-винилкапролактam (ПВК) характеризуется высокой гидрофильностью, нетоксичностью, биосовместимостью, способностью к комплексообразованию со многими органическими и биологическими объектами, в том числе с соединениями фенольной природы [2]. Сведения о распределении фенолов в системах с водорастворимым ПВК практически отсутствуют. Тем не менее такие системы рекомендуются для извлечения природных фенолов (антоцианы) из водных сред [3], т.к. они существенно расширяют возможности экстракционных методов разделения, извлечения и концентрирования. Исследование закономерностей экстракции токсикантов в новых

Ильин А.Н., 2012

системах на основе ПВК – актуальная задача современной аналитической химии.

Объекты исследования: фенол, 2-, 3- и 4-нитрофенолы, 2- и 3-метилфенолы (крезолы), 2-метоксифенол (гваякол), 2,4-, 2,6-динитрофенолы, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), 2-бром-6-нитрофенол, 2-иод-6-нитрофенол, 2,6-дибром-4-нитрофенол, 2-амино-4-нитро-6-хлорфенол. Эти соединения содержат различные электронодонорные и электроно-акцепторные заместители, что позволяет оценить влияние каждого из них и их совокупное воздействие на экстракционные равновесия в системе с водорастворимым полимером. Препараты очищали известными методами и идентифицировали по температурам плавления или показателям преломления.

Поли-N-винилкапролактam получали радикальной полимеризацией при 70 °C в изопропанолe в присутствии инициатора (динитрил азо-бисизомаляной кислоты), осаждали добавлением гексана и сушили в вакууме при 55 – 60 °C. Применяли полимер с молекулярной массой $M_n = 2,9 \cdot 10^4$, которую рассчитывали с учетом значения характеристической вязкости $[\eta]$ по формуле [2]: $[\eta] = 1,5 \cdot 10^{-4} M_n^{0,68}$.

Для высаливания применяли хлорид натрия и сульфат аммония (препараты квалификации х.ч.).

В сосуды с пришлифованными пробками помещали 10 см³ раствора фенола с известной концентрацией (10^{-4} – 10^{-5} моль/дм³), содержащего высаливатель, и подкисленного HCl (при изучении влияния pH растворы подщелачивали NaOH), добавляли 1 см³ раствора полимера с концентрацией 0,001 – 2 % мас. и экстрагировали на вибросмесителе до достижения межфазного равновесия (3 – 5 мин). После расслаивания водно-солевой и водно-органической фаз измеряли соотношение объемов равновесных фаз. В равновесном водном растворе фотометрически определяли концентрацию окрашенных фенолов по реакции с аммиаком.

Неокрашенные соединения (фенол, 2- и 3-крезолы, гваякол) определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином. Для этого отбирали 5 см³ водного раствора, добавляли 0,5 см³ аммонийного буферного раствора, по 0,25 см³ раствора 4-аминоантипирина и персульфата аммония с концентрациями 2 и 8 мас. %. Через 10 мин измеряли оптическую плотность раствора.

Эффективность экстракционного извлечения фенолов устанавливали по коэффициенту распределения D и степени извлечения R (%), вычисленным по формулам:

$$D = c_o / c_v ; R = D \cdot 100 / (D + r),$$

где c_o и c_v – равновесные концентрации фенола в органической и водной фазах, мг/см³; r – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Степень извлечения (R , %) фенола из водно-солевых растворов зависит от концентрации полимера и природы высаливателя (рис. 1)

Независимо от концентрации ПВК в системах с сульфатом аммония достигается более полное извлечение. Это обусловлено, во-первых, более полным вхождением воды в сольватные сферы ионов аммония, чем в сольватные сферы ионов натрия; во-вторых, особенностью ионов аммония, способных образовывать Н-связи и характеризующихся равными парциальными молярными объемами и одинаковым распределением электронов по уровням с молекулами воды.

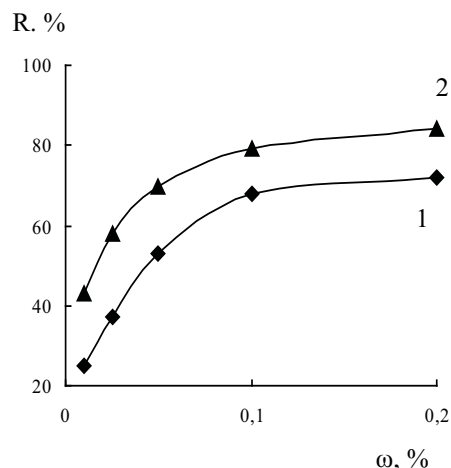


Рис. 1. Зависимость степени извлечения фенола от концентрации ПВК из растворов хлорида натрия (1) и сульфата аммония (2)

Для получения максимальных объемов выделяемой водно-органической фазы полимера применяли растворы солей с концентрациями, близкими к насыщению.

Для извлечения и концентрирования других фенолов применяли системы с сульфатом аммония в качестве высаливателя.

Эффективность экстракционного извлечения фенолов, которые относятся к слабым кислотам, зависит от pH водного раствора. Функция $R = f(\text{pH})$ для фенола в системе ПВК – NaCl (рис. 2, линия 1) согласуется с литературными данными для экстракционных систем с гидрофильными растворителями [2].

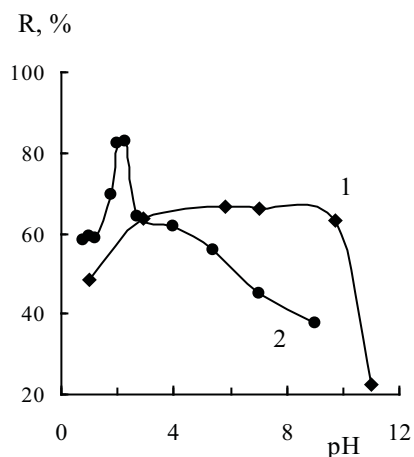


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенола (1) и 4-нитрофенола (2) от pH раствора в системе ПВК – хлорид натрия (концентрация ПВК – 0,1 г/мл)

В интервале pH 3 – 7 водного раствора эффективность экстракционного извлечения

практически не изменяется. При $pH > 8$ степень извлечения резко уменьшается, что объясняется уменьшением количества фенола в неионизированном состоянии. Однако впервые установлено, что при $pH < 3$ степень извлечения фенола резко снижается: в сильно кислой среде протонируются $>C=O$ -группы лактамных звеньев, степень взаимодействия между полимером и фенолом уменьшается.

Максимальная степень извлечения в системе 4-нитрофенол – ПВК – хлорид натрия достигается при $pH \approx 2$ (рис. 2, линия 2). В более кислой среде также протекает конкурирующий процесс протонирования групп $>C=O$ лактамных звеньев полимеров.

Экстракционные характеристики фенольных соединений зависят от их строения: положения и характера заместителя в ароматическом кольце, количества заместителей и их взаиморасположения (таблица).

Т а б л и ц а

Экстракционные характеристики фенолов в системах ПВК – $(NH_4)_2SO_4$ ($r = 10$; $n = 4$; $P = 0,95$)

Фенолы	$R, \%$	D
Фенол	74	$28,7 \pm 2,3$
2-Метилфенол	83	$52,0 \pm 4,1$
3-Метилфенол	83	$49,1 \pm 3,9$
2-Метоксифенол	85	$56,2 \pm 4,4$
4-Нитрофенол	95	230 ± 20
2-Нитрофенол	78	$35,4 \pm 2,8$
3-Нитрофенол	72	$25,2 \pm 1,5$
2,4-Динитрофенол	97	256 ± 22
2,6-Динитрофенол	65	$18,7 \pm 1,7$
2-Бром-6-нитрофенол	92	112 ± 9
2-Йод-6-нитрофенол	75	$35,3 \pm 2,8$
2,6-Дибром-4-нитрофенол	93	130 ± 10
2-Амино-4-нитро-6-хлорфенол	97	320 ± 25
2,4,6-Тринитрофенол	89	$85,6 \pm 6,8$

Введение нитрогруппы, атомов галогена и метильного радикала в молекулу фенола независимо от положения заместителя относительно фенольного гидроксильного повышает экстракционные характеристики фенольных соединений по сравнению с соответствующими величинами для незамещенных фенолов. Однако коэффициенты распределения 2-нитрофенола в 7 раз меньше, чем для 4-нитрофенола, что обусловлено внутримолекулярной Н-связью между OH - и NO_2 -группами. Присутствие двух нитрогрупп, экранирующих OH -группу (2,6-динитрофенол), еще больше снижает степень

извлечения дизамещенного как относительно 2-нитрофенола, так и незамещенного фенола (образование Н-связей стерически затруднено).

Меньшие кислотные свойства 3-нитрофенола ($pK_a=8,39$) и, как следствие, образование более слабых водородных связей с $C=O$ -группой звеньев ПВК обуславливают снижение эффективности экстракции по сравнению с *o*- и *n*-изомерами.

CH_3 -Группа индифферентна к образованию Н-комплексов с молекулами воды и полимера, поэтому при экстракции крезолов не проявляется влияние строения молекулы на количественные характеристики процесса.

С увеличением числа заместителей понижается гидрофильность нитрофенолов, эффективность экстракции возрастает. Так, присутствие в ортоположении атомов галогенов или накопление атомов галогена в молекуле органического соединения повышает степень извлечения. С уменьшением электроотрицательности (увеличение атомной массы) галогена, введенного в ортоположение молекулы нитрофенола, коэффициенты распределения для 2-йод-6-нитрофенола снижаются вследствие доминирования стерических взаимодействий по сравнению с индукционным эффектом.

Полученные данные о характере изменения R и D в зависимости от строения фенолов для ПВК согласуются с результатами, при жидкостной экстракции поли-N-винилпирролидоном [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Суханов, П.Т. Концентрирование и определение фенолов [Текст] / П.Т. Суханов, Я.И. Коренман. – Воронеж, 2005.
2. Чурилина, Е.В. Полимеры на основе N-винилкапролактама [Текст] : монография / Е.В. Чурилина, Г.В. Шаталов. – Воронеж, 2011. – 172 с.
3. Чурилина, Е.В. Применение водорастворимых поли-N-виниламидов для извлечения и концентрирования антоцианового красителя из водных сред [Текст] / Е.В. Чурилина, Г.В. Шаталов, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, В.М. Болотов // Журн. прикл. химии. – 2008. Т. 81. – № 4. – С. 690.
4. Чурилина, Е.В. Коэффициенты распределения фенола и его замещенных в системе сульфат аммония – поли-N-винилпирролидон - вода [Текст] / Е.В. Чурилина, П.Т. Суханов, Я.И. Коренман, А.Н. Иль-

