

УДК 543.541.5:547.562.1:542.958.6

В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева

**ТВЕРДОФАЗНЫЙ ЭКСТРАГЕНТ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЮ АРИЛДИАЗОНИЯ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛА**

Разработана схема получения нового твердофазного экстрагента (ТЭ) на основе кремнезема для селективного извлечения фенола из воды. Селективность действия ТЭ основана на образовании азосоединения между фенолом и ковалентно-закрепленной на поверхности  $\text{SiO}_2$  солью диазония. Определены оптимальные условия извлечения фенола в варианте динамического сорбционного концентрирования. Полное извлечение фенола из воды достигается в интервале  $\text{pH}$  7—10 и скорости пропускания  $0.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ . При этом коэффициенты распределения фенола достигают  $1 \cdot 10^4$  мл/г, а емкость до проскока фенола —  $0.376 \text{ мг/г}$ .

Высокая токсичность фенолов и их производных [1—2], способность к окислению [3—5] обуславливают потребность одновременного консервирования и концентрирования пробы на месте пробоотбора [6]. Наиболее перспективными для этих целей являются твердофазные экстрагенты (ТЭ) [7]. Для концентрирования фенолов применяют, например, пенополиуретан [8], карбонизованную древесную кору [9], модифицированные угли [10], волокна, покрытые полиакрилатом [11]. Извлечение фенола указанными сорбентами осуществляется или за счет образования межмолекулярных водородных связей или путем специфической сорбции матрицей. Поскольку оба взаимодействия относятся к слабым, то средство твердофазного экстрагента к фенолам незначительно и, соответственно, степень их концентрирования невысокая. Кроме того, известные ТЭ — неселективные. Более перспективными, по нашему мнению, являются ТЭ, способные образовывать с фенолами прочные ковалентные связи, обеспечивающие высокие степени извлечения. Известно, что активированные (содержащие метильные, гидроксильные, амино- или другие донорные группы) фенолы легко образуют азосоединения с солями арилдиазония. Эта особенность используется для селективного фотометрического определения фенолов [12, 13]. Нами предпринята попытка создать твердофазный экстрагент на основе кремнезема, способный вступать в реакцию азосочетания с активированными фенолами в растворе. Высокая стабильность азосоединений фенола, селективность их образования могут обеспечить значительные преимущества ТЭ с иммобилизованными солями арилдиазо-

ния при селективном концентрировании активированных фенолов по сравнению с известными ТЭ.

Цель данной работы — изучить возможность применения твердофазного экстрагента на основе кремнезема, модифицированного солью арилдиазония, для селективного концентрирования и консервирования микроколичеств фенола из воды.

В качестве носителя использовали макропористый кремнезем — силохром (С-120) с ковалентно закрепленными аминопропильными группами, синтезированный по методике [14]. Концентрация аминопропильных групп на его поверхности составляла  $1.8 \cdot 10^{-4}$  моль/г. Раствор модификатора — *n*-аминоацетофенона, перекристаллизованного из этилового спирта, готовили растворением навески реагента в толуоле (ч.д.а), диазотирующий раствор — смешиванием водных растворов  $2 \text{ М HCl}$  и  $0.25 \text{ М NaNO}_2$  в соотношении 1:1. Для приготовления  $0.01 \text{ М}$  раствора  $\text{KBF}_4$  в воде использовали препарат ч.д.а., без дополнительной очистки.

Исходный водный раствор ( $1 \text{ мг/мл}$ ) фенола, предварительно очищенного возгонкой, готовили согласно [15]. Растворы с меньшими концентрациями получали разбавлением исходного непосредственно перед использованием. Растворы  $2\%$  4-аминоантипирина,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $2 \text{ М NH}_4\text{OH}$  и  $0.01 \text{ М CH}_3\text{COOH}$ , боратные и ацетатные буферные растворы с  $\text{pH}$  4—10 готовили, как описано в работах [16].  $\text{pH}$  растворов контролировали на иономере лабораторном И-160М. Оптическую плотность растворов измеряли на КФК-2. Спектры диффузного отражения полученных сорбентов регистрировали на спектрофотометре

© В.Н. Зайцев, В.А. Халаф, Г.Н. Зайцева, 2006

Specord M-40 относительно MgO, ИК-спектры с Фурье-преобразованием записывали в таблетках без наполнителя на спектрометре Nexus-470 фирмы Nicolet.

Диазонийарилкремнезем (ДА-SiO<sub>2</sub>) синтезировали следующим образом: 10 г аминопропилсилохрома кипятили в 10 %-м растворе *n*-аминоацетофенона в толуоле в течение 1—3 ч, затем твердую фазу отфильтровывали и промывали в экстракторе Сокслета. Кремнезем массой (*m*) 0.1 г, содержащий на поверхности основание Шиффа (ШО-SiO<sub>2</sub>), помещали в колонку диаметром 2.5 мм, и через нее пропускали 20 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 0.25 М NaNO<sub>2</sub> в 2 М HCl. Колонку промывали 5 см<sup>3</sup> 0.01 М раствора KBF<sub>4</sub> и водой. Синтезированный диазонийарилкремнезем использовали сразу после получения.

Сорбционные характеристики ДА-SiO<sub>2</sub> исследовали в динамическом режиме. Для этого через колонку диаметром (*d*) 2.5 мм и высотой (*h*) 40 мм, наполненную ДА-SiO<sub>2</sub> (*m*=0.1 г) с помощью перистальтического насоса 2132 LKB Bromma пропускали 10 мл 10<sup>-4</sup> М водного раствора фенола, варьируя его кислотность и скорость (*v*) пропускания. Для изучения оптимального времени диазотирования использовали 3.75·10<sup>-5</sup> М раствор фенола с рН 8 и *v*=2 см<sup>3</sup>/мин. Степень извлечения фенола на ДА-Si изучали в зависимости от кислотности раствора (в интервале рН 4—10, *v*=2 см<sup>3</sup>/мин; скорости пропускания раствора фенола (при *v*=0.3—7 см<sup>3</sup>/мин и рН 9); количества пропущенного фенола (при рН 9 и *v*=0.5 см<sup>3</sup>/мин); степени разбавления раствора фенола (*V*=0.01—0.2 м<sup>3</sup>, рН 9, *v*=0.5 см<sup>3</sup>/мин, *n*<sub>фенола</sub>=4 мкмоль). Равновесную концентрацию фенола в водной фазе определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином [12].

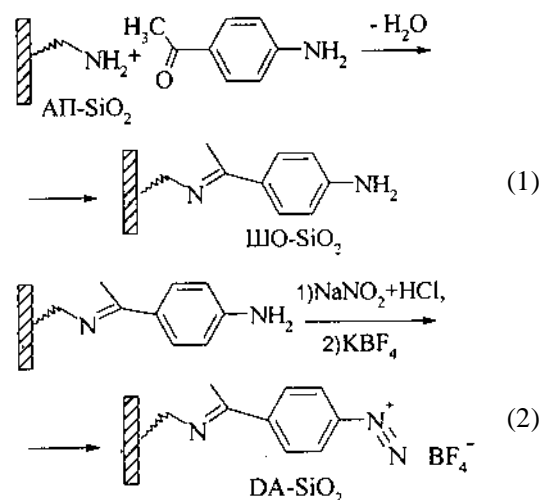
Границы стабильности во времени соли арилдиазония, ковалентно закрепленной на поверхности силохрома, изучали путем выдерживания ДА-SiO<sub>2</sub> в колонке в течение разных временных интервалов. После этого раствор фенола пропускали через колонку с кремнеземом в условиях, оптимальных для прохождения реакции азосочетания. Концентрацию неразложившихся диазогрупп устанавливали по уменьшению содержания фенола в растворе.

Количественные характеристики процесса сорбции рассчитывали, как описано в работе [17]. Количественную сорбцию (*A*) фенола твердофазными экстрагентами в динамическом режиме рассчитывали по формуле:

$$A = \sum_{i=1}^z (n_0 - n_k) / m,$$

где *n*<sub>0</sub> — количество молей вещества в объеме пробы до контакта с ДА-SiO<sub>2</sub>; *n*<sub>к</sub> — количество молей вещества в отобранной фракции (как правило 2 мл); *z* — число фракций; *m* — навеска сорбента, г.

Селективность адсорбции фенола на ДА-SiO<sub>2</sub> обеспечивается специфичностью реакции азосочетания активированных фенолов с иммобилизованными группами арилдиазония. Уменьшение вклада неспецифической сорбции на ТЭ достигается путем использования макропористой модификации кремнезема в качестве матрицы для иммобилизации. Ковалентное закрепление соли арилдиазония на кремнеземе осуществляли методом поверхностной сборки (схема 1 и 2):



Для этого аминопропилкремнезем (АП-SiO<sub>2</sub>) обрабатывали *n*-аминоацетофеноном, который образует с закрепленными группами основание Шиффа (схема (1)). Затем закрепленный ароматический амин диазотировали (схема (2)). Известно, что реакции на поверхности не происходят количественно. Поэтому необходимо учитывать возможность влияния непрореагировавших групп ТЭ. Особенностью предложенного метода синтеза ДА-SiO<sub>2</sub> является то, что аминопропильные группы, которые не вступили в реакцию образования основания Шиффа, при диазотировании количественно превращаются в адсорбционно неактивные спиртовые [18, 19].

Прохождение реакции по схеме (1) контролировали ИК-спектроскопически и по электронным спектрам диффузного отражения. В ИК-спектре ШО-SiO<sub>2</sub> возникают полосы, характерные



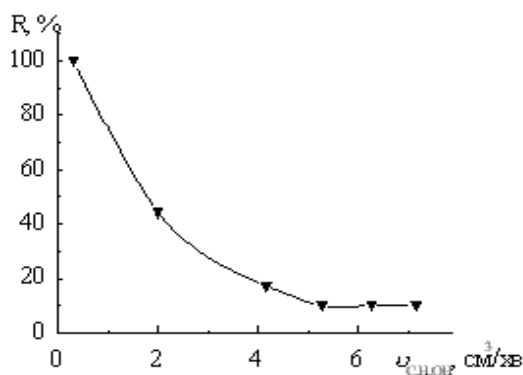


Рис. 3. Зависимость степени извлечения фенола на ДА-SiO<sub>2</sub> от скорости пропуска раствора.  $C_{C_6H_5OH} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $V_{C_6H_5OH} = 10$  см<sup>3</sup>;  $v_{HNO_2} = 7$  см<sup>3</sup>/мин; рН 9.

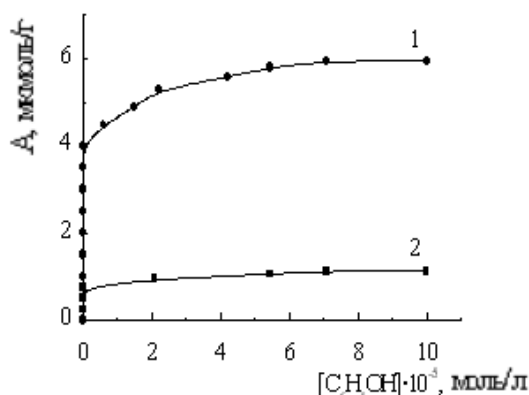


Рис. 4. Изотермы сорбции: 1 — ДА-SiO<sub>2</sub>; 2 — АП-SiO<sub>2</sub>.  $C_{C_6H_5OH} = 1 \cdot 10^{-4}$  М;  $v_{C_6H_5OH} = 0.5$ ,  $v_{HNO_2} = 7$  см<sup>3</sup>/мин; рН 9.

функциональными группами адсорбента, необходимо учитывать возможные кинетические ограничения, характерные для реакции азосочетания. Как видно на рис. 3, увеличение скорости пропуска раствора фенола через колонку уменьшает эффективность его извлечения ДА-SiO<sub>2</sub>. Количественное извлечение фенола из раствора достигается при  $v=0.5$  см<sup>3</sup>/мин практически во всем интервале его концентраций, вплоть до достижения насыщения сорбента (рис. 4). Изотерма сорбции фенола имеет Н-тип, что свидетельствует о химической природе взаимодействия фенола с привитыми арилдиазониевыми группами и подтверждает вывод об адсорбции фенола по схеме (3). Это указывает на высокое сродство ДА-SiO<sub>2</sub> к фенолу, что позволяет достигать значительных степеней концентрирования. Интервалы концентраций фенола для его количественного извлечения на изотерме сорбции определяет область Генри. В этой области ДА-SiO<sub>2</sub> извлекает до 0.376 мг фенола на грамм ТЭ.

Путем пропуска водных растворов фенола с различной концентрацией через колонку ДА-SiO<sub>2</sub> были рассчитаны коэффициенты его распределения. Установлено, что в диапазоне концентраций фенола  $10^{-4}$ — $10^{-7}$  М они достигают значений  $12 \cdot 10^3$  мл/г. Высокие значения коэффициентов распределения и сродство ДА-SiO<sub>2</sub> к фенолам делает предлагаемый адсорбент перспективным для твердофазной экстракции и консервирования микроколичеств фенола из природных и техногенных объектов.

РЕЗЮМЕ. Розроблено схему одержання нового твердофазного екстрагенту (ТЕ) на основі кремнезему для селективного вилучення фенолу з води. Селективність дії ТЕ базується на утворенні азосполуки між фенолом і ковалентно-закріпленою на поверхні SiO<sub>2</sub> солі арилдіазонію. Встановлено оптимальні умови вилучення фенолу в варіанті динамічного сорбційного концентрування. Повне вилучення фенолу з води досягається в інтервалі рН 7—10 і швидкості пропускання 0.5 см<sup>3</sup>/хв. При цьому коефіцієнти розподілу досягають  $1 \cdot 10^4$  мл/г, а ємність до проскоку фенолу — 0.376 мг/г.

SUMMARY. The scheme of a new solid phase extractant (SPhE) preparation scheme on the silica bases was developed for selective extraction of phenol from water. The selectivity of SPhE action is based on the formation of azocompound between phenol and covalently bonded groups of aryldiazonium salt on the silica surface. The optimum conditions of phenol extraction in the mode of dynamic sorption concentration were determined. It's shown that the complete extraction of phenol from water reaches in the range of рН 7—10 and the flow rate  $0.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Thus the distribution coefficients of phenol become  $1 \cdot 10^4$  ml/g, and capacity till phenol breakthrough — 0.376 mg/g.

1. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. -Л.: Химия, 1986.
2. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе / Пер. с англ. -М.: Химия, 1983.
3. Sjoblad R.D., Minard R.D., Bollag J.-M. // Pestic. Biochem. Physiol. -1976. -№ 6. -P. 457—463.
4. Yasuhara A., Okatami T., Shibamoto T. // Environ. Sci. Technol. -2003. -№ 37. -P. 1563—1567.
5. Evans C.S., Dellinger B. // Ibid. -2003. -№ 37. -P. 1325—1330.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984.
7. Кагановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. -Л.: Химии. 1990.
8. Мьшиак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Шаповалова Е.Н. и др. // Журн. аналит. химии. -1997. -52, № 10. -С. 1036—1041.
9. Edgehill R.U., Lu G.Q. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. -1988. -71, № 1. -P. 27—34.
10. Haghseresh F., Lu G.Q. // Energy & Fuels. -1998.

- № 12. -Р. 1100—1107.
11. *Moeder M., Schrader S., Franck U., Popp P.* // *Fresenius' J. Anal. Chem.* -1997. -**357**, № 3. -Р. 326—332.
  12. *Коренман И М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. -М.: Химия, 1975.
  13. *Khelaf K.D., Hasan B.A., Morales-Rubio A. et al.* // *Analyst.* -1994. -**41**, № 4. -Р. 547—548.
  14. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
  15. *ГОСТ 4212-76.* Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического, нефелометрического и других видов анализа. -Введ. 01.01.1977.
  16. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
  17. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1988.
  18. *Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А.* Начала органической химии. -М.: Химия, 1974. -Т. I.
  19. *Faltynki K.H., Jezorek J.R.* // *Chromatographia.* -1986. -**22**. -Р. 5—11.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 04.06.2004

УДК 543.422:(546.49+546.48+546.81)

**О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев, М.В. Сливка, С.Ю. Чундак**

### **РОЗРОБКА МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ (Hg, Cd, Pb) В ОБ'ЄКТАХ ДОВКІЛЛЯ**

Показана можливість екстракційно-фотометричного визначення сумарного і роздільного вмісту важких металів (Hg, Cd, Pb) в об'єктах довкілля з використанням 4-феніл-3-(4-піридил)-5-тіооксо-4,5-дигідро-1Н-1,2,4-триазол-1-карбодітіонової кислоти та основного барвника астрафлосину FF. На основі проведених досліджень утворення та екстракції йонних асоціатів металів із досліджуваними реагентами розроблені методики визначення вмісту важких металів у природних водах та ґрунтах.

Серед різноманітних проявів сучасної екологічної кризи найбільш загрозливого характеру набуває забруднення об'єктів навколишнього середовища. Це приводить до деградації природного середовища, погіршення умов життя людей тощо. Сполуки важких металів посідають особливе місце серед антропогенних забруднювачів довкілля. Йони важких металів і їх сполуки характеризуються не тільки високою токсичністю [1], але і здатністю до біоаккумуляції. Тому моніторинг вмісту сполук важких металів в об'єктах довкілля є актуальним. Крім того, часто виникає потреба оцінки сумарного забруднення об'єктів природного середовища сполуками важких металів, причому дослідження необхідно проводити безпосередньо на місці пробовідбору.

Для визначення вмісту важких металів у різноманітних об'єктах використовують ряд методів аналізу, які мають різні можливості і застосовуються у відповідності із поставленою метою. Для оперативного контролю об'єктів природного середовища кількість надійних і недорогих методів є обмеженою, що спонукає до пошуку нових аналітичних форм для визначення цих сполук. Зручними, простими і недорогими в апаратурному

оформленні залишаються фотометричні та екстракційно-фотометричні методи аналізу, які є достатньо чутливими і точними. Для фотометричного або екстракційно-фотометричного визначення йонів металів використовуються різні реагенти [2—6], проте пошук нових аналітичних форм для визначення йонів важких металів триває.

В ряді робіт [7—12] нами показано, що ефективними реагентами для визначення йонів важких металів, зокрема Hg (II), Cd (II) та Pb (II), є тіопохідні 1,2,4-триазолу, які в присутності основних барвників утворюють з йонами металів йонні асоціати (ЙА), що вилучаються органічними розчинниками. Такі аналітичні форми придатні для ефективного визначення йонів важких металів у різноманітних об'єктах, причому ряд таких екстракційних систем характеризуються високою селективністю, особливо що стосується визначення меркурію (II). В той же час, пошук нових більш ефективних реагентів для екстракційно-фотометричного визначення важких металів є актуальним, особливо що стосується сумарного визначення цих сполук в об'єктах довкілля.

Метою даної роботи є вивчення процесів утворення та екстракції йонних асоціатів Hg (II),

© О.Ю. Сухарева, С.М. Сухарев, М.В. Сливка, С.Ю. Чундак, 2006