УДК 541.123.4 : 541. 64 : 547.56

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАМИДОВ

Е. В. Чурилина[1], П. Т. Суханов[1], Г. В. Шаталов[2], Я. И. Коренман[1]

[1] *Воронежский государственный университет инженерных технологий*
[2] *Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 28.09.11 г.

Аннотация. Синтезированы водорастворимые и новые сшитые полимеры на основе N-виниламидов, которые применимы для извлечения и разделения токсичных фенолов из водных сред. Проведена сравнительная оценка сорбционных свойств синтезированных материалов.
Ключевые слова: экстракция, сорбция, фенолы, гидрофильные и гидрофобные полимеры.

Abstract. The water-soluble and new cross-linked polymers on the basis of N-vinylamides which are applicable for the extraction and separation of toxic phenols from aqueous media are synthesized. The comparative analysis of the sorption properties of the synthesized materials is spent.
Keywords: extraction, sorption, phenols, hydrophylic and hydrophobic polymers.

Фенолы относятся к опасным органическим токсикантам, влияющим на состояние окружающей среды и здоровье человека. Поэтому определение микроколичеств этих соединений в водах, почвах является актуальной задачей. Определение возможно после предварительного концентрирования, например экстракционными и сорбционными методами. Жидкостная экстракция гидрофобными и гидрофильными растворителями широко применяется для извлечения и концентрирования фенольных соединений из многокомпонентных систем [1]. Экстракция с применением водорастворимых полимеров, исключающая присутствие токсичных органических растворителей, обеспечивает практически полное извлечение и высокие коэффициенты концентрирования, а также безопасность работы персонала при проведении пробоподготовки. Полимеры класса N-виниламидов — поли-N-винилпирролидон (ПВП), поли-N-винилкапролактам (ПВК) занимают особое место среди водорастворимых полимеров, что связано с наличием широкого спектра практически важных свойств: высокая гидрофильность, нетоксичность, биосовместимость, способность к комплексообразованию со многими органическими и биологическими объектами [2, 3].

В последнее время особое внимание уделяется созданию сетчатых полимерных сорбентов для твердофазной экстракции, которая позволяет избегать ограничений жидкостной экстракции. На основе N-винилпирролидона (ВП) известны коммерческие сорбенты Oasis и Strata-X способные эффективно извлекать как гидрофобные, так и гидрофильные вещества, на них достигается более высокая степень извлечения, чем на сорбентах на основе полистирола [4]. Высокая комплексообразующая способность полимеров класса N-виниламидов по отношению к фенолам позволяет синтезировать на их основе новые полимерные сорбенты для твердофазной экстракции и применить их для аналитических и препаративных задач.

Цель работы — исследование возможности использования полимеров на основе N-виниламидов (как сетчатых, так и водорастворимых) для извлечения и разделения, а также установления закономерностей распределения фенольных соединений в системах водный раствор — полимерный экстрагент / сорбент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: фенол, 2- и 3-метилфенолы, 2- и 4-нитрофенолы, 2,4- и 2,6-динитрофенолы. Эти соединения содержат электронодонорные и электроноакцепторные заместители, а также различаются кислотными свойствами, что позволяет оценить влияние каждого заместителя на экстракционные равновесия в системах с полимерами. Препараты фенолов очищали известными методами [5] и идентифицировали по температурам плавления или показателям преломления.

© Чурилина Е. В., Суханов П. Т., Шаталов Г. В., Коренман Я. И., 2012

Для жидкостной экстракции применены водорастворимые гомо- и сополимеры на основе N-виниламидов: ПВП медицинского назначения с молекулярной массой $M_\omega = 1 \cdot 10^4$, ПВК ($M_\eta = 2{,}9 \cdot 10^4$), который получен радикальной полимеризацией по известной методике [6], а также сополимеры ВП с N-винилкапролактамом (ВК). Молекулярная масса ПВК рассчитана с учетом характеристической вязкости [η] по известному уравнению [2].

Радикальная сополимеризация ВК с ВП проведена при 70 °С в растворе этанола. Сополимеры осаждали из растворов гексаном, после чего сушили в вакууме при 55—60 °С. Состав сополимеров устанавливали ИК-спектроскопически (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70) по соотношению полос поглощения в области 1645 см$^{-1}$, отвечающих валентным колебаниям С=О группы ВК-звена и 1695 см$^{-1}$, характерных для С=О группы ВП-звена, расчет проводили согласно работе [7].

Синтез сетчатых сорбентов осуществлен радикальной сополимеризацией ВП и сшивающего агента — этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) в абсолютном метаноле в течение 16 ч (70 °С) в присутствии динитрила азо-бисизомасляной кислоты (инициатор). Полученный образец несколько раз промывали растворителем, сушили в вакуумном шкафу при 50—55 °С. После сушки полимер измельчали и отделяли фракцию с размером частиц 0,25 мм.

Методика экстракции: в сосуды с пришлифованными пробками помещали 10 см^3 раствора фенола с известной концентрацией (10^{-4}—10^{-5} моль/л), содержащего высаливатель, и подкисленного HCl, добавляли 1 см^3 раствора полимера 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 [8].

Неокрашенные соединения (фенол, 2- и 3-метилфенол) определяли фотометрически по реакции с 4-аминоантипирином [9].

Эффективность экстракционного извлечения фенолов устанавливали по коэффициентам распределения D и степеням извлечения (%):

$$D = C_0 / C_в \,;\; R = D \cdot 100 / D + r$$

где C_0 и $C_в$ — равновесные концентрации фенолов в органической и водной фазах, мг/см^3, r — соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Методика сорбции в статических условиях: в термостатируемый сосуд для экстракции помещали по 0,050 ± 0,001 г полимера и добавляли 10 см^3 анализируемого раствора. Сосуды встряхивали на вибросмесителе до установления сорбционного равновесия, сорбент отделяли от раствора центрифугированием. Равновесные концентрации фенолов определяли спектрофометрически (фотоколориметр КФК-2МП, λ_{max}, l = 1 см).

Значения степени извлечения (R, %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$R = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0,\; D = \mathrm{R} \cdot v \,/\, (100 - R) \cdot m$$

где C_0 и C — концентрации определяемого соединения в исходном растворе до и после сорбции соответственно, мг/см^3, v — объем анализируемого раствора, см^3; m — масса сорбента, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучено влияние различных факторов, позволяющих достигать максимального извлечения. Оптимальными для извлечения фенолов водорастворимыми полимерами являются следующие условия: pH (2—3), 40 мас. % раствор сульфата аммония в качестве высаливателя, продолжительность экстракции — 5 мин. При однократной экстракции в этих условиях извлекается до 54 % фенола в системах с ПВП и до 74 % в системах с ПВК. ПВК связывает фенолы в воде более эффективно, чем ПВП. Это обусловлено бо́льшей комплексообразующей способностью ПВК по сравнению с другими поли-N-виниламидами [2].

Образование комплексного соединения в изученных системах подтверждено экспериментально: в ИК-спектрах (рис. 1) системы ПВК — 4-нитрофенол (ПВК — 2,4-динитрофенол) установлено заметное смещение полосы поглощения с 1621 см$^{-1}$ (соответствует валентным колебаниям С=О группы полимера [2]) до 1402 см$^{-1}$. Известно [10], что в случае образования водородных связей может происходить существенное изменение частот колебаний групп, участвующих в ее формировании. Как правило [11], образование водородной связи с участием карбонильных групп приводит к снижению частоты и уширению полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы. Авторы работ [12, 13] такое снижение частоты колебания связывают с эффектом смещения π-электронной плотности от карбонильной группы. То есть комплексообразование фенолов с ПВК (или его аналогом ПВП) протекает за счет водородных связей с участием карбонильной группы.

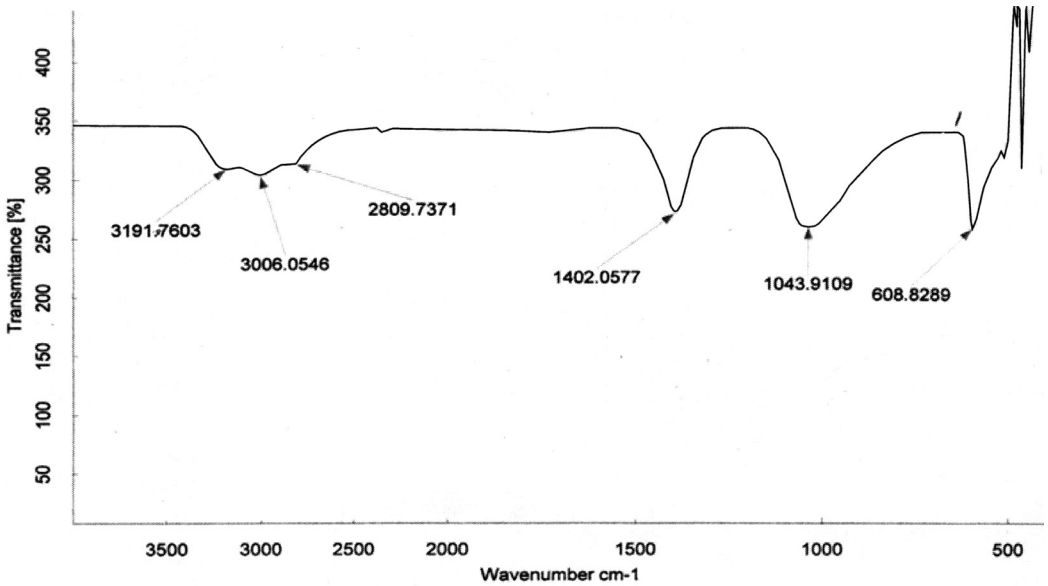

Рис. 1. ИК-спектр системы ПВК — 4-нитрофенол

Степень извлечения фенольных соединений зависит от строения извлекаемого вещества : характера и количества заместителей в ароматическом кольце, их взаимного расположения (табл. 1).

Введение заместителей (как электронодонорных — CH_3-группа, так и электроноакцепторных — NO_2-группа) в молекулу фенола, независимо от их положения повышает степень извлечения фенольного соединения. Присутствие нитрогруппы в 2-положении существенно снижает степень извлечения по сравнению с 4-нитрофенолом: внутримолекулярная водородная связь (2-нитрофенол) дезактивирует образование межмолекулярных Н-связей с полимером. Присутствие двух нитрогрупп, экранирующих ОН-группу (2,6-динитрофенол), еще в большей степени снижает степень извлечения дизамещенного как относительно 2-нитрофенола, так и незамещенного фенола (образование Н-связей стерически затруднено). Метильная группа индифферентна к образованию Н-комплексов с молекулами воды и полимера, поэтому ее положение в ароматическом кольце практически не влияет на экстракционные характеристики, например 2- и 3-метилфенола.

Сополимеризация позволяет изменить некоторые свойства, характерные для гомополимеров. Поэтому представляло интерес изучить распределение фенолов в системах на основе продуктов совместной полимеризации ВК с ВП. Установлено (рис. 2), что экстракционные характеристики фе-

Таблица 1

Степень извлечения фенолов в системах с гидрофильными полимерами

Фенолы	Полимер	
	ПВК	ПВП
Фенол	74	54
2-метилфенол	83	72
3-метилфенол	83	71
2-нитрофенол	78	57
4-нитрофенол	95	79
2,4-динитрофенол	92	92
2,6-динитрофенол	65	45

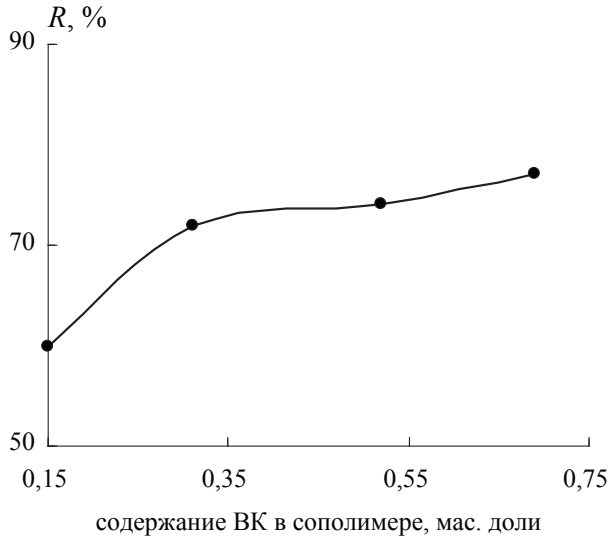

Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенола от состава сополимера ВК — ВП

нола существенно зависят от состава полученных продуктов: с увеличением доли ВК в сополимере степень извлечения повышается, что косвенно свидетельствует о большей комплексообразующей способности капролактамовых циклов по сравнению с пирролидоновыми.

Твердофазная экстракция позволяет исключить ограничения жидкостной, например, трудностей, возникающих при разделении органической и водной фаз вследствие образования устойчивых эмульсий. Новые сетчатые сополимеры на основе N-виниламидов применены для статической сорбции фенола, моно- и динитрофенолов из водных растворов, выбраны условия сорбции, обеспечивающие максимальное извлечение.

Установлено, что эффективность полимерных сорбентов зависит от природы функционального мономера, pH раствора (рис. 3), температуры, времени контакта фаз и от строения исследуемых фенолов (табл. 2).

Максимальная степень извлечения мононитрофенолов достигается в области pH < 3, что свидетельствует о том, что они извлекаются в молекулярной форме (pK_a = 7,16 для 4-нитрофенола). Расчет количества ионизированной формы в зависимости от pH (рис. 4) произведен, исходя из известных значений p*K* согласно [14]. Данные о влиянии pH согласуются с результатами, полученными при жидкостной экстракции растворами ПВП [15].

Значительные различия в коэффициентах распределения для мононитро- и 2,6-динитрофенола в системах с ВП могут позволить проводить их разделение (табл. 3) на стадии экстракции при анализе воды.

Данные об изменении R в зависимости от строения фенолов для ВП-ЭГДМА коррелируют с результатами, полученными при жидкостной экстракции ПВП. Это указывает на общность процессов, которые находятся в основе установленных закономерностей.

Таблица 2

Степень извлечения фенолов в системе с ВП — ЭГДМА (pH 3, t = 60 мин., m = 0,049—0,051 г, n = 4; P = 0,95)

Фенолы	*R*, %	*D*
Фенол	45	160 ± 11
4-нитрофенол	80	885 ± 71
2-нитрофенол	72	530 ± 37
2,4-динитрофенол	79	776 ± 54
2,6-динитрофенол	6	12,0 ± 0,7

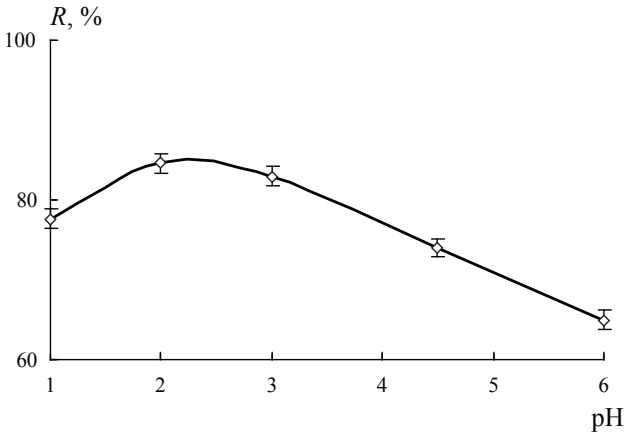

Рис. 3. Зависимость степени извлечения 4-нитрофенола от pH раствора на сорбенте ВП — ЭГДМА (*n* = 3; *P* = 0,95)

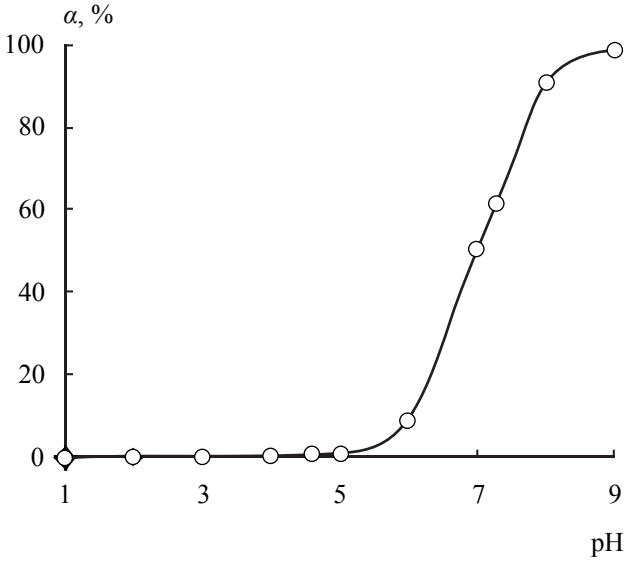

Рис. 4. Изменение степени ионизации (α) 4-нитрофенола от pH раствора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Суханов П. Т.* Концентрирование и определение фенолов / П. Т. Суханов, Я. И. Коренман. — Воронеж: Изд-во ВГТА, 2005. — 260 с.

2. *Кирш Ю. Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю. Э. Кирш. — М.: Наука, 1998. — 254 с.

3. *Чурилина Е. В.* Полимеры на основе N-винилкапролактама / Е. В. Чурилина, Г. В. Шаталов. — Воронеж: Изд-во ВГТА, 2011. — 172 с.

4. Жидкостно-хроматографическое определение фенолов после проточного сорбционного концентриро-

Таблица 3

Коэффициенты разделения ($\beta = D_1 / D_2$) фенолов в системе ВП — ЭГДМА

D_1 \ D_2	Фенол	4-нитрофенол	2-нитрофенол	3-нитрофенол	2,4-динитрофенол	2,6-динитрофенол
Фенол	—	0,2	0,3	0,4	0,2	13,3
4-нитрофенол	5,5	—	1,7	2,2	1,1	74,0
2-нитрофенол	3,3	0,6	—	1,3	0,7	44,2
3-нитрофенол	2,5	0,4	0,7	—	0,5	33,0
2,4-динитрофенол	4,8	0,9	1,5	2,0	—	64,7
2,6-динитрофенол	0,08	0,01	0,02	0,03	0,01	—

вания на сорбенте STRATA-X / А.С. Сохраняева [и др.] // Журн. аналит. химии. — 2010. — Т.65, № 11. — С. 1181—1189.

5. *Губен-Вейль И.* Методы органической химии / И. Губен-Вейль. — М.: Химия, 1967. Т. 2. — 1032 с.

6. Свойства водных растворов полимеров на основе N-винилкапролактама, содержащих антоциановый краситель / Е. В. Чурилина [и др.] // Вестник ВГУ: Сер: Химия, Биология, Фармация. — 2007. — № 2. — С. 56—58.

7. Сополимеризация N-винилкапролактама с винилацетатом и N-винилпирролидоном / Е. Е. Скорикова [и др.] // Высокомолек. соед. Сер. Б. — 1985. — Т. 27, № 11. — С. 869—871.

8. *Коренман Я. И.* Распределение *n*-нитрофенола в системах вода — сульфат аммония — гидрофильный спирт / Я. И. Коренман, Т. Н. Ермолаева, А. В. Мишина // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1994. Т. 37, вып. 4—6. — С. 36—40.

9. *Лурье Ю. Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. — М.: Химия. 1984. — 448 с.

10. *Казицына Л. А.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. — М.: Высшая школа, 1971. — 264 с.

11. *Браун Д.* Спектроскопия органических веществ: Пер. с англ. / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери.– М.: Мир, 1992. — 300 с.

12. *Joesten M. D.* Hydrogen Bonding / M.D. Joesten, L. J. Schaad. — M. Dekker, New York, 1974.– 250 с.

13. *Драго Р.* Физические методы в химии / Р. Драго. — М.: Мир, Т.1. 1981. — 423 с.

14. *Альберт А.* Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент; под ред. Б.А. Порай-Кошица. — М.: Изд-во Химия, 1964. — 180 с.

15. Коэффициенты распределения фенола и его замещенных в системе сульфат аммония — поли-N-винилпирролидон — вода / Е.В. Чурилина [и др.] // Журн. физ. химии. — 2011. — Т. 85, № 4. — С. 644—648.

Чурилина Елена Васильевна — доцент кафедры органической химии ВГТА, к.х.н.; e-mail: cdv2311@yandex.ru

Суханов Павел Тихонович — декан факультета экологии и химической технологии, профессор кафедры физической и аналитической химии ВГТА, д.х.н.; e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов ВГУ, д.х.н.; тел. (473) 220-89-56

Коренман Яков Израильевич — профессор кафедры физической и аналитической химии ВГТА, д.х.н.; e-mail: korenman@vgta.vrn.ru

Churilina Elena V. — senior lecturer of chair of organic chemistry, Voronezh State Technological Academy, Ph.D (chemistry); e-mail: cdv2311@yandex.ru

Sukhanov Pavel T. — dean of the faculty of ecology and chemical technology, professor of chair of physical and analytical chemistry, Voronezh State Technological Academy, grand Ph.D (chemistry); e-mail: pavel.suhanov @mail.ru

Shatalov Gennady V. — managing chair of high-molecular compounds and colloids, Voronezh State University, grand Ph.D (chemistry); tel.: (473) 220-89-56

Korenman Yakov I. — professor of chair of physical and analytical chemistry, Voronezh State Technological Academy, grand Ph.D (chemistry); e-mail: korenman@vgta.vrn.ru