

ISSN 1728-3817 (загальний)

ISSN 1728-2209 (серійний)



ВІСНИК

КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ХІМІЯ

42

2005

ТВЕРДОФАЗНИЙ ЕКСТРАГЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ 2,4,6-ТРИНІТРОФЕНОЛУ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Запропоновано адсорбент на основі кремнезему, модифікованого 2,3,5-трифенілтетразолієм для селективного вилучення полінітрофенолів з водних розчинів. Визначено межі стійкості адсорбенту. Досліджено ізотерми сорбції 2,4,6-тринітрофенолу на запропонованому адсорбенті та встановлено діапазон рН раціонального застосування адсорбенту. Знайдено оптимальні умови для динамічного концентрування 2,4,6-тринітрофенолу.

Silica with immobilized 2,3,5-triphenyltetrazole was proposed as an adsorbent for selective extraction of polynitrophenols from aqua solutions. Stability of adsorbent and sorption isotherms of 2,4,6-trinitrophenol have been investigated as well as pH region for adsorbent rational application. Optimal conditions for dynamic preconcentration of 2,4,6-trinitrophenol were determined.

Вступ. Полінітропохідні фенолу можуть становити серйозну небезпеку для життєдіяльності людини через їхню високу токсичність і вибухонебезпечність [1–3]. У результаті техногенних процесів (виробництво лаків, фарб, пестицидів, інсектицидів, гербіцидів і вибухових речовин) нітрофеноли потрапляють у воду [4]. Аналіз цих речовин може допомогти встановити джерело забруднення. Кількісну оцінку наявності нітропохідних фенолу на рівні гранично допустимих концентрацій можна отримати, використовуючи класичні екстракційно-фотометричні методи із застосуванням похідних триарилметану і ксантену [5–6], сорбційно-фотометричні [7], хроматографічні [8, 9] і вольтамперометричні [10, 11] методи аналізу. Проте вони потребують попередньої складної пробопідготовки й концентрування. Ефективним методом, що часто застосовується для рутинних аналізів, є динамічне сорбційне концентрування, або твердофазна екстракція. Висока спорідненість і селективність сорбенту з аналітом є головною

умовою його використання. Це спрощує пробопідготовку, підвищує точність і межу визначення, зменшує тривалість аналізу й витрати. Найперспективнішими сорбентами у цьому плані є такі, що дозволяють селективно та оборотно зв'язувати досліджувану сполуку.

Метою даної роботи було отримати сорбент для селективного вилучення 2,4,6-тринітрофенолу (PicrH) з водних розчинів. У результаті аналізу літературних даних було з'ясовано, що полінітрофеноли утворюють молекулярні комплекси з 2,3,5-трифенілтетразолієм хлоридом (Ph₃Taz·Cl). Виходячи з цього, нами було запропоновано твердофазний реагент на основі Ph₃Taz·Cl іммобілізованого на поверхні кремнезему.

Об'єкти й методи дослідження. Як носій для синтезу сорбенту використовували силкагель фірми "Мерк" (Si-60, фракція 0,2–0,5 мм), з ковалентно закріпленими групами етил-сульфоїксогрупами (SiO₂-SO₃H) за методикою описаною в роботі [13]. Згідно з даними рН-потенціометрич-

© В.А.Хапаф, В.М.Зайцев, С.О.Алексєєв, Г.М.Зайцева, 2005

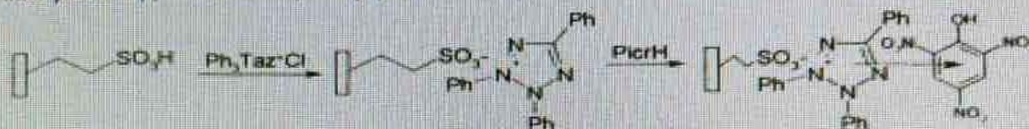
ного й кондуктометричного титрування концентрація іонопака груп (c_0) на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ становила 156 ± 2 мкмоль/л.

Розчин 2,3,5-трифенілтетрагідропіридину та 2,4,6-тринітрофенолу (ч.д.а.) готували згідно з [13], шляхом розчинення навивки реагентів у воді. 0,1 моль/л розчини KCl , HCl і NaOH готували за фіксаціями на деіонізованій воді. Буферні розчини з pH 2–9 готували додаванням до певного об'єму 0,04 моль/л розчину CH_3COOH , H_2PO_4 і H_2BO_3 різних об'ємів 0,2 моль/л NaOH .

Кислотність розчинів контролювали за допомогою іономеру лабораторного І-160М. ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням записували в таблетках без напівпровідника на спектрометрі "Nexus-470" фірми "Nicolet". Вимірювання оптичної густини розчинів проводили на приладі КФК-2. Швидкість пропускання розчинів регулювали за допомогою перистальтичного насоса "2132 LKB Bromma".

Методика експерименту. Методика приготування адсорбенту ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$) через скляну колонку ($5 \text{ мм} \times 10 \text{ см}$), заповнену $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ масою 0,5 г пропускати 10 мл 10^{-4} моль/л розчину $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ зі швидкістю $0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$. Після цього сорбент промивали дистильованою водою від надлишку модифікатора й висушували при температурі не вище 60°C .

Десорцію модифікатора з $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ вивчали в статичних умовах. До навивки сорбенту ($m_s = 0,1 \text{ г}$)



Вибір носія для іммобілізації $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$, по-перше, зумовлений широким спектром структурою кремнезему, що забезпечує йому кращі порівняно з полімерними сульфокатионітами кінетичні характеристики. По-друге, на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, не $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ не забарвлені, тому адсорбцію 2,4,6-тринітрофенолу можна легко контролювати візуально через утворення інтенсивно забарвленого молекулярного комплексу $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}^+$ з 2,4,6-тринітрофенолом.

Утворення $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ за схемою підтверджено даними ІЧ-спектроскопії. В спектрі $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ спостерігаються смуги при 1550 і 1450 см^{-1} (валентні коливання ароматичних кілець) і 700 см^{-1} ($\gamma\text{-CH}$ деформація коливання), типові для спектру індивідуального $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ відсутні в ІЧ-спектрі $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

За даними фотометричного аналізу концентрація 2,3,5-трифенілтетрагідропіридину на поверхні $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ становить 140 мкмоль/л. Порівнюючи це значення з концентрацією груп сульфокислоти, можна зазначити високу ефективність $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ у іммобілізації $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$. Слід відзначити, що концентрація груп на поверхні $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ не залежить від того Na^+ чи H^+ форма виділої матриці використана для синтезу. Дослідження залежності ступеня десорбції Ph_3Taz від кислотності розчину показало високу протитичну стабільність адсорбенту. У широких межах pH ($3-9$) ринкування адсорбенту майже не відбувається, у кислому середовищі досягається десорбція молекулярного комплексу Ph_3Taz^+ з 2,4,6-тринітрофенолом у розчин. Це дає можливість регенерувати адсорбент.

Для визначення оптимальних умов сорбції PicH на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ було вивчено залежність ступеня вилучення PicH з 10^{-4} моль/л розчину. В області pH $7-9$ спостерігається кінетичне вилучення PicH з розчину швидкістю майже $0,1 \text{ моль/л}$ при pH 2 PicH вилучається з розведення розчинів на 70% і 30% з певним pH ступеня вилучення з 2,4,6-тринітрофенолу швидко зростає. Максимальне значення Q_d досягає 30 мкг. Це свідчить на нашу думку про високу ефективність сорбенту в межах

додавали 10 см^3 розчину з певним значенням pH (що створювали розчинами HCl і NaOH) і перемішували протягом 30 хв . Водну фазу відокремлювали від сорбенту фільтруванням. Розподіл $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ між сорбентом і розчином контролювали шляхом аналізу водної фази. Рівноважну концентрацію реагенту в розчині визначали фотометрично за власним поглинанням $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ при 315 нм . Концентрацію закріпленого Ph_3Taz^+ на адсорбенті оцінювали за зменшенням його концентрації в розчині.

Вивчення сорбційних характеристик $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ у динамічних умовах використовували сильну колоноку діаметром 5 мм , наповнену сорбентом масою $0,3 \text{ г}$. При цьому висота шару сорбенту була 20 мм . Залежність сорбції PicH від кислотності середовища встановлювали за сталих об'ємів (10 см^3) і концентрацій (10^{-4} моль/л) аналіту в розчині та швидкості потоку ($0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$).

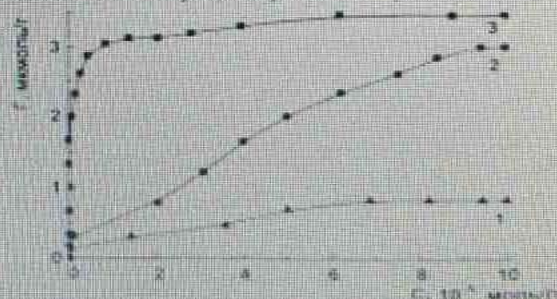
Динамічні ізо терми сорбції досліджували пропусканням $25 \text{ см}^3 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину PicH за різних швидкостей потоку ($0,2-2,5 \text{ см}^3/\text{хв}$). Вміст PicH (c_0) у розчині визначали спектрофотометрично за реакцією з гліоксином [5].

Результати та їх обговорення. Іммобілізація $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ відбувається за рахунок іонообмінної взаємодії солі з протонами ковалентно закріпленої на SiO_2 сульфокислоти відповідно до схеми:

вист вилучення PicH з розведених розчинів невеликою навивкою адсорбенту.

Вивчення ізо терм адсорбції PicH на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ у динамічних умовах проводили при pH $7-9$, тобто в області його максимального вилучення. Ізо терми адсорбції PicH (рис. 1) належать до L типу, якщо швидкість пропускання розчину $0,4-2,5 \text{ см}^3/\text{хв}$, і до H-типу при швидкості пропускання $0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$. Така форма ізо терм є свідченням того, що взаємодія між поверхневими групами й адсорбатом має хімічний характер.

Перехід ізо терм сорбції з одного типу в інший у разі зменшення швидкості потоку до $0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$ указує, що за час контакту ($t_c = m/V$), який дорівнює $1,5 \text{ хв/см}^3$, установлюється сорбційна рівновага.



Динамічні ізо терми сорбції PicH на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{-Ph}_3\text{Taz}$ (pH = 9). Швидкість пропускання PicH : 1 - $2,5 \text{ см}^3/\text{хв}$; 2 - $1,5 \text{ см}^3/\text{хв}$; 3 - $0,2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Головною особливістю молекулярного комплексу Ph_3Taz^+ з Ph_3Taz на поверхні кремнезему є наявність ринкового хілодиформу і адонію. При цьому Ph_3Taz локалізується в органічній фазі. Слід зазначити, що фенол і його метили, параолі, карбонільні й багато інших функціональних групних ринкових карбонільні частоти мутирують та

інші) не реагують з $\text{Rh}_2\text{Taz}^+\text{Cl}^-$, тобто вони не випускаються Rh_2Taz^+ на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

Висновки. Запропоновано адсорбент, придатний для кількісного селективного вилучення нітрофенолів з води в інтервалі pH 3-8, на фоні широкого класу органічних забруднювачів. Наявність простої процедури адсорбції Rh_2H робить його перспективним у використанні запропонованого як твердофазного екстрагенту в комбінованих сорбційно-хроматографічних методах аналізу. Установлено, що Rh_2H , як і в розчині, утворює молекулярний комплекс з Rh_2Taz^+ , іммобілізованого на поверхні $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$. Яскраво-жовте забарвлення комплексу дає можливість для розробки візуально-тестової методики визначення Rh_2H .

1 Мельников А.Н., Новосильов Е.В., Белан Р.С. и др. Справочник по лецитидам - М. 1985 2 Франке Э. Химия оправленияющих веществ - М. 1973 3 Грушич Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу - В. 1986 4 Li Z, Hut T, Donita R.S. Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant Modified Zeolite. J. Environ. Sci. Technol. - 2000 - vol. 34 - P. 3756-3761 5 Щорманов

УДК 543.544:546.96

СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ РУТЕНІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ КРЕМНЕЗЕМНОГО СОРБЕНТУ, ЩО МІСТИТЬ ТРИФЕНІЛФОСФОНІЄВІ ГРУПИ

Досліджено комплексутворення рутенію(IV) на поверхні сорбенту з хімічно закріпленими на силікаєві трифенілфосфонієвими групами в присутності в розчині додаткового ліганду - нітросо-R-солі. Установлено утворення забарвленого поверхневого комплексу. Розроблено методику сорбційно-спектрального визначення рутенію.

Complex formation of ruthenium was investigated on surface of silica adsorbent with chemically bound triphenylphosphonium groups in the presence of additional ligand, nitroso-R-salt, in solution. It was established that coloured surfaced complex is formed. A sorption-spectroscopic procedure was developed for determining ruthenium.

Вступ. Рутеній - елемент платинової групи, присутній у багатьох природних і промислових об'єктах. Попадання його в стічні і природні води пов'язані з аваріями на атомних установках і електростанціях, а також рутеній є одним із головних продуктів поділу урану, який характеризується найдовшим періодом напіврозпаду. Вміст рутенію в об'єктах, як правило, низький, що утруднює його пряме визначення. Тому виникає необхідність знизити межі визначення металу. Розв'язання цієї проблеми можливе тільки при сполученні ефективних способів концентрування та визначення.

Останнім часом значного розвитку набув сорбційно-спектральний метод, який входить до складу комплексуючих металу і його поділ відокремлення у Фазе сорбенту. В основу селективно-спектрального методу визначення елементів складано твердофазне комплексування з органічними і металевими реагентами. Це дозволяє створити селективну сорбцію, тобто вибірково на даній стадії сорбції виділяти тільки ті елементи, які зв'язані з металом у певній формі. Такі селективні сорбційно-спектральні методи дозволяють визначити елементи в концентраціях до 10^{-7} мг/л, а також в пробах, що містять великі кількості інших елементів. Такі методи широко використовують у промисловості, геології, агрохімії та інших галузях науки і техніки.

Методом селективного сорбційно-спектрального визначення рутенію(IV) в присутності нітросо-R-солі на поверхні сорбенту з хімічно закріпленими трифенілфосфонієвими групами, що містить додатковий ліганд, розроблено методику визначення рутенію(IV).

В.К. Экстракционно-фотометрическое определение нитрофенолов в биологической жидкости // Журн. аналит. химии - 2002 - Т. 57 № 2 - С. 130 6. Кореман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений - М., 1975 7. Щорманов В.К., Фурсова И.А. Фотометрическое определение полинитрофенолов // Журн. аналит. химии - 1997 - Т. 52 № 3 - С. 318 8. Кисилг А., Ташк С., Табоу К. HPLC of nitrophenols: determination of products of oil-soluble nitration of phenol // J. High Resolut. Chromatogr. and Chromatogr. Comm. - 1987 - Vol. 10, № 11 - P. 624-625 9. Витра А. Определение фенолов, м-, о- и л-крезолов, о-ксианофенола и п-нитрофенола в моче методом высокоэффективной ЖХ // J. Chromatogr. - 1990 - Vol. 535, № 1-2 - P. 311 10. Андреев И.Ю., Кушалова П.Л. Концентрирование фенолов колонистыми сорбентами // Журн. аналит. химии - 1995 - Т. 50, № 1 - С. 45 11. Мейстерин В.Н., Савельчикова С.В., Кудашева Ф.Х., Аморланова Ф.А. Изомер-селективные угольно-пастовые электроды для адсорбционного иммерсионного вольтамперометрического определения нитрофенола, нитроанилина и нитробензойной кислоты // Журн. аналит. химии - 2000 - Т. 55, № 6 - С. 650 12. Алексеев С.А., Забине В.Н., Фрессар Ж. Синтез и строение привитого слоя хромосомно модифицированных алкилсульфофосфатов // Изв. АН России, Серия Химия - 2003 - Т. 52, № 2 - С. 348-353 13. Коростелев Г.П. Притопление растворов для химико-аналитических работ - М. 1964.

Надійшло до редакції 25.03.04

Н.О.Диченко, канд. хім. наук,
А.К.Трохимчук, д-р хім. наук,
О.А.Циганович, інж.

Метою роботи було визначення умов сорбції рутенію(IV) сорбентом ТФФС у присутності в розчині додаткового ліганду - нітросо-R-солі розробка методики його визначення на поверхні методом спектроскопії дифузного відбиття.

Об'єкти та методи їх дослідження. У роботі використувували 3 мг/см² розчин $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{OCl})_4]$ у 4 молядм^3 нітросо-R солі, створюючи за реакцією з фосфорильною пробою розчинні зваржувальні шари на складі зваржувальних речовин. Розчин нітросо-R солі створювали розчиненням тонкої нітросо-R пропарату у воді. Методичне визначення рутенію проводили розчиненням RuO_4 в 10 мг/л концентрату на даній стадії сорбції виділяти тільки ті елементи, які зв'язані з металом у певній формі. Такі селективні сорбційно-спектральні методи дозволяють визначити елементи в концентраціях до 10^{-7} мг/л, а також в пробах, що містять великі кількості інших елементів. Такі методи широко використовують у промисловості, геології, агрохімії та інших галузях науки і техніки.

Результати концентрування рутенію(IV) в присутності нітросо-R-солі на поверхні сорбенту з хімічно закріпленими трифенілфосфонієвими групами, що містить додатковий ліганд, розроблено методику визначення рутенію(IV).

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту

Методика експерименту