



УДК 543.063

Селективное определение фенола в водных средах после экстракционно-хроматографического концентрирования

Калинкина С.П., Суханов П.Т., Рудаков О.Б., Харитонов Л.А., Орлова О.Л., Лисавцова Л.В.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Аннотация

В статических и динамических условиях изучена экстракция фенола, 1-нафтола, фенол-4-сульфокислоты и 1-нафтол-5-сульфокислоты из водных растворов пенополиуретаном, импрегнированным смесью нонан – трибутилфосфат. Для селективного хроматографического определения фенола в присутствии 1-нафтола и сульфокислот применено экстракционно-сорбционное концентрирование на хроматографических колонках с импрегнированным пенополиуретаном

Ключевые слова: фенол, 1-нафтол, сульфокислоты, концентрирование, разделение, экстракция, хроматография, анализ, импрегнированный пенополиуретан

Under static and dynamic conditions, it was studied extraction of phenol, 1-naphthol, phenol-4-sulphonic acids and naphthol-5-sulphonic acids from aqueous solutions by polyurethane foam impregnated with mixture nonan – tributylphosphate. For selective chromatographic phenol detection in the presence of 1-naphthol and sulfuric acids extractive sorptive concentrating in chromatographic column filled with impregnated polyurethane foam was used

Введение

Фенол – токсикант канцерогенного действия наряду с 1-нафтолом, фенол- и нафтолсульфокислотами содержится в сточных водах производства красителей, полимерных материалов, парфюмерных и формацевтических препаратов, лаков и красок [1]. Предельно допустимые концентрации фенола на 2 порядка выше, чем 1-нафтола (10^{-3} и 10^{-1} мг/дм³ соответственно). Сульфокислоты (фенол-4-сульфокислота, Ф4СК и 1-нафтол-5-сульфокислота, 1Н5СК) не относятся к высокотоксичным соединениям, однако их присутствие в промышленных стоках изменяет кислородный баланс водоемов и повышает «фенольный индекс» вод.

Проблемы экологического мониторинга обуславливают необходимость разработки надежного способа селективного определения фенола в водах. Решение задачи включает предварительное концентрирование фенола, поскольку присутствие в объектах окружающей среды на уровне следовых количеств делает невозможным его прямое определение. Эффективный способ извлечения, концентрирования и

разделения – колоночная экстракционная хроматография [2]. Распределение компонентов происходит между подвижной фазой (вода) и неподвижной (экстрагент), импрегнированной в пористый носитель; стадии экстракции и реэкстракции выполняются в динамическом режиме.

В качестве носителя неподвижной жидкой фазы (НЖФ) применен пенополиуретан ППУ-40-08С. Экстрагент – смесь инертного растворителя (нонан) с активным компонентом (трибутилфосфат, ТБФ), широко применяемая при жидкостной экстракции фенолов и нафтолов [3–6].

С целью оптимизации состава экстрагента изучено межфазное распределение фенола, 1-нафтола, Ф4СК, 1Н5СК в статических условиях изомолярными смесями нонан – ТБФ, импрегнированными в ППУ.

Эксперимент

Из промышленного листа полимера выбивали таблетки, очищали от примесей попеременно 0,1 моль/дм³ раствором HCl, дистиллированной водой до нейтральной реакции, ацетоном, после чего выдерживали до воздушно-сухого состояния. Таблетки взвешивали, помещали в бюкс, в течение 40 мин пропитывали изомолярными смесями нонан – ТБФ (содержание ТБФ изменялось от 0,1 до 0,9 мол. доли), выдерживали между слоями фильтровальной бумаги, затем в эксикаторе до постоянной массы. В сосуды с пришлифованными пробками помещали 25 см³ подкисленного до pH 2 – 3 анализируемого водного раствора и таблетку ППУ, которую прижимали стеклянным поршнем для удаления пузырьков воздуха. Растворы перемешивали на вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. Равновесные концентрации компонентов находили фотометрически по реакции с диазотированной сульфаниловой кислотой [7]. Оптические плотности растворов (А) измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Исследования проводили в линейной области зависимости $(c_0 - c) = f(c)$, где c_0 и c – концентрации фенола, 1-нафтола и сульфокислот в водном растворе до и после экстракции; исходные концентрации $c_0 = 10^{-2} - 10^{-3}$ мг/см³ исключали ассоциацию распределяемых соединений [8].

Эффективность экстракции оценивали по степени извлечения (R,%):

$$R = (c_0 - c) 100 / c_0.$$

Для получения фронтальных кривых сорбции 4 стеклянные колонки заполняли импрегнированными таблетками ППУ (высота набивки 9 см), промывали 10-кратным по отношению к объему набивки количеством воды.

Через каждую колонку со скоростью 10 см³/мин пропускали предварительно насыщенные экстрагентом и подкисленные до pH 1 – 3 растворы фенола, 1-нафтола (10^{-3} мг/см³), Ф4СК и 1Н5СК (10^{-2} мг/см³). На выходе из колонок собирали порции элюата объемом $V = 5$ см³, в которых устанавливали концентрации распределяемых соединений. Элюирование завершали при достижении равенства их концентраций в исходной водной пробе и элюате.

Результаты и их обсуждение

Независимо от природы распределяемого соединения их степень извлечения возрастает при импрегнировании ППУ смесями нонан – ТБФ по сравнению с сорбцией в отсутствие экстрагентов (табл. 1). Это происходит в результате

формирования на поверхности сорбента новых активных центров, способствующих образованию Н-связи между электронодонорным фосфорильным кислородом ТБФ и ОН-группой распределяемых соединений.

Оптимальным является эквимолярное соотношение компонентов смеси нонан – ТБФ. Уменьшение содержания ТБФ приводит к снижению степени извлечения, возрастание несущественно влияет на эффективность извлечения, но при этом повышается время установления межфазного равновесия в статических условиях и, как следствие, увеличивается расход подвижной фазы.

Масса экстрагента (НЖФ), нанесенного на ППУ [загрузка $\omega = (m_{\text{НЖФ}}/m_{\text{ППУ}})100\%$], зависит от времени контакта носителя и смеси нонан – ТБФ.

Таблица 1. Степень извлечения фенола (1), 1-нафтола (2) и 1-нафтол-5-сульфоислоты (3) пенополиуретаном, импрегнированным изомолярными смесями нонан – ТБФ

Содержание ТБФ в смеси с нонаном, мол. д.	1	2	3
0	56	65	24
0,1	66	74	23
0,3	78	85	28
0,5	87	92	34
0,7	88	95	37
0,9	91	97	40
1,0	93	97	42

Максимальная загрузка ППУ эквимолярной смесью достигается в течение 40 мин и составляет 48 % мас. В дальнейшем применяли ППУ, содержащий 48 % эквимолярной смеси нонан – ТБФ [9].

Эффективность экстракционно-хроматографического концентрирования анализов устанавливали по фронтальным кривым сорбции (на рис. 1).

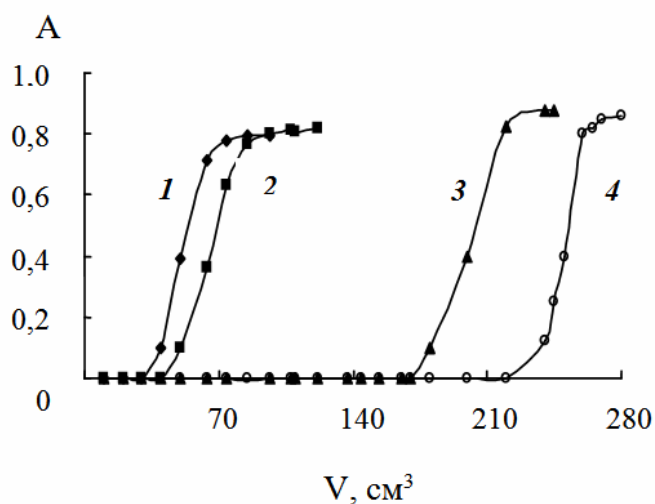


Рис.1. Фронтальные кривые сорбции Ф4СК (1), 1Н5СК (2), фенола (3) и 1-нафтола (4) пенополиуретаном, импрегнированным эквимолярной смесью нонан – ТБФ (загрузка пенополиуретана экстрагентом 48 % мас.)

Фенол и 1-нафтол сорбируются эффективно, сульфокислоты слабо удерживаются колонкой и «проскакивают» в первых порциях элюата. Общий объем

(см³) до проскока составляет для Ф4СК – 40, 1Н5СК – 53, фенола – 180 и 1-нафтола – 240.

Для десорбции применяли 0,1 моль/дм³ раствор NaCl, подщелоченный NaOH до pH 12,5–13, и 10⁻³ моль/дм³ раствор аммиака, скорость элюирования 2–3 см³/мин (рис. 2).

В приведенных условиях разделение смеси на отдельные компоненты не происходит. При элюировании щелочным раствором NaCl практически полностью (на 98 %) десорбируются все исследуемые соединения. При элюировании раствором аммиака сульфокислоты десорбируются полностью, фенол и 1-нафтол остаются в колонке. Для повышения селективности их определения в присутствии сульфокислот рекомендуется сначала элюировать сульфокислоты раствором аммиака, затем фенол и 1-нафтол – щелочным раствором NaCl.

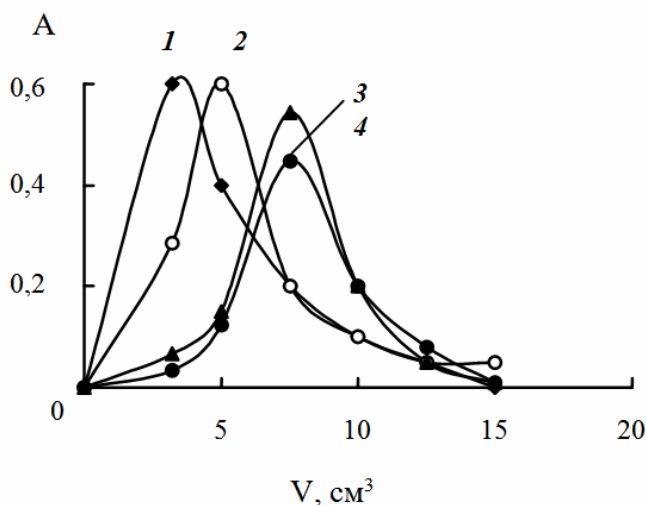


Рис. 2. Кривые элюирования фенол-4-сульфокислоты (1), 1-нафтол-5-сульфокислоты (2), фенола (3) и 1-нафтола (4) щелочным раствором NaCl

При пропускании через колонку, например, 500 см³ анализируемого раствора и последующей десорбции в 15 см³ элюата достигается 33-кратное концентрирование фенола и 1-нафтола. Для определения микроколичеств фенола в водных средах необходима вторая стадия концентрирования. К элюату добавляют HCl до pH 1–2 и высаливатель (сульфат лития) практически до насыщения, экстрагируют смесью гексан – этилацетат. Для оптимизации состава такой смеси изучена экстракция фенола, а также перешедшего в элюат 1-нафтола, изомолярными смесями гексан – этилацетат из насыщенных растворов Li₂SO₄. Экстракция описывается пологими синергетическими изотермами (рис. 3).

При экстракции смесями, содержащими 0,2 мол. д. гексана и 0,8 мол. д. этилацетата и соотношении исходных объемов водной и органической фаз 15 : 0,5, достигается практически полное извлечение фенола (95 %) и 1-нафтола (97 %). При двухстадийном концентрировании из 500 см³ водной пробы суммарные коэффициенты концентрирования составляют 950 (фенол) и 970 (1-нафтол).

Разработан способ хроматографического определения фенола в присутствии 1-нафтола в водных растворах после отделения сульфокислот и двухстадийного концентрирования.

Детектирование концентрата можно осуществлять методами высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) или газовой хроматографией (ГХ).

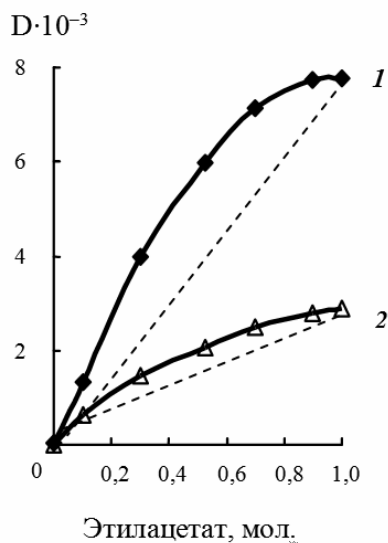


Рис. 3. Изотермы экстракции 1-нафтола (1) и фенола (2) изомольярными смесями гексан – этилацетат из насыщенных растворов сульфата лития; пунктиром указаны линии аддитивности

Способ селективного определения фенола в водных средах. Анализируемый водный раствор, содержащий фенол, 1-нафтол, Ф4СК и 1Н5СК, подкисляли HCl до pH 1–3 и пропускали с объемной скоростью 10 см³/мин через стеклянную колонку, заполненную 9 см³ пенополиуретана, импрегнированного эквимольярной смесью нонан – ТБФ (загрузка ППУ экстрагентом 48 % мас.). Колонку промывали 15 см³ дистиллированной воды, частично сорбированные сульфокислоты элюировали 30 см³ 10⁻³ моль/дм³ раствора аммиака. Колонку промывали дистиллированной водой (15 см³), первую порцию элюата и промывные воды отбрасывали, затем через колонку пропускали 15 см³ щелочного раствора NaCl, с объемной скоростью 3 см³/мин. Элюат собирали в делительную воронку, подкисляли до pH 1–3, насыщали сульфатом лития, добавляли 0,5 см³ смеси, содержащей 0,2 мол. д. гексана и 0,8 мол. д. этилацетата, экстрагировали 10 мин. К экстракту добавляли безводный сульфат натрия для осушения, полученный концентрат хроматографировали.

Условия хроматографирования методом ВЭЖХ: жидкостный хроматограф «Милюхром 4» колонка (80 · 2 мм) заполнена сорбентом Силасорб 600 (5 мкм), объем пробы 2 мкл, расход подвижной фазы (смесь гексана с этилацетатом в соотношении 94 : 6 об. %) 100 мкл/мин, фотометрирование при 274 нм. На хроматограмме фиксируется 2 пика, соответствующие фенолу и 1-нафтолу, которые идентифицировали по временам удерживания и количественно определяли по градуировочным графикам. Относительное стандартное отклонение времени удерживания ($s_r < 2\%$, $n = 10$) в пределах воспроизводимости, необходимой для установления идентичности пиков, в том числе при автоматизированной системе обработки данных. Применение смесей гексан – этилацетат с содержанием эфира более 6 об. % снижает селективность определения вследствие совпадения пиков; при меньших количествах эфира возрастают пределы обнаружения и время разделения смеси.

Условия хроматографирования методом ГХ: газовый хроматограф «Цвет - 500М», колонка длиной 2 м и диаметром 4 мм заполнена сорбентом Хроматон с нанесенной фазой OV-225 (3 – 5 %), расход газа-носителя (гелий) 60 см³/мин, температура испарителя, колонки и детектора 220, 130 и 180 °С. На хроматограмме

фиксируется 1 пик, соответствующий фенолу, содержание которого определяли по градуировочному графику.

Таблица 2. Хроматографическое определение фенола в присутствии 1-нафтола и 10 мкг сульфокислот в водных растворах после двухстадийного концентрирования; $n = 3$, $P = 0,95$

Введено, мкг/дм ³		Найдено, мкг/дм ³	
фенола	1-нафтола	фенола	s_r
2,5	–	2,1±0,3	0,06
–	2,5	–	–
3,0	2,5	2,6±0,3	0,04
5,0	–	4,4±0,6	0,05
–	5,0	–	–
5,0	5,0	4,3±0,5	0,05

Результаты анализа водных проб с различным содержанием фенола, 1-нафтола и фиксированным содержанием сульфокислот приведены в табл. 2.

Относительная погрешность в пределах 18 %, продолжительность единичного определения 2 – 2,5 ч, пределы обнаружения фенола 2,5 мкг/дм³.

Список литературы

1. Грушко, Я. М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах. Справочник / М.: Химия, 1989. – 286 с.
2. Экстракционная хроматография [Текст] / Под ред. Т. Брауна, Г. Герсини. – М.: Мир. 1978. – 627 с.
3. Суханов, П. Т. Экстракция нафтолов смесями алифатических углеводородов с активными растворителями / П. Т. Суханов, С. П. Калинкина, Я. И. Коренман // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1115 – 1118.
4. Коренман, Я. И. Экстракция фосфорорганическими растворителями в анализе фенолсодержащих растворов / Я. И. Коренман, А. И. Крюков, Т. А. Нефедова // Физ.-хим. методы анализа. Межвуз. сб. Горький. 1998. С. 85–87.
5. Медведева, О. М. Сорбция карбоновых кислот на пенополиуретанах [Текст] / О. М. Медведева, Е. Н. Мышак, С. Г. Дмитриенко, В. А. Иванов, О. А. Шпигун // Вестник МГУ. Сер. «Химия». 2002. Т. 43, № 1. С. 25 – 27.
6. Дмитриенко, С. Г. Сорбция фенолов полиуретанами / С. Г. Дмитриенко, О. А. Косырева, И. В. Плетнев, О. И. Окина // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1421 – 1424.
7. Коренман, И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И. М. Коренман. – М.: Химия. 1975. 359 с
8. Калинкина, С. П. Экстракционно-сорбционное извлечение нафтолов из водных сред с применением пенополиуретана / С. П. Калинкина, П. Т. Суханов, Я. И. Коренман // Химия и технология воды. 2002. Т. 24. № 3. С. 257 – 260.
9. Калинкина С.П. Фотометрическое определение 1-нафтола в присутствии нафтолсульфокислот после экстракционно-сорбционного разделения / С. П. Калинкина, П. Т. Суханов, Я. И. Коренман, Е. А. Чуркина.– Сорбц. и хроматогр. проц. 2005. Т. 5. Вып. 3. с. 350.