

поверхностно-активных веществ / О.Ю. Шашканова, Т.Н. Ермолаева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5. – С. 677 – 684.

5. Шашканова О.Ю. Новый метод диагностики аутоиммунных заболеваний, основанный на аффинной реакции на поверхности пьезокварцевого сенсора. 2. Исследование сорбции тиосоединений на золотых наночастицах и образования конъюгатов с анти-ДНК / О.Ю. Шашканова, Т.Н. Ермолаева // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 5 – С.685 – 693.

6. Мелихова Е.В. Оценка методов иммобилизации иммунореагентов на поверхности пьезокварцевых сенсоров для определения сульфопрепаратов в жидких средах [Текст] / Е.В. Мелихова, Е.Н. Калмыкова, С.А. Еремин, Т.Н. Ермолаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – № 1. – С. 351 – 364.

7. Мелихова Е.В. Применение проточного пьезокварцевого иммуносенсора для определения сульфаметоксазола в объектах окружающей среды / Е.В. Мелихова, Е.Н. Калмыкова, С.А. Еремин, Т.Н. Ермолаева [Текст] // Журнал аналитической химии. 2006. – Т.6. №.5. – С.737 – 741.

8. Shipway A. N. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications [Text] / A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner *Chemphyschem* – 2000. – V. 1. P. 18-52.

Мелихова Елена Владимировна - к.х.н., доц. кафедры химии, Липецкий государственный технический университет, кафедра химии, Липецк

Шашканова Ольга Юрьевна – аспирант кафедры химии Липецкий государственный технический университет, кафедра химии, Липецк

Ермолаева Татьяна Николаевна – д.х.н., профессор Липецкого государственного технического университета, Липецк, тел. 8(0742)328155

Melihova Elena V. - PhD, Chemistry Department, Lipetsk State Technical University, Lipetsk

Shashkanova Olga Yu. – Post-graduate Chemistry Department, Lipetsk State Technical University, Lipetsk

Ermolaeva Tatyana N. – doctor of science, professor of chemistry, Lipetsk State Technical University, Lipetsk, e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

УДК 541

Влияние рН на извлечение фенола в проточном растворе глауконитом ГБРТО и его фракциями

Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Цыганкова Л.Е., Акулов А.И.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 19.10.2010 г.

Аннотация

Изучена эффективность сорбции фенола из модельных растворов глауконитом и его фракциями как функция величины pH растворов, скорости потока, температуры и условий термической обработки адсорбента. Показано, что из щелочных растворов глубина сорбции достигает 99,99%.

Ключевые слова. фенол, глауконит, фракция, сорбция, глубина, кислотность, скорость потока, температура прокаливании

Efficiency of phenol sorption from model solution by glauconite and its fractions has been studied as function of solution pH, flux rate and temperature of adsorbent thermal processing. In the alkaline solutions the sorption depth reaches 99,99%.

Keywords. phenol, glauconite, fraction, sorption, depth, acidity, flux rate, temperature

Введение

Ранее [1, 2] показано, что глауконит месторождения Бондарского района Тамбовской области (ГБРТО) эффективно сорбирует фенол из его модельных растворов. Там же охарактеризованы природа и химический состав минерала, его адсорбционную способность по отношению к органическим соединениям ряда классов химических соединений и катионам тяжелых металлов. Изучен фракционный состав ГБРТО, сорбция им катионов жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}), Pb^{2+} , Cu^{2+} , фенола и анилина [1]. Показано, что посредством использования нескольких последовательных стадий сорбции удастся извлекать фенол из модельного раствора на 99% [2], а ионы меди (II) в проточном растворе – на 99,9% [3].

Однако в промышленных условиях водородный показатель сточных вод, содержащих фенол, как правило, изменяется в широких пределах [4]. В связи с этим важно выяснить влияние pH таких вод на извлечения из них фенола посредством сорбции глауконитом.

Цель настоящей работы – изучение возможной глубины сорбционной очистки глауконитом ГБРТО от фенола проточных модельных растворов в широком интервале их pH и скоростей истечения из адсорбера.

Объекты и методы исследования

Сорбционная колонка, используемая для адсорбции фенола глауконитом, в потоке раствора изображена на рис. 1. Наличие регулирующего вентиля (4) позволяет изменять скорость прохождения глауконита раствором в широких пределах. Второй особенностью используемого устройства является возможность смены корпусов колонки (3), выполненных из нержавеющей стали 12 X18 H10T или стекла «Перикс» и имеющих внутренний диаметр от 70 до 1,5 мм. Это, во-первых, предоставляет дополнительные возможности для регулирования скорости потока раствора, и, во-вторых, в случае стеклянной конструкции адсорбера, – контролировать во времени высоту столба глауконита.

Исследование проведено при комнатной температуре с использованием модельных растворов с исходным содержанием фенола 20 мг/л, концентрацию которого оценивали флуорометрическим методом (Флюорат – 0,2-3 М).

Высота столба адсорбента (95%-й глауконит) варьировалась в широких пределах. Для конкретных условий эксперимента она указана в тексте. Адсорбент

предварительно подвергали термической обработке при температурах (400, 300, 250 и 200) $\pm 10^0\text{C}$ в течение 20 минут [1, 2]. Использованы модельные растворы с 20 мг/л фенола (квалификации «ч.д.а.»).

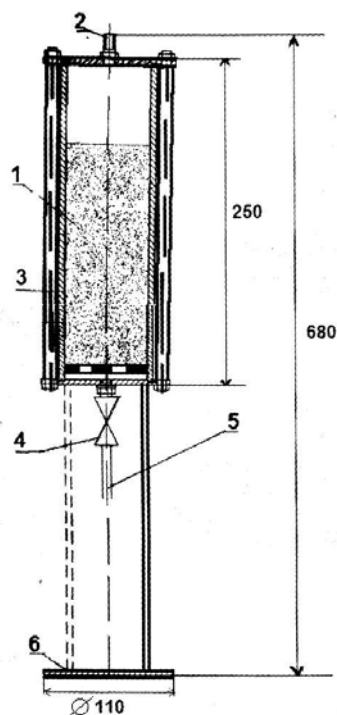


Рис. 1. Сорбционная колонка. 1 – глауконит, 2 – штуцер подачи, 3 – сменный корпус, 4 – вентиль, регулирующий скорость, 5 – штуцер выходной, 6 – подставка

Токсикологические и некоторые химические характеристики фенола.

Фенол – вещество 2-го класса опасности [5, 6]. Вызванные $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ острые отравления наблюдается его при попадании на кожу [7]. Еще опаснее нанесение на кожные покровы 70...80% - го раствора.

Отравление фенолом наблюдается при его концентрации в воздухе 8,8...12,2 мг/м³. Поражение $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ протекает в виде расстройства пищеварения, рвоты. Величины ПДК_{р.з.}($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) = 0,3 мг/м³, ПДК_{а.в.} = 0,003 мг/м³. Порог восприятия запаха – 4 мг/м³ [7]. Растворимость фенола в воде – 8,2 масс.% (15⁰C) [8], $K_a = 1 \cdot 10^{-10}$ [8] или $1,3 \cdot 10^{-10}$ [9]. В связи с этим гидролиз фенолятов щелочных металлов протекает достаточно глубоко. Для смещения равновесия реакции



вправо требуется избыток щелочи [9]. Величина рН эквивалентной точки при титровании раствора с содержанием 20 мг/л $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ близка к 10.

Оценим влияние величины рН на долю молекулярной формы фенола в растворе как слабой кислоты, диссоциирующей по уравнению (1).



С этой целью обозначим $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ через HA , а $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ - как A^- . Константа равновесия уравнения (1) передается зависимостью

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Учтем наличие равенства

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

Тогда

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{H}^+]}$$

и

$$C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + \frac{K_a [\text{HA}]}{[\text{H}^+]},$$

где C_{HA} и $[\text{HA}]$ - соответственно исходная и равновесная концентрации молекулярной формы фенола в растворе.

Следовательно

$$[\text{HA}] = \frac{C_{\text{HA}} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}, \quad (2)$$

а доля молекулярной формы фенола (МФФ) (α) в растворе равна

$$\alpha = [\text{HA}] / C_{\text{HA}} \quad (3)$$

Согласно расчета с использованием (2) и (3) концентрация МФФ при $\text{pH} = 3, 7$ и 10 равна $2,100 \cdot 10^{-4}$; $2,098 \cdot 10^{-4}$ и $1,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а величина α составляет соответственно $1,0$; $0,999$ и $0,5$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показано влияние ряда факторов на глубину извлечения фенола из модельных растворов. В качестве адсорбента использована фракция глауконита с эффективным размером частиц $43 \mu\text{м}$ и более (кривые 1 – 6) и исходный минерал без отделения самой мелкой фракции (кривые 7 и 8). Скорость истечения раствора из адсорбера составила $0,02 \text{ м/ч}$. Адсорбент прокален в течение 20 минут при 400°C .

При максимальной кислотности раствора ($\text{pH} = 3$) и высоте слоя сорбента 10 см глубина извлечения фенола (ρ) не зависит от продолжительности сорбции, по крайней мере, в течение первого часа и составляет порядка 72% . Снижение высоты слоя адсорбата вдвое уменьшает величину ρ на $2,5 - 3$,

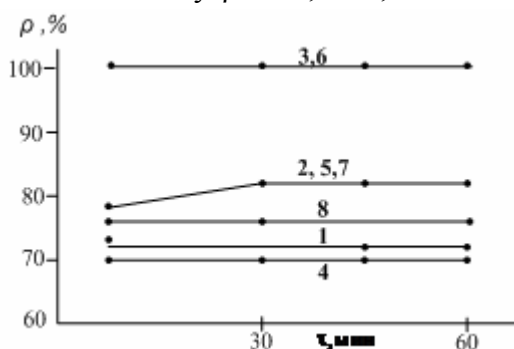


Рис. 2. Влияние продолжительности сорбции, pH исходного раствора и высоты слоя адсорбента (h) на глубину извлечения фенола (ρ). pH : 3 – 1 и 7; 7 – 2, 5, 7 и 8; 10 – 3 и 6. h , см: 10 – 1, 2, 3 и 7; 5,2 – 4, 5, 6 и 8

Влияние остальных факторов (продолжительности сорбции, pH), остается прежним. Отметим, что при pH , равном 3, фенол сорбируется на глауконите

исключительно в молекулярной форме, что следует из данных расчета по уравнению (2).

Повышение рН до 7, ведущее к появлению даже незначительного количества фенолят – анионов на 7 – 8% повышает глубину извлечения фенола (высота слоя глауконита 10 см, рис. 2, кривые 1 и 2). При этом на величине ρ не сказывается и двукратное снижение высоты h сорбирующего слоя ($h=5,2$; рис. 2, кривые 2 и 5).

Сорбционная способность глауконита в модельных растворах с рН = 10 резко возрастает, а величина ρ достигает 99,99% и вновь не зависит от высоты используемого в экспериментах поглощающего слоя сорбента (рис. 2, кривые 3 и 6). Различие в условиях эксперимента в этом случае по сравнению со средами с рН = 3 и 7 лишь в том, что доля фенолят – ионов достигает 50%, остальное составляет молекулярная форма C_6H_5OH .

Интересно было сопоставить полученные результаты с сорбцией на глауконите, также подвергнутом термической обработке при $400^{\circ}C$, но без последующего его разделения на фракции (иначе говоря без отделения частиц с поперечником a менее 43 мкм). Использование такого сорбента при очистке от фенола модельного раствора с рН = 7 не изменило величины ρ при высоте сорбирующего слоя 10 см и понизило практически на 5% в экспериментах с вдвое меньшим значением h (рис. 2, кривые 2, 5, 7 и 8).

Сорбция фенола фракцией с эффективным размером частиц 90 мкм и более позволила оценить влияние снижения удельной поверхности сорбента. Соответствующие данные, полученные при одновременном увеличении скорости истечения раствора фенола в 100 раз при прежней термической подготовке адсорбента, приведены на рис. 3. В этом случае при максимальной кислотности растворов (рН = 3) величина ρ снизилась при рН = 3 на 2 – 4% в зависимости от продолжительности сорбции (рис. 2 и 3), при рН = 7 коэффициент ρ вырос на 5...8% и появилась зависимость от высоты слоя адсорбата (рис. 3, кривые 3 и 4). И лишь в щелочном растворе величина ρ осталась прежней (рН = 10, рис. 2, кривые 5 и 6).

По-видимому, сорбируемость фенолят - ионов существенно превосходит соответствующий показатель молекулярной формы фенола. Причем, по мере сорбции анионов $C_6H_5O^-$ равновесие реакции (1) практически нацело сдвигается вправо.

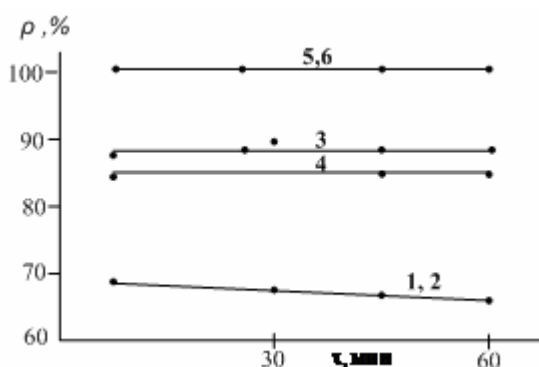


Рис. 3. Влияние времени сорбции и рН модельного раствора на степень извлечения C_6H_5OH (ρ) фракцией глауконита с эффективным размером частиц $a \geq 90$ мкм. Величина рН: 3 – 1 и 2; 7 – 3 и 4; 10 – 5 и 6. Высота слоя адсорбента, см: 10 – 1, 3 и 5; 5,2 – 2, 4 и 6

Важное технологическое значение для использования глауконита имеет температура термической обработки глауконита. Ее снижение повышает технологичность процесса и уменьшает энергозатраты. Соответствующие данные, характеризующие влияние этого фактора, представлены на рис. 4. Одновременно при проведении ряда экспериментов высота поглощающего слоя понижалась до 1 см.

При $pH = 3$ рост температуры термической обработки глауконита с 200 до 250 и 300⁰С повышает величину ρ при высоте поглощающего слоя 10 см (рис. 3, кривые 10, 13 и 16). Снижение h вдвое приводит к зависимости величины ρ от температуры только в интервале 250 – 300⁰С, причем ее рост вновь ведет к повышению ρ (рис. 3, кривые 11, 13 и 17). Использование $h = 1$ см обуславливает более сложную зависимость $\rho = f(t)$. Повышение температуры термической обработки фракции глауконита (с размером частиц 43 мкм и более) увеличивает ρ на 3 – 4%. Дальнейший ее рост, напротив, уменьшает ρ (рис. 4, кривые 12, 15 и 18).

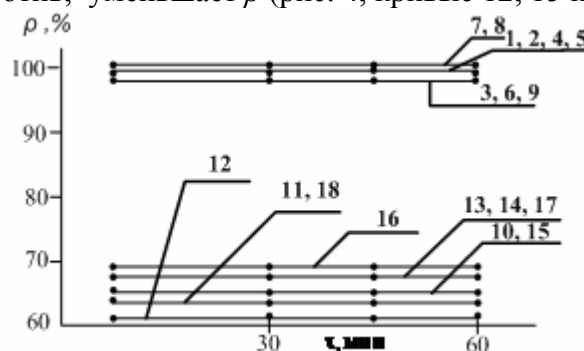


Рис. 4. Влияние времени сорбции, pH раствора, температуры t термической обработки и высоты слоя сорбента на степень извлечения фенола из модельных растворов (ρ) фракцией глауконита с $a \geq 43$ мкм. t , ⁰С: 200 – 1...3; 250 – 4...6 и 13...15; 300 – 7...9 и 16...18. pH : 3 – 10...18; 10 – 1...9; h , см: 10 – 1, 4, 7, 10, 13 и 16; 5,2 – 2, 5, 8, 11, 14 и 17; 1 – 3, 6, 9, 12, 15 и 18

Переход к щелочным модельным растворам фенола приводит к следующему. При максимальной величине $h = 10$ см рост температуры термической обработки адсорбента систематически повышает ρ (кривые 1, 4 и 7), хотя температурный эффект невелик и не превышает 1,5%. Причем близкое к 100%-му удаление фенола наблюдается на фракции глауконита, высушенной при 300⁰С (рис. 4, кривая 7). Снижение h вдвое не изменяет наблюдаемой картины (рис. 4, кривые 2, 5 и 8). Понижение величины h на порядок обуславливает отсутствие температурного эффекта и уменьшает глубину извлечения фенола из модельного раствора на 4,5 – 5,0% (рис. 4, кривые 3, 6 и 9).

Рассмотрим более обстоятельно роль высоты поглощающего слоя и скорости движения потока модельного раствора через адсорбер на глубину извлечения фенола (рис. 5). Исследования в этом случае проведены только со щелочными средами, поскольку они позволяют достичь наиболее глубокого уровня очистки.

Влияние высоты слоя адсорбента после термической обработки при 400⁰С на ρ модельного раствора фенола весьма значительно в области малых h . При высоте сорбирующего слоя 1 см возрастание скорости потока в направлении

$$V = 0,02 \rightarrow V = 0,2 \rightarrow V = 2,0 \text{ м/ч}$$

заметно снижает с повышением V глубину сорбции фенола (рис. 5, кривые 1, 3, 6). С увеличением h в 5 раз и более эффект высоты сорбирующегося слоя отсутствует.

Подобная картина имеет место как через 5 минут от начала сорбции, так и спустя 60 минут после выхода раствора из адсорбера.

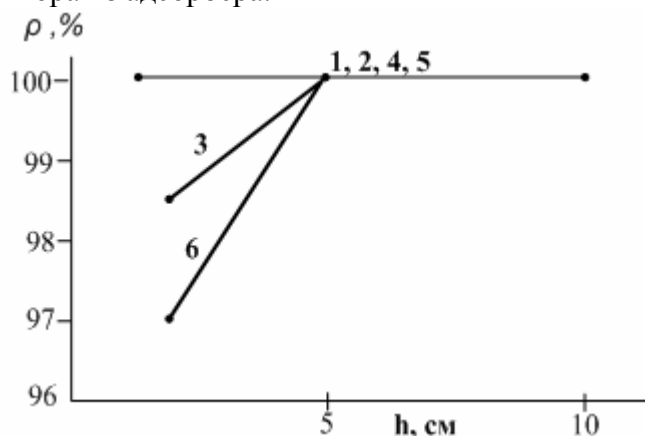


Рис. 5. Влияние высоты слоя сорбента, скорости истечения V раствора с $pH = 10$ из адсорбера и продолжительности сорбции τ на степень извлечения фенола (ρ) фракцией глауконита с $a \geq 43$ мкм: V , м/ч: 1, 2, 4 и 5 – 0,02...0,20; 3 и 6 – 2,0; τ , мин: 1, 2, 4 и 5 – 5...60; 3 – 5, 6 – 60

Заключение

1. Очистку водных растворов от фенола целесообразно проводить при их защелачивании до $pH = 10$.

2. Адсорбция фенола на глауконите и его фракциях из щелочных растворов протекает с глубиной до 99,99%, что обусловлено более интенсивной сорбцией фенолят – ионов, чем молекулярной формы веществ.

3. При сорбционной очистке от фенола глауконитом слабощелочных растворов нецелесообразно их защелачивание до величин pH , больших 10.

Список литературы

1. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И., Румянцев Ф.А. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 126 – 136.
2. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Акулов А.И. Извлечение фенола из водных растворов глауконитом. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 500 – 505.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И. Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 6. С. 930 – 937.
4. Корчагин В.И. Защита окружающей среды в производстве эластомерных композиций. Дисс... доктора технических наук. Воронеж. 2008. 330 с.
5. Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест: СанПин 2.1. 6.1032 – 01. Утв. Главным санитарным врачом РФ 17.05. 2001 – Изд. Офиц. – М.: ИИЦ Минздрава России. 2001. – 12 с.

6. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: ГН 2.1.7. 2041 – 06. Утв. Главным санитарным врачом РФ 19.01. 2006 – Изд. Офиц. – М.: ИИЦ Минздрава России. 2006. – 15 с.
7. Вредные вещества в промышленности (под редакцией Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной). М.: Химия. Т. 1. (органические вещества). 1976. 592 с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 252 с.
9. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия. 1969. Т. 2. 663 с.

Вигдорович Владимир Ильич - проф. кафедры «Химия» Тамбовского государственного технического университета, Тамбов

Vigdorovich Vladimir I. – doctor of chemical sciences, professor of department “Chemistry” in Tambov State Technical University, Tambov

Цыганкова Людмила Евгеньевна – д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Tsygankova Lyudmila E. - doctor of chemical sciences, professor, chief of analytic and inorganic chemistry department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

Акулов А.И. – аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов

Akulov A.I. – post-graduate student in Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov

УДК 543.54+635

Влияние добавок ионов металлов в рабочий электролит на электрофоретическое разделение ароматических гидроксид- и аминокислот

Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

Маркова О.И.

ООО ЦКП «Аналитическая спектроскопия» Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 3.11.2010 г.

Аннотация

Методом капиллярного зонного электрофореза (КЗЭ) изучено влияние добавок ионов металлов (Cu^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) в состав рабочего электролита на увеличение селективности разделения ароматических гидроксид- и аминокислот за счет процессов комплексообразования.

Предложены схемы электрофоретического анализа реальных объектов с использованием ионов Cu^{2+} в составе рабочего буфера.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, ароматические гидроксид- и аминокислоты, комплексы с ионами металлов
