



УДК 543.544 : 541.64

## Сорбция фенола и крезолов из водных растворов сетчатыми полимерами на основе N-винилпирролидона

Суханов П.Т., Чурилина Е.В., Губин А.С., Кузнецова И.С.,  
Чистякова А.А., Машкина А.А.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж*

Шаталов Г.В.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 27.02.2012 г.

### Аннотация

Синтезированы сетчатые сополимеры на основе N-винилпирролидона и этиленгликольдиметакрилата, в том числе с молекулярными отпечатками 4-нитрофенола и изучены их сорбционные характеристики по отношению к фенолу, о- и м-крезолам. В статических условиях установлены закономерности извлечения и концентрирования фенола, о- и м-крезолов данными сорбентами в зависимости от температуры раствора, присутствия поверхностно-активного вещества, природы и концентрации высаливателей.

**Ключевые слова:** фенол, крезолы, сорбция, полимерные сорбенты, полимеры с молекулярными отпечатками, водные растворы

Crosslinked copolymers on the basis of N-vinylpyrrolidone and ethylene glycol dimethacrylate, including molecularly imprinted 4-nitrophenol were synthesized and sorption characteristics of these materials with respect to phenol, o- and m-cresols was studied. The regularities of extraction and preconcentration of phenol, o- and m-cresol on new sorbents, depending on the temperature of the solution, the presence of surface-active substance, nature and concentration of salting-out agents was determined under static conditions.

**Keywords:** phenol, cresols, sorption, polymeric sorbents, molecularly imprinted polymers, aqueous solutions

### Введение

Фенолы являются токсичными соединениями, их содержание нормируется в питьевой воде [1], источниках культурно-бытового, хозяйственно-питьевого назначения [2] и рыбохозяйственных водоемах [3], а также в почвах [4]. Санитарно-гигиенические нормативы относят фенолы к соединениям I и II класса опасности, характеризующимся высокой степенью токсичности.

Определение микроколичеств фенолов в водных и почвенных растворах или непосредственно в твердой фазе почвы представляет собой сложную аналитическую задачу. При решении многих аналитических и природоохранных задач требуется установить микроколичества конкретного гидроксиароматического соединения, а не суммарное содержание фенолов. Задачи могут быть решены применением способов концентрирования, сочетающих селективность и высокую (97 – 99 %) степень извлечения.

Извлечение и концентрирование гидроксиароматических соединений осуществляют с применением современных методов (твердофазная экстракция, газовая экстракция, сорбция и других способов) [5]. Сорбционное концентрирование обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования, исключает применение токсичных растворителей. Перспективным направлением в повышении селективности извлечения является применение новых полимерных сорбентов на основе виниловых мономеров, в том числе с молекулярными отпечатками извлекаемых веществ [6–9]. Среди виниловых мономеров практический интерес представляют полимеры на основе N-винилпирролидона (ВП), которые содержат полярные карбонильные группы, что позволяет эффективно извлекать как гидрофобные, так и гидрофильные фенолы [10].

Цель работы – изучение сорбционных свойств сетчатых и импринтированных полимеров на основе ВП по отношению к гидроксиароматическими соединениям (фенол, крезолы).

## Эксперимент

Объекты исследования (фенол, *o*- и *m*-крезолы) являются наиболее распространенными экотоксикантами в водной среде. Фенол, а также алкилфенолы – слабые кислоты:  $pK_a$  для фенола, *o*- и *m*-крезолов составляет 9,6; 10,3 и 10,2 соответственно, растворимость в 100 г воды составляет 8,2 г фенола, 3,1 г *o*- и 2,4 г *m*-крезола [11].

Фенолы очищали известными методами [12] и идентифицировали по температурам плавления и/или молярным коэффициентом поглощения растворов.

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) 4-нитрофенола получали радикальной сополимеризацией ВП и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат, ЭГДМА) в абсолютизированном метаноле в течение 16 часов (70 °С) в присутствии динитрила азо-бисизомаляной кислоты (инициатор). Полученный полимер несколько раз промывали растворителем, сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 50 – 55 °С. После сушки полимер измельчали, отделяли фракцию с размером частиц 0,25 мм. В аппарате Сокслета из сорбента экстрагировали оставшиеся 4-нитрофенол и мономеры. После экстракции полимер извлекали и 2 часа сушили в вакууме при 50 – 55 °С.

Полимеры сравнения (ПС) синтезировали аналогично в отсутствие 4-нитрофенола.

Сорбцию проводили в статических условиях. В термостатируемый сосуд помещали по  $(0,020 \pm 0,001)$  г полимера и добавляли 5 см<sup>3</sup> водного или водно-солевого раствора исследуемого соединения (концентрации фенолов в исходном растворе были в области линейности изотермы сорбции и составляли  $10^{-3} - 10^{-6}$  моль/л). Сосуды встряхивали до установления сорбционного равновесия, сорбент отделяли от раствора центрифугированием. Равновесные концентрации фенолов определяли спектрофотометрически по реакции с 4-аминоантипирином (спектрофотометр UV MINI 1240, Shimadzu, Япония,  $\lambda_{max}$ ,  $l = 1$  см).

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Bruker-Vertex 70 в диапазоне  $550 - 4000 \text{ см}^{-1}$ .

Степени извлечения ( $R$ , %), коэффициенты распределения ( $D$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ), рассчитывали по уравнениям [7, 9, 12]:

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

$$D = R \cdot V / (100 - R) \cdot m,$$

где  $c_0$  и  $c$  – концентрации определяемого соединения в исходном растворе до и после сорбции соответственно;  $V$  – объем анализируемого раствора,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса сорбента, г.

### Обсуждение результатов

Степень извлечения фенола, *o*- и *m*-крезолов зависит от рН водного или водно-солевого раствора. Фенол наиболее эффективно извлекается при  $\text{pH} \leq 4$  (протолитические изменения в фазе полимера не учитывали). Поскольку крезолы являются еще более слабыми кислотами, их ионизация начинается при больших значениях рН, степень извлечения остается практически неизменной до  $\text{pH} \leq 6$  (рис. 1). Далее эксперимент проводили при рН 3.

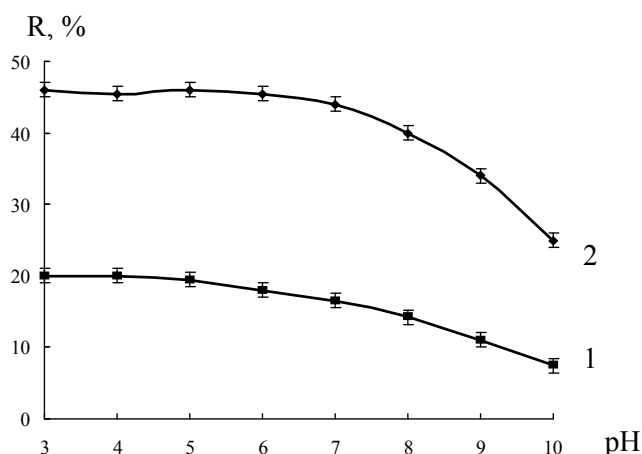


Рис.1. Зависимость степени извлечения фенола (1) и *o*-крезола (2) от рН раствора на сорбенте ВП – ЭГДМА (1:15) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Изучено влияние соотношения функционального мономера (ФМ) и сшивающего агента (СА) в предполимеризационной смеси на эффективность извлечения фенола и алкильных производных фенола (*o*- и *m*-крезола). При соотношениях ФМ : СА (1 : 15) и (1 : 30) эффективность извлечения фенолов практически не изменяется (таблица).

Введение гидрофобной  $\text{CH}_3$ -группы в молекулу фенола понижает растворимость соединения в воде, поэтому коэффициенты распределения и степень извлечения крезолов значительно выше, чем фенола (гидрофобный эффект). Установлено, что *m*-крезол извлекается лучше *o*-изомера : во-первых, *m*-изомер меньше растворим в воде, во-вторых, при наличии метильной группы в *o*-положении возможны стерические затруднения при образовании Н-связей с полимером. Незначительные различия в степенях извлечения не позволяют проводить раздельное определение фенолов.

Таблица. Сорбция фенолов полимерами ВП-ЭГДМА из водных растворов (рН 3; 60 мин,  $V = 5 \text{ см}^3$ ,  $m = 0,019 - 0,021 \text{ г}$ ,  $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

Фенолы	ПМО ФМ : СА = 1 : 15		ПМО ФМ : СА = 1 : 30		ПС ФМ : СА = 1 : 15	
	<i>R</i>	<i>D</i>	<i>R</i>	<i>D</i>	<i>R</i>	<i>D</i>
Фенол	19	$22.5 \pm 2.9$	18	$22.1 \pm 3.0$	18	$21.9 \pm 3.4$
2-Метилфенол	48	$82.9 \pm 7.7$	47	$81.8 \pm 9.2$	45	$81.8 \pm 6.8$
3-Метилфенол	58	$125 \pm 9$	61	$134 \pm 15$	54	$112 \pm 11$

Изучено влияние природы высаливателя на степень извлечения фенолов. Наилучшие результаты достигаются при использовании более гидратированных  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (рис. 2) и высоких значениях ионной силы водно-солевого раствора. Меньшая эффективность извлечения установлена при применении хлоридов калия и натрия.

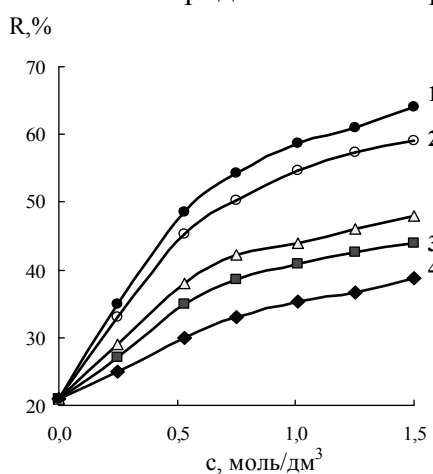


Рис. 2. Зависимость степени извлечения фенола от концентрации высаливателя: сульфаты аммония (1), калия (2), натрия (3), хлориды калия (4) и натрия (5)

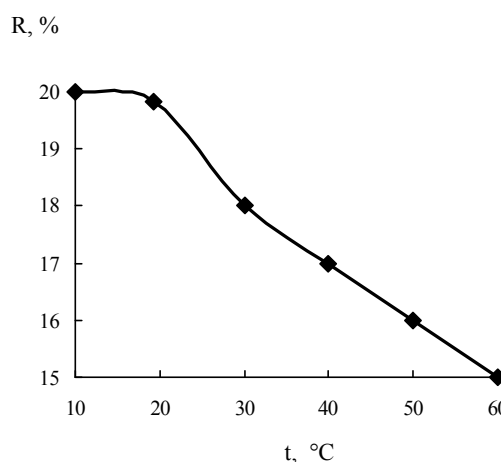


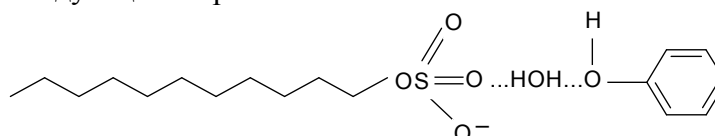
Рис.3. Зависимость степени извлечения фенола от температуры на сорбенте ВП – ЭГДМА (1:15)

С увеличением температуры степень извлечения импринтированным полимером незначительно уменьшается (рис. 3), что обусловлено частичным гидролизом ВП с образованием N-винил-γ-аминомасляной кислоты.

Появление нового максимума поглощения ( $3400\text{-}3350 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре сорбента ВП-ЭГДМА после сорбции фенола при  $60^\circ\text{C}$  (рис. 4), соответствующего валентным колебаниям NH-связей [13], подтверждает гидролиз звеньев ВП.

Изучена экстракция в присутствии анионоактивного ПАВ (лаурилсульфонат натрия). Сорбция фенолов проводилась при концентрациях ПАВ, исключающих мицеллообразование. В присутствии ПАВ коэффициенты распределения увеличиваются (рис. 5).

Алкилсульфонокислоты, как и другие сульфокислоты, образуют гидраты с водой и посредством воды образуют H-связи с другими соединениями. В случае фенола это можно представить следующим образом:



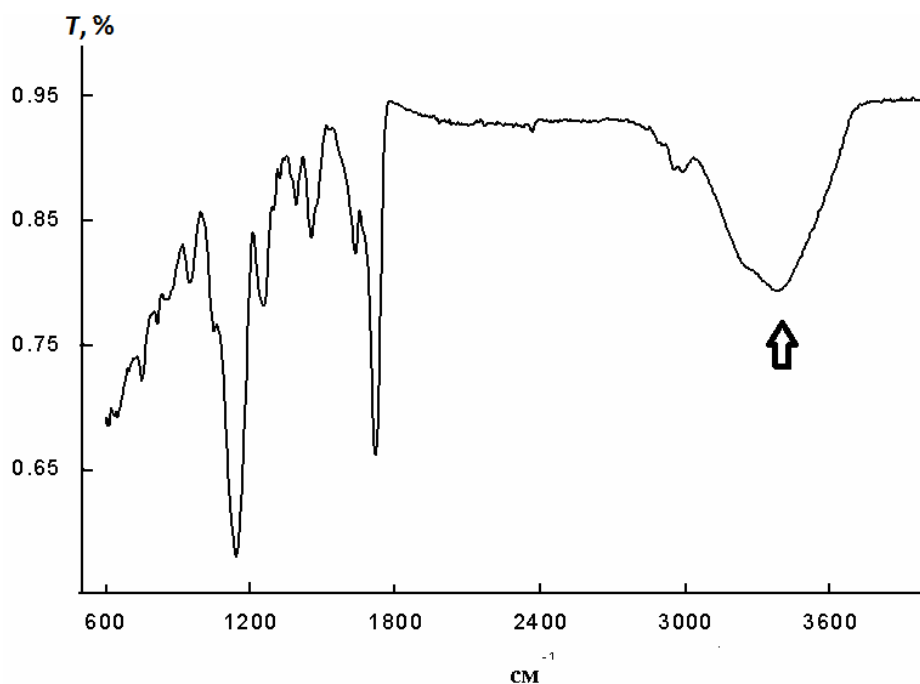


Рис. 4. ИК-спектр сорбента на основе N-винилпирролидона после сорбции фенола при 60 °С

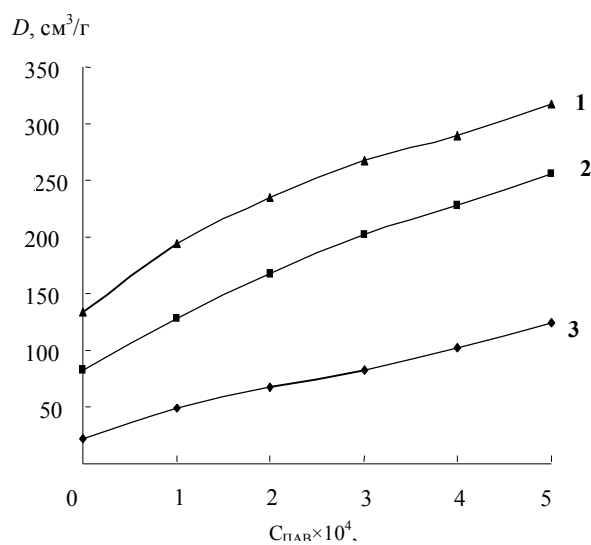


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения *m*-крезола (1), *o*-крезола (2), фенола (3) от концентрации лаурилсульфоната натрия

Одним из вероятных механизмов извлечения является образование комплексов гидратов алкилсульфоокислот с фенолами и дальнейшей сорбцией образовавшихся комплексов на поверхности полимера.

Таким образом, на эффективность извлечения фенола и крезолов в изученных условиях влияют физико-химические свойства сорбатов ( $pK_a$ , гидрофобность), присутствие высаливателей и анионноактивных ПАВ.

## Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074–01. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».
2. ГН 2.1.5.1315–03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
3. Приказ Федерального агентства по рыболовству №20 от 18.01.2010. «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения».
4. СанПиН 2.1.7.1287–03. «Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы».
5. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2005. 260 с.
6. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 9. С. 902-912.
7. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю. В., Золотое Ю. А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты // Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 1. С. 18-23.
8. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // Успехи биолог. химии. 2006. Т.46. С. 149-192.
9. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Михайлик Ю.В., Клокова Е.В. Влияние соотношения мономер – темплат в предполимеризационной смеси на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений // Вестник МГУ. Сер. Химия. 2006. Т. 47. № 3. С. 210-217.
10. Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Коренман Я.И., Ильин А.Н., Шаталов Г.В., Болотов В.М. Коэффициенты распределения фенола и его замещенных в системе сульфат аммония – поли-N-винилпирролидон – вода // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 4. С. 644-648.
11. Химическая энциклопедия. Т. 5 М.: Химия. 1998. 783 с.
12. Губен-Вейль И. Методы органической химии. Т. 2. М.: Химия. 1967. 1032 с.
13. Казицына Л.А., Куплетская Р.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Высш. школа, 1971. 264 с.

**Суханов Павел Тихонович** – декан факультета экологии и химической технологии, профессор кафедры физической и аналитической химии, д.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Чурилина Елена Васильевна** – доцент кафедры органической химии, профессор кафедры физической и аналитической химии, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Sukhanov Pavel T.** – Chair of physical and analytical chemistry, Grand Ph.D (chemistry), prof., Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Voronezh, Russia. Tel. (4732) 55-35-58

**Churilina Elena V.** – Chair of organic chemistry, Ph.D (chemistry), associate prof., Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Voronezh, e-mail: [cdv2311@yandex.ru](mailto:cdv2311@yandex.ru)

**Губин Александр Сергеевич** – доцент кафедры инженерной экологии и техногенной безопасности, к.х.н., Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Шаталов Геннадий Валентинович** – зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов, профессор, д.х.н., Воронежский государственный университет, Воронеж

**Кузнецова Ирина Сергеевна** – соискатель кафедры физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Чистякова Александра Александровна** – студент факультета экологии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Машкина Анна Александровна** – студент факультета экологии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж

**Gubin Alexander S.** – Chair of Engineering Ecology and Anthropogenic Safety, Ph.D (chemistry), associate prof., Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University of Engineering Technologies" (FSBEI HPE "VSUET"), Voronezh

**Shatalov Gennady V.** – chair of high-molecular compounds and colloids, Grand Ph.D (chemistry), prof., Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University" (FSBEI HPE "VSU"), Voronezh

**Kuznezova Irina S.** – Faculty of ecology and chemical technology, student, Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Voronezh

**Chistyakova Aleksandra A.** – Faculty of ecology and chemical technology, student, Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Voronezh

**Mashkina Anna A.** – Faculty of ecology and chemical technology, student, Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education "Voronezh State University of Engineering Technologies", Voronezh