

543.422:543.38:547.58

СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПЕНОПОЛИУРЕТАНАХ

О. М. Медведева, Е. Н. Мышак, С. Г. Дмитриенко, А. А. Иванов, О. А. Шпигун

(кафедра аналитической химии; e-mail: shpigun@analyt.chem.msu.ru)

Изучена сорбция бензойной, салициловой, *n*-оксibenзойной, ацетилсалициловой и галловой кислот на пенополиуретанах в зависимости от кислотности водной фазы, гидрофобности молекулы кислоты и строения полимерного звена пенополиуретана. Предложены эмпирические уравнения, связывающие коэффициенты распределения кислот с их параметрами гидрофобности и значением pK_a . Высказано предположение о механизме сорбции.

Пенополиуретаны (ППУ) – вспененные полимеры на основе простых или сложных эфиров – находят широкое применение для сорбционного концентрирования различных органических веществ: фенолов [1–3], моно- и полициклических ароматических углеводородов [4, 5], полихлорированных бифенилов [6] хлор- и фосфорорганических инсектицидов [6–8], ионогенных поверхностно-активных веществ [9], красителей [10–13]. Отличительной особенностью этих сорбентов является высокая эффективность в сочетании с универсальностью, химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям, относительная дешевизна и доступность. К достоинствам ППУ можно отнести наличие мембранной структуры, обеспечивающей хорошие гидро- и аэродинамические свойства сорбентов и позволяющей концентрировать органические соединения из больших проб воды и воздуха.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании особенностей сорбции на ППУ ароматических карбоновых кислот и выявлении взаимосвязи между коэффициентами распределения, гидрофобностью (параметром Ханша) и значениями констант кислотной диссоциации (pK_a) сорбируемых кислот.

Ранее [3] нами было показано, что корреляционные зависимости $\lg D = a + b \cdot \lg P - c \cdot pK_a$, где P – коэффициент распределения кислоты в системе вода–октанол (параметр гидрофобности Ханша); pK_a – константа кислотной диссоциации; a , b , c – константы, удовлетворительно описывающие сорбцию фенолов на ППУ.

Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. В качестве сорбентов использовали ППУ на основе простых (торговая марка 5-30), сложных (торговая марка 35-08) эфиров и их сополимеров (торговая марка ВП), выпускаемые ГПО «Радикал», (г. Киев, Украина).

Таблетки ППУ диаметром 16 мм выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера, масса таблеток составляла 0,05 г.

Для очистки от примесей таблетки ППУ промывали ацетоном, после чего высушивали до воздушно-сухого

состояния. Хранили таблетки в защищенном от света месте.

В работе использовали бензойную, салициловую, *n*-оксibenзойную, ацетилсалициловую и галловую кислоты (квалификации «х.ч.»).

Методика эксперимента. Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. Для этого в сосуды с притертыми пробками помещали исследуемые растворы кислот (25 мл) и таблетки ППУ (для удаления пузырьков воздуха таблетки прожимали стеклянной палочкой). Затем сосуды встряхивали на электромеханическом вибросмесителе до установления сорбционного равновесия.

В предварительных опытах показано, что время установления сорбционного равновесия в изучаемых системах не зависит от природы кислоты и используемого ППУ и составляет 15 мин.

Равновесные концентрации кислот определяли фотометрически по собственному поглощению соединений. Значения степеней извлечения (R , %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по уравнениям:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{w}, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией, C – концентрация в растворе после сорбции, V – объем анализируемого раствора (мл), w – масса таблетки ППУ (г).

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре «UV-2201» (Shimadzu). Значения pH растворов контролировали на ионометре ЭВ-74.

Результаты и обсуждение

Ароматические карбоновые кислоты являются удобным объектом изучения закономерностей сорбции органических соединений пенополиуретанами, поскольку содержат одновременно полярную карбоксильную группу и гидрофобное ароматическое ядро. Большое число замещенных ароматических кислот позволяет систематически

Т а б л и ц а 1

Параметры Ханша ($\lg P$), константы кислотной диссоциации (pK_a) и коэффициенты распределения ($\lg D$) ароматических карбоновых кислот на ППУ 5-30, 35-08, ВП; $C_{\text{кис}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$, $V = 25 \text{ мл}$, $m_{\text{ППУ}} \sim 0,05 \text{ г}$ ($n = 3$, $P = 0,95$)

Кислота	$\lg P^*$ (октанол-вода)	pK_a^*	ППУ 5-30	ППУ ВП	ППУ 35-08
Салициловая	2,1±0,3	3,0±0,1	2,6±0,1	2,5±0,1	2,4±0,2
Бензойная	1,9±0,2	4,2±0,1	2,2±0,1	2,0±0,1	1,9±0,1
<i>n</i> -Оксибензойная	1,4±0,2	4,6±0,1	2,1±0,1	1,9±0,2	1,7±0,2
Ацетилсалициловая	1,2±0,2	3,5±0,1	2,0±0,3	1,7±0,2	1,4±0,1
Галловая	0,9±0,3	4,3±0,1	1,7±0,3	1,4±0,2	0,9±0,1

* Значение констант рассчитано с использованием программ $\lg P$ и pK_a (© ACDInc, Toronto, Canada).

варьировать как кислотность карбоксильной группы, так и гидрофобность молекулы с целью изучения влияния этих параметров на сорбцию. Для изучения особенностей сорбции ароматических карбоновых кислот выбраны бензойная, салициловая, *n*-оксибензойная, ацетилсалициловая и галловая кислоты, различающиеся гидрофобностью (параметром Ханша) (табл. 1), значением констант кислотной диссоциации (pK_a) и наличием различных заместителей в ароматическом ядре. Изучено влияние кислотности раствора на сорбцию ароматических карбоновых кислот на ППУ 5-30. Как видно из рис. 1, ход всех кривых зависимостей степени извлечения от pH примерно одинаков. Максимальное извлечение ароматических карбоновых кислот наблюдается в области $pH \leq pK_a - 2$, где кислота недиссоциирована и при увеличении pH водной фазы до значения $pK_a + 2$ и выше, извлечение кислот уменьшается практически до нуля. Характер зависимости степени извлечения кислот от pH свидетельствует о том, что кислоты извлекаются в молекулярной форме. Максимальная сорбция наблюдается в области pH, где кислотная группа недиссоциирована, падение сорбции с увеличением pH происходит симбатно уменьшению количества недиссоциированных молекул кислоты в растворе.

Сорбция ароматических карбоновых кислот зависит от полимерной основы ППУ и возрастает при переходе от ППУ на основе сложных эфиров (35-08) к ППУ ВП на основе смеси простых и сложных эфиров и далее к ППУ на основе простых эфиров (5-30) (табл. 1). Обращает на себя внимание то, что сорбция кислот возрастает с увеличением их гидрофобности (параметра Ханша). Ряд сорбции ароматических карбоновых кислот ко всем изученным ППУ одинаков для всех сорбентов и выглядит следующим образом: галловая < ацетилсалициловая < *n*-оксибензойная < бензойная < салициловая.

Более того, для всех изученных кислот за исключением бензойной, наблюдаются линейные корреляции (рис. 2) между параметром гидрофобности кислоты ($\lg P$) и логарифмом коэффициента распределения.

ППУ	Уравнение корреляции	r
5 30	$y = 0,7308x + 1,0769$	0,99
ВП	$y = 0,8846x + 0,6615$	0,98
35 08	$y = 1,2179x + 0,1051$	0,98

Сопоставление коэффициентов распределения (табл. 1) показывает, что на сорбцию ароматических карбоновых кислот на ППУ помимо гидрофобности оказывает влияние и значение pK_a . Среди пар соединений с приблизительно одинаковым параметром гидрофобности лучше сорбируется соединение с более «активным» протоном.

С применением программы корреляционного регрессионного анализа показано, что значения логарифмов коэффициентов распределения ароматических карбоновых кислот связаны со значениями $\lg P$ и pK_a двухпараметрическими уравнениями (табл. 2). Как видно из табл. 3, рассчитанные с помощью этих уравнений коэффициенты

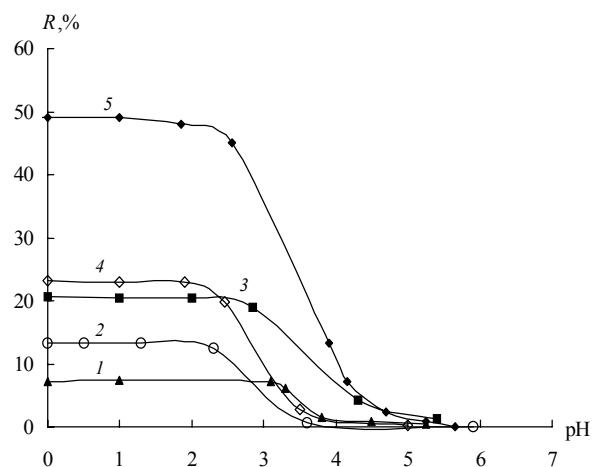


Рис. 1. Зависимости степени извлечения галловой (1), ацетилсалициловой (2), бензойной (3), *n*-оксибензойной (4) и салициловой (5) кислот на ППУ 5-30 от pH раствора. $C_k = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$; $V = 25 \text{ мл}$; $m_{\text{ППУ}} \approx 0,05 \text{ г}$

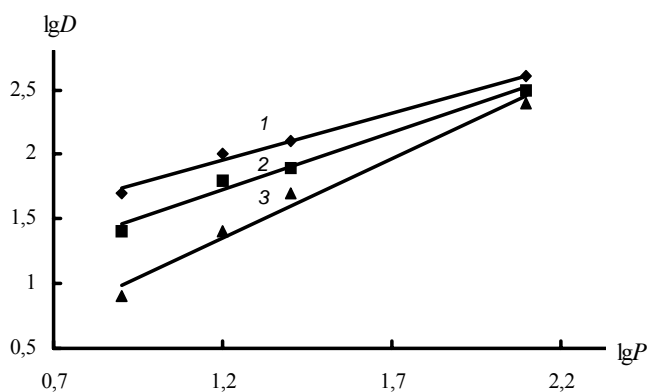


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения салициловой, *n*-оксибензойной и галловой кислот от параметра гидрофобности на ППУ: 1 – 5-30; 2 – ВП; 3 – 35-08 ($C_k = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{HCl} = 0,1$ М; $V = 25$ мл; $m_{ППУ} \approx 0,05$ г)

распределения кислот удовлетворительно совпадают с экспериментально найденными (табл. 1). Выявленная взаимосвязь между коэффициентами распределения ароматических карбоновых кислот на ППУ, их гидрофобностью (параметром Ханша) и константами кислотной диссоциации может быть использована для прогнозирования сорбционного поведения этого класса соединений в неизученных системах.

Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что ППУ сорбируют ароматические карбоновые кислоты в молекулярной форме, а основными типами взаимодействий сорбент–сорбат являются гидрофобные, а также взаимодействия с образованием водородных связей между протоном карбоксильной группы и электроноакцепторными полярными группами ППУ (концевой аминной, амидной, простой эфирной и др.). В литературе такой механизм сорбции органических соединений получил название экстракционного [1, 4, 8, 13]. В соответствии с этим механизмом органические соединения сорбируются за счет «растворения» в полимерных пленках, составля-

Таблица 2
Расчетные уравнения зависимости коэффициента распределения ароматических карбоновых кислот (D) от параметра Ханша (lgP) и констант кислотной диссоциации (pK_a) на пенополиуретанах в 0,1М HCl
(r – коэффициент корреляции, n – число точек)

ППУ	Уравнение корреляции	r	n
5 30	$lgD=1,800+0,543 \cdot lgP - 0,126 \cdot pK_a$	0,93	4
35 08	$lgD=1,331+0,698 \cdot lgP - 0,122 \cdot pK_a$	0,92	4
ВП	$lgD=0,424+1,039 \cdot lgP - 0,083 \cdot pK_a$	0,94	4

Таблица 3

Расчитанные значения коэффициентов распределения (lgD) ароматических карбоновых кислот на пенополиуретанах

Кислота	ППУ 5-30	ППУ ВП	ППУ 35-08
Салициловая	2,5	2,4	2,2
Бензойная	2,3	2,1	2,0
<i>n</i> -Оксибензойная	2,0	1,7	1,5
Ацетилсалициловая	2,0	1,7	1,4
Галловая	1,8	1,4	1,0

щих каркас пенополиуретана. В пользу экстракционного механизма, по мнению авторов[4], свидетельствует тот факт, что эффективность извлечения органических соединений можно повысить путем введения в систему водный раствор – ППУ неорганических солей. В предварительных экспериментах, выполненных в рамках настоящей работы, мы показали, что сорбция салициловой кислоты возрастает от 49 до 74% в присутствии 7М раствора хлорида лития, т.е. наблюдается высаливающий эффект.

Авторы выражают искреннюю благодарность фирме «Shimadzu» (Япония) за предоставленное оборудование.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-03-33102).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. El-Shahawi M.S., Farag A.B., Mostafa M.R. // Sep. Sci. Technol. 1994. **29**. P. 289.
2. Rzeszutek K., Chow A. // Talanta. 1998. **46**. P. 507.
3. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Pyatkova L.N. // Talanta. 1999. **49**. P. 309.
4. Schumak L., Chow A. // Talanta. 1987. **34**. P. 957.
5. Afgan B.K., Wilkinson R.J., Chow A., Findley T.W., Gesser H.D., Srikanthswaran K.J. // Water Res. 1994. **18**. P. 9.
6. Musty P.R., Nickless G. // J. Chromatogr. 1976. **120**. P. 369.
7. Farag A.B., El-Shahawi M.S. // J. Chromatogr. 1991. **552**. P. 371.
8. El-Shahawi M.S., Kiwan A.M., Aldhareri S.M., Saleh M.H. // Talanta. 1995. **42**. P. 1471.
9. Dmitrienko S.G., Pyatkova L.N., Myshak E.N., Runov V.K. // Mendel. Com. 1996. **4**. P. 137.
10. Rzeszutek K., Chow A. // Talanta. 1999. **49**. P. 757.
11. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Мышак Е.Н., Рунов В.К. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 317.
12. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Малиновская Н.В., Рунов В.К. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 709.
13. Chow A., Branach W., Chance J. // Talanta. 1990. **37**. P. 407.

Поступила в редакцию 26.06.01