

На правах рукописи

ГАДОМСКИЙ ТАРАС ЯРОСЛАВОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ЭКСТРАКЦИОННОГО И СОРБЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа-2007

Работа выполнена в Центре экологических исследований АН Республики Башкортостан и Научно-исследовательском институте безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Майстренко Валерий Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Кудашева Флорида Хусаиновна

доктор химических наук,
профессор
Муринов Юрий Ильич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Защита состоится 7 декабря 2007 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, 71,
e-mail: chemorg@anrb.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке УНЦ РАН.

Автореферат разослан 6 ноября 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук
профессор

Ф.А. Валеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из актуальных проблем современной физической химии является изучение физико-химических закономерностей процессов выделения и концентрирования токсичных органических соединений из природных объектов. Их непосредственное определение в сложных природных матрицах, даже при использовании высокочувствительных газохроматографических или хромато-масс-спектрометрических методов, не обеспечивает измерения на уровне микро- и наноконцентраций. К таким соединениям относятся первичные алифатические амины (АА), которые широко применяются в промышленности в качестве флотореагентов, эмульгаторов, пенообразователей, растворителей, ингибиторов кислотной коррозии, экстрагентов цветных и редких металлов, в производстве бактерицидных препаратов. Амины с длинной цепи 16-18 атомов углерода добавляют в минеральные удобрения для предотвращения их слеживания. При воздействии на человека они могут вызывать кожные заболевания (дерматиты, крапивницы, экземы), нарушение функций лёгких, сердечно-сосудистой системы, печени и др.

Очевидно, что правильность и воспроизводимость результатов определений содержания АА непосредственно связаны с эффективностью их выделения из природных матриц и концентрирования на стадии пробоподготовки. Изучение физико-химических закономерностей процессов сорбции и экстракции микроконцентраций АА из водных сред позволяет установить наиболее эффективные способы их концентрирования, адаптированные для различных типов вод.

Работа выполнена в соответствии с планами ГНТП Республики Башкортостан по теме «Геология, нефтегазовый комплекс и экология РБ» (постановление правительства Республики Башкортостан №250 от 23.12.04) и НИР НИИ БЖД Республики Башкортостан по теме «Разработка и аттестация методики выполнения измерений массовых концентраций алифатических аминов в пробах поверхностных, хозяйственно-бытовых, сточных вод и рассолов газохроматографическим методом».

Цель работы. Изучение физико-химических закономерностей экстракции и сорбции первичных алифатических аминов из водных растворов, оценка термодинамических параметров и определение оптимальных условий извлечения микро- и наноконцентраций аминов из поверхностных природных и сточных вод для последующего определения методом газовой хроматографии.

Научная новизна и практическая значимость. Определены основные физико-химические закономерности и термодинамические характеристики извлечения первичных алифатических аминов из водных растворов при экстракции гексаном, бензолом, толуолом, CCl_4 и сорбентами на основе сополимеров стирола, дивинилбензола и винилпирролидона. Оценено влияние длины углеводородного радикала амина, рН водного раствора, температуры,

природы экстрагента и сорбента на распределение алкиламинов. Оптимизированы условия жидкостной и твердофазной экстракции алкиламинов из водных растворов. Показана возможность их концентрирования из поверхностных и сточных вод с последующим определением методом газовой хроматографии. Разработаны и аттестованы методики газохроматографического определения АА в поверхностных природных и сточных водах (Свидетельство об аттестации методики УНИМН № 224.01.12.245/2006).

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде докладов на Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006 г.), VII Международном конгрессе «Вода: экология и технология» ЭКВАТЭК-2006 (Москва, 2006 г.), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2006», (Самара, 2006 г.); Всероссийской конференции «Теоретические и прикладные аспекты современной экологии» (Уфа, 2006 г.), IV-ой Республиканской научно-практической конференции «Проблемы безопасности и защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций» (Уфа, 2007 г.), II Всероссийской конференции «Аналитика России 2007» (Краснодар, 2007 г.).

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в печати в 2 статьях (одна из в рекомендованном ВАК журнале) и тезисах 6 докладов.

Структура и объем работы. Работа изложена на 129 стр., содержит 46 рисунков и 24 таблицы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов (3 главы), выводов и приложения. Список литературы включает 147 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

В обзоре рассмотрены современные способы жидкостной и твердофазной экстракции аминов из водных растворов. Описаны методы хроматографического определения аминов в виде свободных оснований и их производных. Обсужден подход к исследованию межфазного распределения в жидкостной экстракции и сорбции с определением термодинамических параметров процессов.

2. Объекты и методы исследования

В качестве модельного ряда соединений для экстракционных и сорбционных исследований выбран ряд первичных АА (таблица 1). Использовали стандартные образцы индивидуальных АА с содержанием основного вещества не менее 98% без дополнительной очистки.

Для определения содержания алкиламинов использовали метод газовой хроматографии. Непосредственное определение алкиламинов затруднено вследствие их высокой адсорбционной способности, приводящей к появлению на хроматограммах «хвостов» пиков. Предварительная дериватизация аминогруппы позволяет уменьшить адсорбцию в ГХ системе, благодаря чему регистрируются хорошо разделенные симметричные пики, необходимые для воспроизводимых результатов.

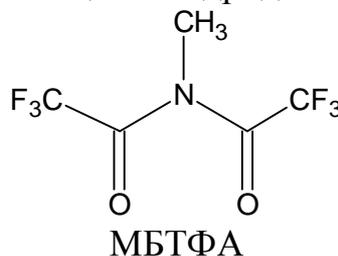
Таблица 1.

Физико-химические свойства алифатических аминов

Соединение	T _{кип.} , °C	Растворимость в воде при 25 °C, мг/л	lg P* (октанол/вода)	pK _a *
<i>n</i> -гептиламин	157	6790	2,52	10,69
<i>n</i> -октиламин	179,6	-	3,06	10,75
<i>n</i> -нониламмин	202,2	1280	3,59	10,75
<i>n</i> -ундециламмин	242	133	4,65	10,68
<i>n</i> -додециламмин	259	78	5,18	10,67
<i>n</i> -тридециламмин	275,8	13,7	5,71	10,67
<i>n</i> -тетрадециламмин	291,2	4,71	6,24	10,67
<i>n</i> -пентадециламмин	307,6	1,51	6,77	10,67
<i>n</i> -гексадециламмин	322,5	0,482	7,31	10,67
<i>n</i> -октадециламмин	346,8	0,0487	8,37	10,67

* Значения констант рассчитаны с использованием программы ACD/Labs (ACDInc, Toronto, Canada). Значения *lgP* вычислены с точностью ± 0,18. Значения *pK_a* вычислены с точностью ± 0,10.

В качестве реагента для дериватизации алкиламинов использовали *N*-метил-бис(трифторацетамид) (МБТФА). Реагент быстро взаимодействует с алкиламинами при комнатной температуре с образованием стабильных продуктов. В результате реакции с МБТФА не происходит образования кислотных продуктов, как в случае ацилангидрида или ацилхлорида.



В работе использовали раствор МБТФА в гексане с концентрацией 100 мг/мл, 10 мкл которого вносили в толуольный или гексановый концентрат для получения производных алкиламинов.

Хроматографическое определение АА после их перевода в производные с МБТФА проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с

термоионным детектором (ТИД). Использовали кварцевую капиллярную колонку VF-5 ms длиной 30 м, диаметром 0,25 мм. Температура испарителя – 250, детектора – 320 °С. Начальная температура термостата колонок 50 °С с выдержкой в течении 2 мин, конечная – 310 °С с выдержкой 10 мин, скорость программирования температуры 20 °С /мин.

Жидкостную экстракцию алифатических аминов ряда C₇ - C₁₈ проводили из водных растворов, с использованием в качестве экстрагентов гексана, бензола, толуола и CCl₄. Расчет констант распределения АА между органической и водной фазами проводили по пяти точкам изотермы. Для этого из растворов индивидуальных аминов получали пять растворов смесей аминов в воде с содержанием каждого 0,05, 0,20, 0,50 и 1,00 ммоль/л. Добавлением NaOH доводили рН до 13, при котором аминогруппа находится в непротонированной форме (рK_a ~ 10,5). При изучении экстракции в термостатируемый сосуд (20 ± 0,1 °С) помещали 40 мл раствора аминов, приливали 10 мл органического растворителя и экстрагировали амины с использованием экстрактора ПЭ-8000 в течение 10 мин. В условиях экстракционного равновесия и полного разделения фаз из органического слоя отбирали аликвоту и вносили в нее 10 мкл раствора МБТФА для перевода алкиламинов в их производные. Концентрацию алкиламинов определяли по их фторпроизводным.

Сорбцию АА изучали на сорбентах Oasis HLB и Oasis MCX. Сорбент Oasis HLB (**H**idrophilic-**L**ipophilic **B**alance), обладающий одновременно гидрофильными и липофильными свойствами, хорошо смачивается водой и удерживает широкий спектр полярных и неполярных молекул. Его основные характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристики сорбента Oasis HLB

Средний диаметр пор, Å	82
Специфическая площадь поверхности, м ² /г	831
Полный объем пор, см ³ /г	1,4
Средний диаметр частиц, мкм	31,4

В структуре сорбента Oasis MCX (**M**ixed-mode **C**ation-**eX**change) присутствуют катион-обменные HO₃S-группы, благодаря чему полимер имеет смешанную обращено-фазовую и катионообменную функцию (рис. 1). Получают его сульфированием сорбента Oasis HLB. Степень сульфирования составляет 1,0 мэкв/г.

Равновесную сорбцию изучали в статическом режиме. Для этого навески сорбента, массой 0,2000 ± 0,0002 г, помещали в пробирки емкостью 25 мл и заливали 10 мл водного раствора алкиламина. Пробирки закрывали стеклянными пробками и при непрерывном встряхивании выдерживали в течение часа до достижения сорбционного равновесия. Затем сорбент отфильтровывали, сушили и помещали в стеклянную колонку на слой ваты.

Десорбцию АА при использовании патрона с Oasis HLB осуществляли 10 мл толуола. В элюат добавляли 10 мкл раствора МБТФА в гексане с концентрацией и упаривали досуха на ротационном испарителе. Сухой остаток растворяли в 0,5 мл гексана и анализировали. С сорбента Oasis MCX АА элюировали смесью тетрагидрофурана с аммиаком (20:1). Сухой остаток, полученный после упаривания элюата досуха на ротационном испарителе при комнатной температуре, растворяли в 0,5 мл гексана, добавляли 10 мкл раствора МБТФА и анализировали.

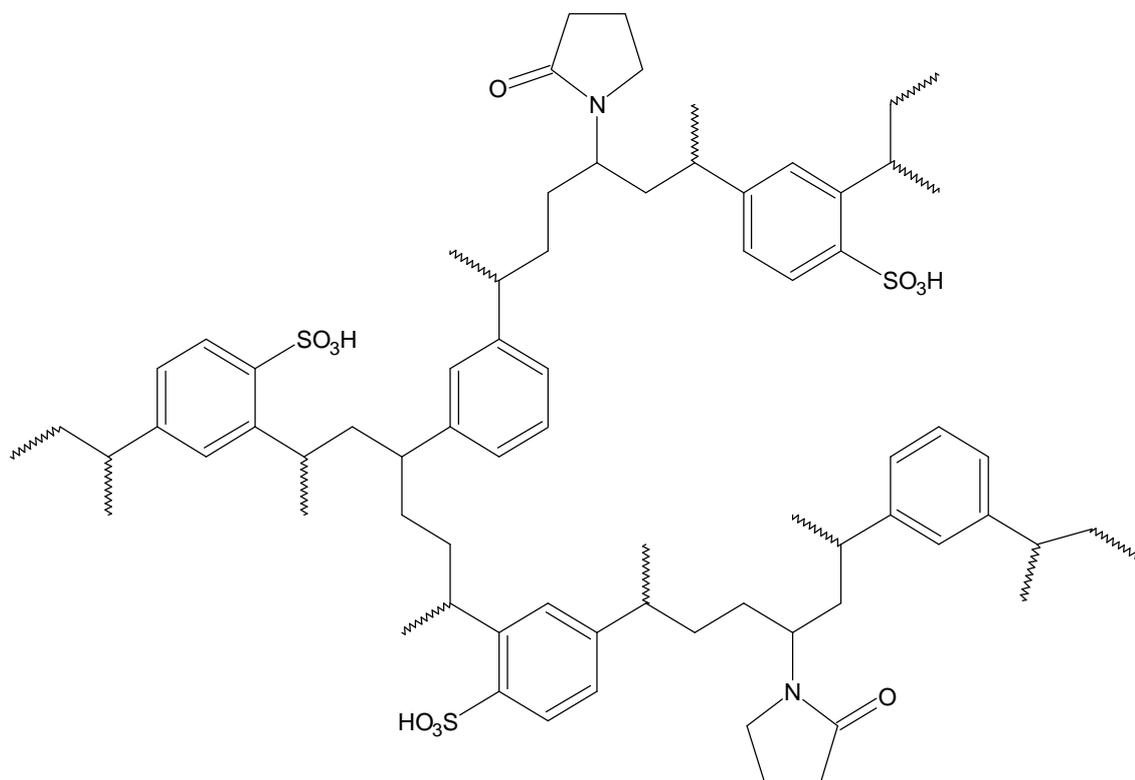


Рис. 1. Структура сорбента Oasis MCX.

Изотермы сорбции получали при заданной кислотности водного раствора. Регулирование pH осуществляли добавлением в водный раствор аминов 1 М NaOH или HCl. Из серии растворов с концентрациями аминов в интервале $10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л в координатах $a-f(C_{вод})$ строили изотермы их сорбции.

Величины сорбции (a , моль/г) рассчитывали по уравнению

$$a = \frac{c_{гек} \cdot V_{гек}}{m_{сорб}}, \quad (1)$$

где $c_{гек}$ - концентрация амина в гексановом экстракте, моль/л; $V_{гек}$ - объем гексанового экстракта, л; $m_{сорб}$ - масса сорбента, г.

Равновесную концентрацию амина в водной фазе ($c_{вод}$, моль/л), рассчитывали по уравнению

$$c_{вод} = c_0 - \frac{c_{гек} \cdot V_{гек}}{V}, \quad (2)$$

где c_0 - исходная концентрация амина в водном растворе, моль/л; V - объем водного раствора, л.

Сорбционное концентрирование АА в динамическом режиме осуществляли пропусканием модельного раствора через патрон со скоростью 2 - 15 мл/мин. После промывания патрона 10 мл дистиллированной воды АА элюировали.

3. Жидкостная экстракция алифатических аминов из водных растворов гидрофобными растворителями

Зависимости коэффициента распределения *n*-гептилмина от рН водного раствора, представленные на рис. 3 показывают, что при экстракции гидрофобными растворителями алкиламины извлекаются преимущественно в молекулярной форме.

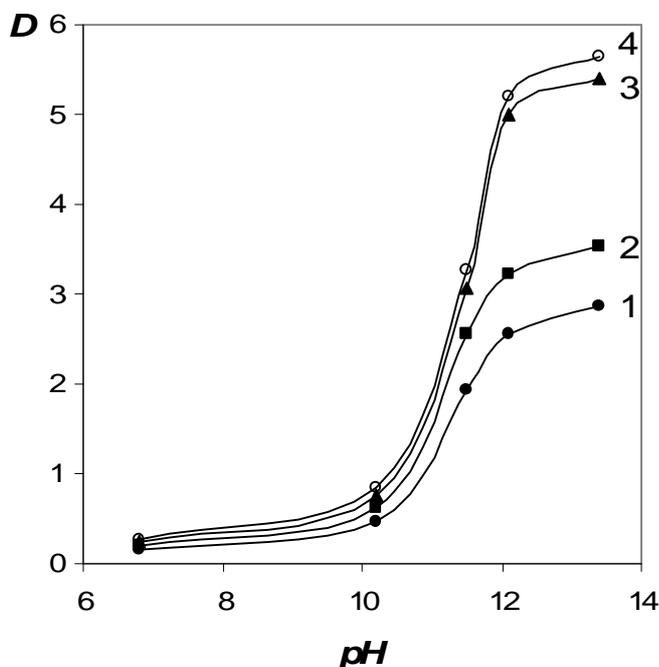


Рис. 3. Влияние кислотности водного раствора на степень извлечения *n*-гептиламина гексаном (1), CCl₄ (2), толуолом (3) и бензолом (4)

Изотермы экстракции (рис. 4) имеют вид прямых, проходящих через начало координат, что свидетельствует об отсутствии ассоциатов извлекаемых аминов, как в водной, так и в органической фазах. Константы распределения АА для ряда органических экстрагентов приведены в таблице 3.

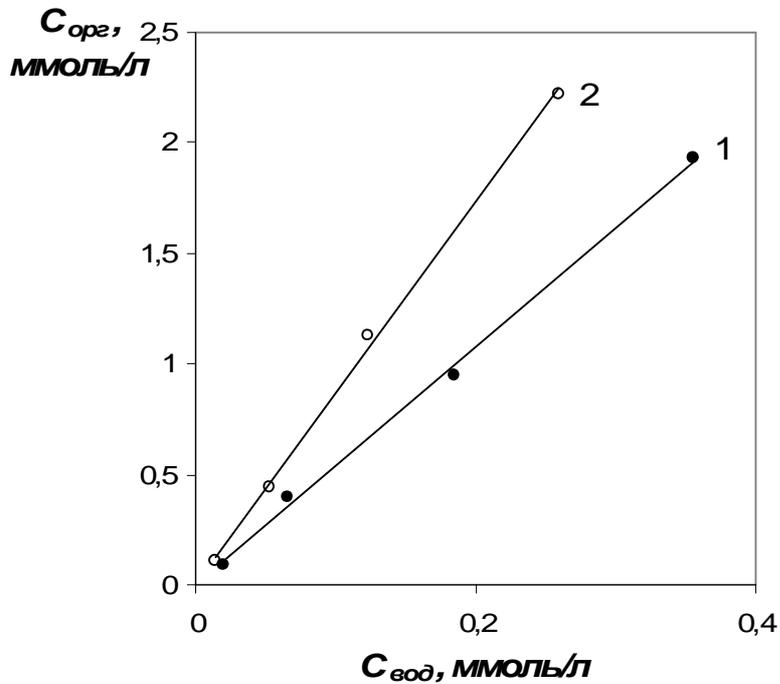


Рис. 4. Взаимосвязь между концентрациями *n*-гептиламина (1) и *n*-октадециламина (2) в органической и водной фазах при их экстракции толуолом (20 °С, рН 13)

Таблица 3.

Константы распределения АА при экстракции из водного раствора органическими растворителями (20 °С, рН 13)

Амин	Экстрагент			
	Гексан	CCl ₄	Толуол	Бензол
<i>n</i> -гептиламин	2,76	3,52	5,39	5,63
<i>n</i> -нониламин	2,73	3,71	6,05	6,42
<i>n</i> -тетрадециламин	2,71	4,19	7,41	7,41
<i>n</i> -октадециламин	2,68	4,8	8,59	9,18

Видно, что при использовании в качестве экстрагентов CCl₄, толуола и бензола рост углеводородной цепи алкильного радикала приводит к увеличению констант распределения. Меньшие значения констант распределения низших гомологов алкиламинов можно объяснить влиянием аминогруппы, гидратация которой обеспечивает относительно высокую растворимость этих соединений в воде. Увеличение числа атомов углерода в алкильном радикале приводит к уменьшению степени гидратации АА, в результате чего снижается их растворимость в воде. Кроме того, увеличение числа атомов углерода приводит к повышению гидрофобного взаимодействия между АА и молекулами растворителя, что способствует повышению их растворимости в последних.

Заметное увеличение констант распределения алкиламинов при переходе от алифатического экстрагента к ароматическому, по всей видимости, связано с тем, что кроме Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, имеющих место в обеих

системах, могут наблюдаться π -взаимодействия между ароматическими соединениями и азотом алкиламинов.

Для нахождения термодинамических параметров экстракции АА из водных растворов гидрофобными растворителями определяли константы их распределения при различных температурах. По экспериментальным данным, представленным в виде графической зависимости $\ln P$ от $1/T$ (рис. 7), были рассчитаны энтальпия, энтропия и изменение энергии Гиббса процесса экстракции.

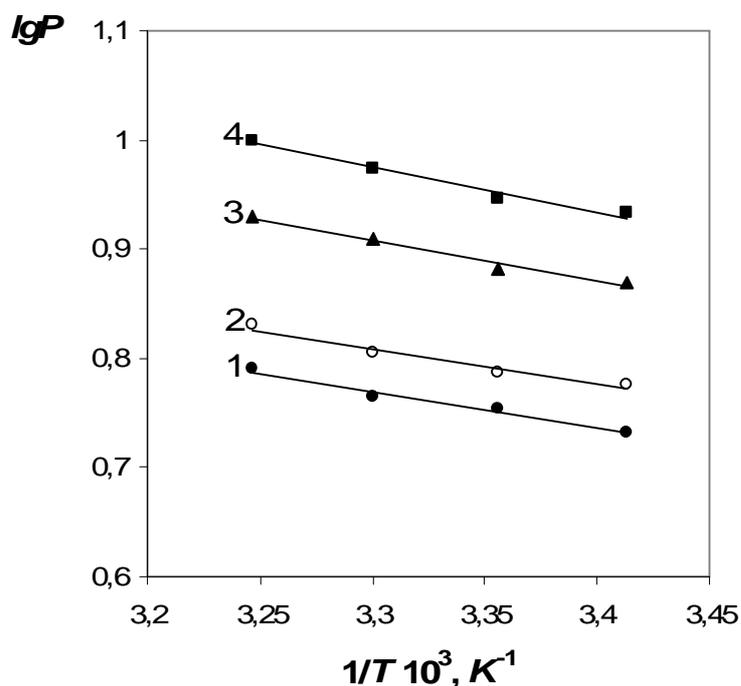


Рис. 7. Зависимости констант распределения *n*-гептиламина (1), *n*-нониламина (2), *n*-тетрадециламина (3) и *n*-октадециламина (4) между толуолом и водным раствором от температуры (рН = 13).

В таблице 4 приведены термодинамические характеристики экстракции АА из водного раствора толуолом. Влияние температуры на величины констант распределения показывает, что процессы извлечения АА гидрофобными экстрагентами являются эндотермичными ($DN > 0$). Самопроизвольность процесса экстракции ($DG < 0$), обусловленная энтропийным фактором, вероятнее всего связана с гидратацией алкиламинов водной фазе.

Линейный характер зависимости изменения энтальпии от энтропии при экстракции алкиламинов указывает на термодинамический компенсационный эффект, свойственный гомологам. Его сущность заключается в том, что изменения констант распределения АА, вызванные изменением энтальпии, компенсируются изменением энтропии в данном ряду соединений.

Таблица 4.

Термодинамические характеристики экстракции АА из водного раствора толуолом (рН 13)

Амин	DN , кДж/моль	DS , Дж/(моль·К)	$- DG_{298}$, кДж/моль
<i>n</i> -гептиламин	6,3	36	4,1
<i>n</i> -октиламин	6,3	36	4,2
<i>n</i> -нониламмин	6,3	36	4,4
<i>n</i> -ундециламмин	7,1	40	4,6
<i>n</i> -додециламмин	7,8	42	4,6
<i>n</i> -тридециламмин	7,2	41	4,7
<i>n</i> -тетрадециламмин	7,2	41	4,9
<i>n</i> -пентадециламмин	7,8	44	5,0
<i>n</i> -гексадециламмин	7,3	42	5,1
<i>n</i> -октадециламмин	7,9	45	5,2

4. Сорбция алифатических аминов на сорбентах Oasis HLB и Oasis MCX

Для установления природы межмолекулярных взаимодействий в системе АА – сорбент, были изучены изотермы сорбции *n*-гептиламина, *n*-октиламина, *n*-нониламина и *n*-ундециламина. Для выяснения природы сорбирующихся алкиламинов (молекулярной или протонированной) были построены зависимости логарифма коэффициента распределения lgD от pH водного раствора. Вид представленных на рис. 8 зависимостей свидетельствует о том, что на сорбенте Oasis MCX более эффективно сорбируется протонированная форма АА, тогда как на Oasis HLB – молекулярная. Исследования проводили при рН 6 для сорбента Oasis MCX и рН 13 для сорбента Oasis HLB.

На рис. 9 и 10 представлены изотермы сорбции АА на сорбентах Oasis HLB и Oasis MCX соответственно. Полученные изотермы характеризуются резким подъемом с последующим плавным возрастанием величины сорбции по мере увеличения равновесной концентрации АА. Вид изотерм соответствует изотермам типа Ленгмюра – их начальные участки прямолинейны, а при больших концентрациях наблюдается выход на насыщение. При построении графиков зависимости $1/a$ от $1/C_{вод}$ были получены прямые, соответствующие линейной форме уравнения Ленгмюра.

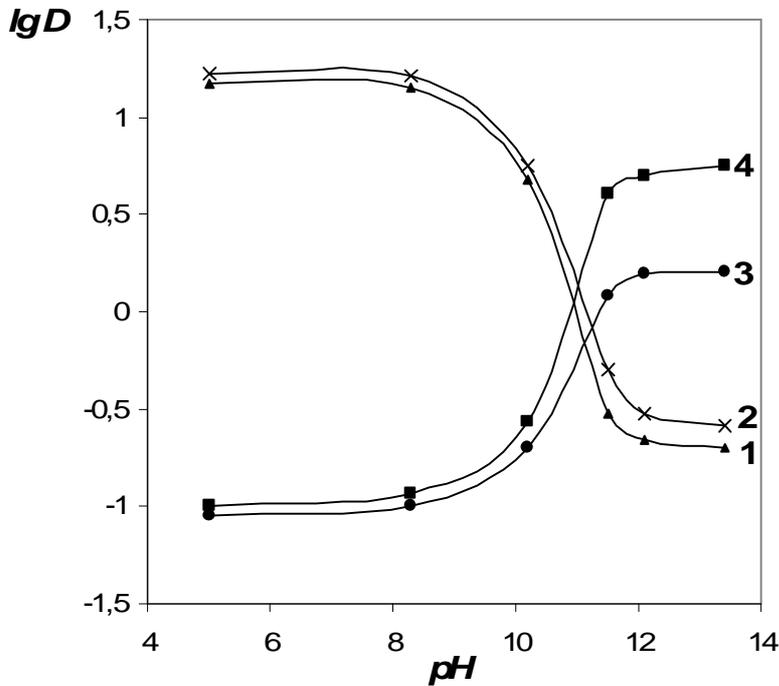


Рис. 8. Влияние кислотности водного раствора на коэффициенты распределения АА между сорбентом и водой (20°C)

1 – *n*-гептиламин на сорбенте Oasis HLB;
 2 – *n*-ундециламин на сорбенте Oasis MCX;
 3 – *n*-гептиламин на сорбенте Oasis MCX;
 4 – *n*-ундециламин на сорбенте Oasis HLB.

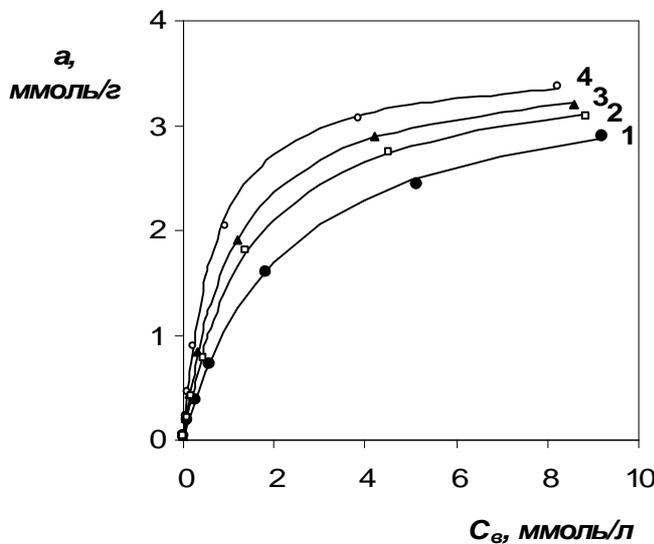


Рис. 9. Взаимосвязь между концентрациями *n*-гептиламина (1), *n*-октиламина (2), *n*-нониламина (3) и *n*-ундециламина (4) в твердой и жидкой фазах при сорбции на Oasis HLB из водного раствора (20 °С, pH 13, $m_{\text{сорб.}} = 0.05$ г, $V_{\text{в}} = 25$ мл).

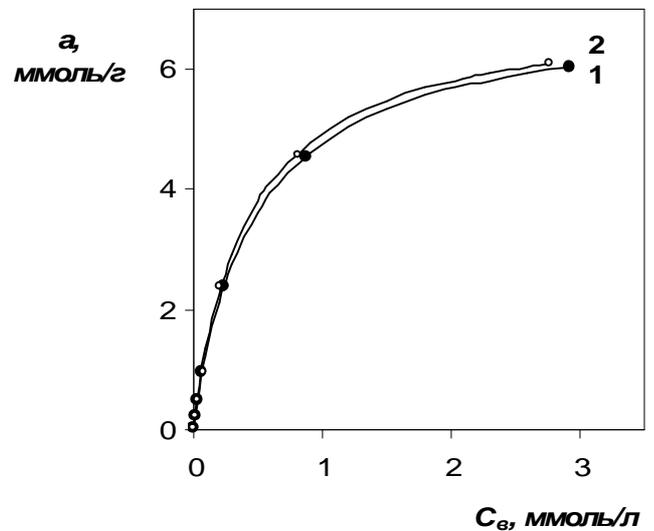


Рис. 10. Взаимосвязь между концентрациями *n*-гептиламина (1) и *n*-ундециламина (2) в твердой и жидкой фазах при сорбции на Oasis MCX из водного раствора (20 °С, pH 6, $m_{\text{сорб.}} = 0.05$ г, $V_{\text{в}} = 25$ мл).

В таблице 5 приведены величины коэффициентов распределения D и емкости сорбента a_m . Расчеты проводили путем минимизации суммы квадратов

отклонений расчетных данных от экспериментальных (программа ЛЭНГМЮР 1.3 НПП «Наука Плюс»). Поскольку значения pK_a аминогруппы в молекулах АА практически одинаковы, можно предположить, что увеличение коэффициентов распределения в пределах гомологического ряда определяется возрастанием гидрофобных взаимодействий алкильных радикалов с полимерной матрицей сорбентов.

Таблица 5.

Константы распределения D и емкости a_m сорбентов Oasis HLB и Oasis MCX по отношению к АА (20 °С)

Амин	Oasis HLB, pH 13		Oasis MCX, pH 6	
	a_m , ммоль/г	D , л/г	a_m , ммоль/г	D , л/г
<i>n</i> -гептиламин	3,6	1,61	7,0	15,1
<i>n</i> -октиламин	3,6	2,54	7,0	15,7
<i>n</i> -нониламмин	3,6	3,39	7,0	15,8
<i>n</i> -ундециламмин	3,6	5,55	7,0	16,7

Изучение эффективности динамического режима сорбции проводили для оценки пригодности сорбентов для твердофазного концентрирования АА из поверхностных и сточных вод. На рис. 11-12 приведены динамические выходные кривые *n*-гептиламина, *n*-октиламина, *n*-нониламина и *n*-ундециламина на сорбенте Oasis HLB при pH 13 и Oasis MCX при pH 6.

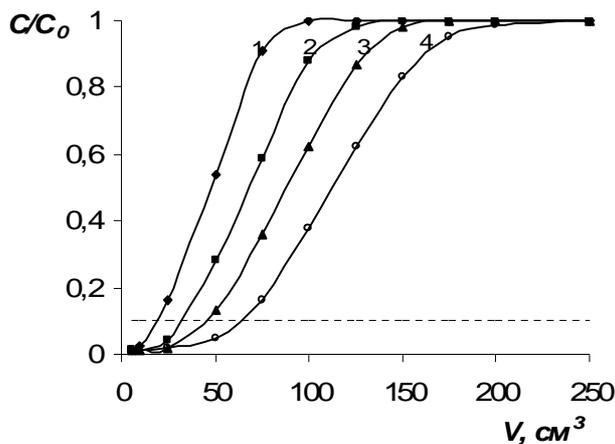


Рис. 12. Динамические кривые сорбции *n*-гептиламина (1), *n*-октиламина (2), *n*-нониламина (3) и *n*-ундециламина (4) на патроне Oasis HLB ($C_0 = 0,5$ ммоль/л; $m_{\text{сорб}} = 60$ мг; pH 13; $v = 2$ мл/мин)

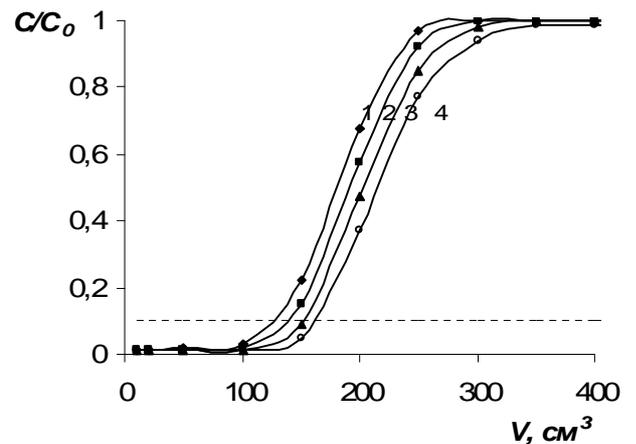


Рис. 13. Динамические кривые сорбции *n*-гептиламина (1), *n*-октиламина (2), *n*-нониламина (3) и *n*-ундециламина (4) на патроне Oasis MCX ($C_0 = 0,5$ ммоль/л; $m_{\text{сорб}} = 60$ мг; pH 6; $v = 2$ мл/мин)

Кривые имеют S-образную форму и с увеличением длины углеводородного радикала становятся более пологими. Рассчитанные величины объемов «проскока» и динамические сорбционные емкости до «проскока» приведены в таблице 6. Сопоставление полученных данных позволяет предположить, что объемы «проскока» для аминов с большей длиной углеводородного радикала будут заведомо больше.

Таблица 6.

Объемы «проскока» и динамические сорбционные емкости АА сорбентов Oasis HLB (pH 13) и Oasis MCX (pH 6).

Амин	Объем «проскока», мл		Емкость до «проскока», ммоль/г	
	Oasis HLB	Oasis MCX	Oasis HLB	Oasis MCX
<i>n</i> -гептиламин	18,9	120	0,14	0,90
<i>n</i> -октиламин	32,0	133	0,24	1,00
<i>n</i> -нониламмин	44,8	151	0,34	1,14
<i>n</i> -ундециламмин	61,9	165	0,46	1,24

Определение термодинамических параметров проводили по данным межфазного распределения алкиламинов при разных температурах. Для этого из прямолинейных начальных участков изотерм определяли константы Генри K_G . Полученные из зависимости $\lg K_G$ от $1/T$ термодинамические параметры сорбции приведены в таблицах 7 и 8.

Влияние температуры на величины констант Генри показывает, что процессы сорбции являются экзотермическими ($\Delta H < 0$). Проведенные исследования свидетельствуют о том, что между алифатическими аминами и поверхностью сорбента Oasis MCX возникают более прочные связи, чем для сорбента Oasis HLB.

Таблица 7.

Термодинамические параметры сорбции АА на сорбенте Oasis HLB из водных растворов (pH 13)

Амин	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G_{298}$, кДж/моль
<i>n</i> -гептиламин	3,9	9,4	1,2
<i>n</i> -октиламин	4,4	7,1	2,3
<i>n</i> -нониламмин	4,8	6,1	3,0
<i>n</i> -ундециламмин	5,3	3,7	4,2

Таблица 8.

Термодинамические параметры сорбции АА на сорбенте Oasis MCX из водных растворов (рН 6)

Амин	$-DH$, кДж/моль	$-DS$, Дж/(моль·К)	$-DG_{298}$, кДж/моль
<i>n</i> -гептиламин	43,2	124	6,6
<i>n</i> -октиламин	44,5	129	6,7
<i>n</i> -нониламмин	45,2	131	6,8
<i>n</i> -ундециламмин	46,8	136	6,9

Изменения энтальпии и энтропии сорбции для ряда АА на сорбентах Oasis HLB и Oasis MCX имеют линейный характер. Их сопоставление позволило обнаружить, термодинамический компенсационный эффект, сущность которого заключается в том, что изменение константы Генри, вызванное изменением энтальпии, компенсируется изменением энтропии.

5. Концентрирование алифатических аминов из водных сред при определении методом газовой хроматографии

Проведенные исследования по изучению физико-химических закономерностей сорбции и экстракции АА из водных растворов, позволили предложить различные способы пробоподготовки в зависимости от типа воды и концентрационного диапазона определяемых АА.

Жидкостная экстракция с использованием в качестве экстрагента толуола позволяет достигнуть приемлемого извлечения микро- и наноконцентраций из различных типов вод (поверхностных, хозяйственных, сточных вод, рассолов), благодаря чему является универсальным методом концентрирования. Однако данный метод пробоподготовки приносит большую погрешность в конечный результат определения АА. Поэтому он предпочтителен при определении АА только в загрязненных и высокоминерализованных поверхностных и сточных водах.

Сорбент Oasis MCX характеризуется наибольшим сродством к АА. При их концентрировании в диапазоне от 0,0001 мг/л до 0,001 мг/л из поверхностных вод с низкой минерализацией он обеспечивает наиболее полное извлечение и хорошую воспроизводимость измерений. При применении сорбента для извлечения АА из вод с минерализацией более 300 мг/л степень извлечения снижается. Поэтому сорбционное концентрирование АА можно применять только при их определении в низкоминерализованных поверхностных водах.

5.1. Хроматографическое определение алифатических аминов при предварительной экстракции толуолом

В колбу, содержащую 1 л модельного раствора смеси алиламинов с концентрациями 0,0001 мг/л вносят 40,0 г NaOH и 293 г NaCl. Полученный раствор переносят в экстрактор и экстрагируют амины три раза толуолом порциями по 50 мл. В толуольный экстракт для дериватизации аминов вносят 10 мкл раствора МБТФА и выпаривают его на ротационном испарителе досуха при 50°C. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана. Хроматограмма полученного гексанового экстракта представлена на рис. 14, а значения концентраций алиламинов приведены в таблице 9.

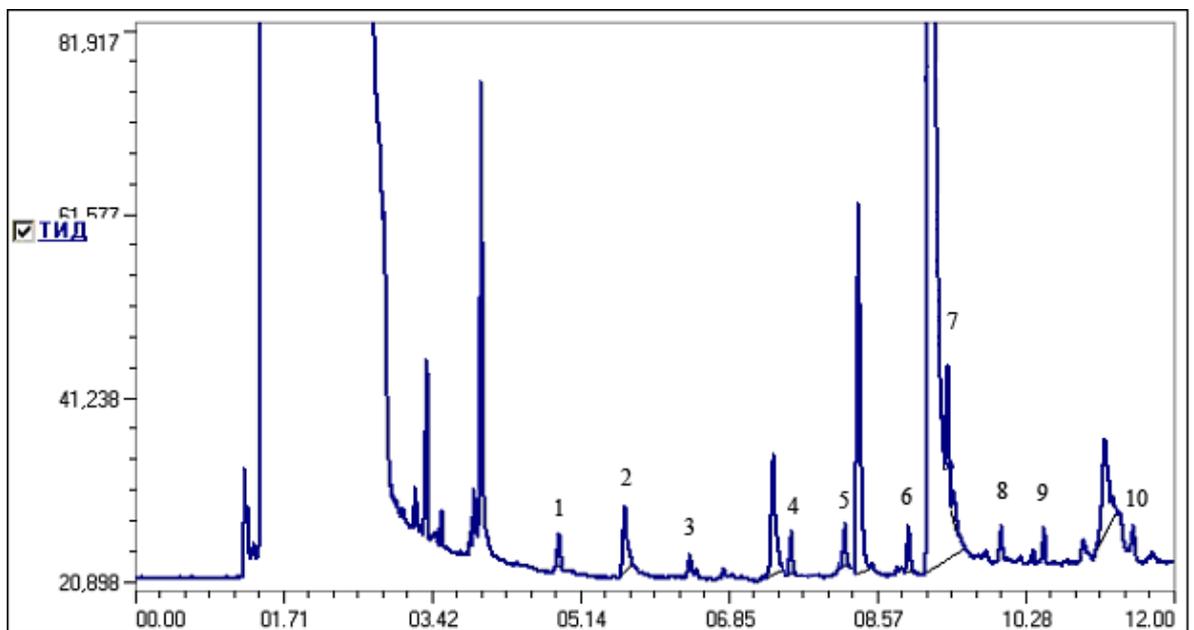


Рис. 14. Хроматограмма экстракта модельного раствора алифатических аминов с концентрацией 0,1 мкг/л

- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 - <i>n</i> -гептиламин, | 2 - <i>n</i> -октиламин, | 3 - <i>n</i> -нониламин, |
| 4 - <i>n</i> -ундециламин, | 5 - <i>n</i> -додециламин, | 6 - <i>n</i> -тридециламин, |
| 7 - <i>n</i> -тетрадециламин, | 8 - <i>n</i> -пентадециламин, | 9 - <i>n</i> -гексадециламин, |
| 10 - <i>n</i> -октадециламин. | | |

Определение АА методом ГХ после трехкратной экстракции толуолом (n=3, P=0,95).

Соединение	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
<i>n</i> -гептиламин	0,100	0,069 ± 0,034
<i>n</i> -октиламин	0,100	0,073 ± 0,031
<i>n</i> -нониламмин	0,100	0,070 ± 0,032
<i>n</i> -ундециламмин	0,100	0,076 ± 0,032
<i>n</i> -додециламмин	0,100	0,078 ± 0,033
<i>n</i> -тридециламмин	0,100	0,078 ± 0,030
<i>n</i> -тетрадециламмин	0,100	0,074 ± 0,028
<i>n</i> -пентадециламмин	0,100	0,078 ± 0,029
<i>n</i> -гексадециламмин	0,100	0,081 ± 0,024
<i>n</i> -октадециламмин	0,100	0,079 ± 0,026

5.2. Хроматографическое определение алифатических аминов при предварительном концентрировании на сорбенте Oasis МСХ

Для определения концентрации и оценки погрешности определения алифатических аминов в поверхностной воде на основе речной воды (р. Белая, г.Уфа) готовили модельный раствор объемом 1 л, содержащий исследуемые АА в концентрациях 0,0001 мг/л. Полученный раствор подкисляли 10 мл фосфорной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л и пропускали его через патрон с сорбентом Oasis МСХ со скоростью 10 мл/мин. Затем сорбент промывали 20 мл дистиллированной воды, 10 мл этанола и 10 мл ТГФ. Остатки воды и растворителей удаляли продуванием тока азота.

Сконцентрированные на сорбенте амины смывали 6 мл смеси ТГФ и аммиака в объемном соотношении 20 : 1. Элюат выпаривали досуха на ротационном испарителе при 25 °С. После растворения сухого остатка в 200 мкл гексана в экстракт вносили 10 мкл раствора МБТФА для дериватизации аминов. На рис. 15. представлена хроматограмма полученного экстракта. Результаты хроматографического определения содержания АА в модельном растворе на основе речной воды приведены в таблице 10.

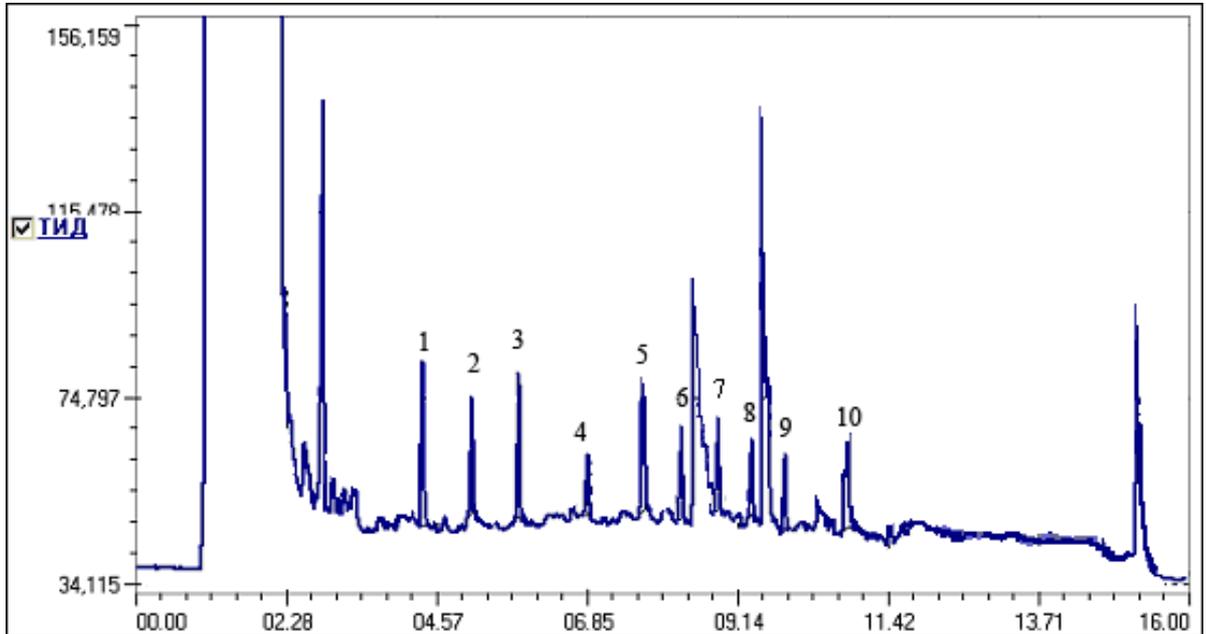


Рис. 15. Хроматограмма модельного раствора алифатических аминов с концентрациями 0,1 мкг/л, полученная после твердофазного концентрирования на сорбенте Oasis MCX

1 - *n*-гептиламин, 2 - *n*-октиламин, 3 - *n*-нониламин,
 4 - *n*-ундециламин, 5 - *n*-додециламин, 6 - *n*-тридециламин,
 7 - *n*-тетрадециламин, 8 - *n*-пентадециламин, 9 - *n*-гексадециламин,
 10 - *n*-октадециламин.

Таблица 10.

Определение АА методом ГХ после концентрирования на патроне Oasis MCX 3cc (n=3, P=0,95)

Соединение	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
<i>n</i> -гептиламин	0,100	0,096 ± 0,014
<i>n</i> -октиламин	0,100	0,084 ± 0,011
<i>n</i> -нониламин	0,100	0,083 ± 0,010
<i>n</i> -ундециламин	0,100	0,091 ± 0,018
<i>n</i> -додециламин	0,100	0,095 ± 0,023
<i>n</i> -тридециламин	0,100	0,088 ± 0,012
<i>n</i> -тетрадециламин	0,100	0,094 ± 0,015
<i>n</i> -пентадециламин	0,100	0,093 ± 0,010
<i>n</i> -гексадециламин	0,100	0,100 ± 0,009
<i>n</i> -октадециламин	0,100	0,093 ± 0,009

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы экстракции микроконцентраций высших первичных алифатических аминов из водных растворов гексаном, бензолом, толуолом и CCl_4 . Установлено, что наибольшие константы распределения аминов достигаются при использовании в качестве экстрагента бензола и толуола при рН водной фазы 12,5 и выше. Рассчитаны константы распределения алкиламинов при рН водной фазы 13. Обнаружен рост констант распределения с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале амина.

2. Определены термодинамические параметры экстракции высших первичных алифатических аминов. Обнаружена линейная зависимость изменения энтальпии от изменения энтропии экстракции, указывающая на наличие термодинамического компенсационного эффекта. Установлено, что наиболее эффективным экстрагентом при концентрировании микросодержаний аминов из водных растворов являются бензол и толуол.

3. Изучена сорбция высших первичных алифатических аминов полимерными сорбентами Oasis HLB и Oasis MCX из водных растворов. Установлено, что сорбция описывается уравнением Ленгмюра. Определены коэффициенты распределения и сорбционные емкости сорбентов по отношению к алкиламинам. Обнаружен рост коэффициентов распределения с увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале амина.

4. Определены термодинамические параметры сорбции первичных алифатических аминов из водных растворов на сорбентах Oasis HLB при рН 13 и Oasis MCX при рН 6. Показано, что сорбция алкиламинов на сорбенте Oasis MCX приводит к образованию более прочных связей, чем на Oasis HLB.

5. Определены оптимальные условия концентрирования высших первичных алифатических аминов из водных сред методами жидкостной и твердофазной экстракций. Показано, что наиболее полное извлечение алкиламинов достигается трехкратной экстракцией толуолом из щелочных водных растворов, насыщенных NaCl. Установлены оптимальные скорости пропускания и объемы водных растворов алкиламинов при их извлечении сорбентами Oasis HLB и Oasis MCX. В качестве элюентов, позволяющих количественно десорбировать амины предложено использовать толуол и смесь ТГФ с аммиаком.

6. Разработаны и аттестованы методики определения микро- и наноконцентраций первичных алифатических аминов в поверхностных и сточных водах методом газовой хроматографии с предварительным концентрированием на сорбенте Oasis MCX и жидкостной экстракцией толуолом.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Гадамский Т. Я., Хизбуллин Ф. Ф., Майстренко В. Н., Кузьмина Н. В., Богданова Н. А. Газохроматографическое определение высших алифатических аминов в поверхностных, хозяйственно-бытовых и сточных водах // Башкирский экологический вестник. 2006. №1. С. 50-53
2. Гадамский Т. Я., Майстренко В. Н., Алехина И. Е. Сорбционное концентрирование алкиламинов из водных растворов на сорбенте Oasis MCX // Вестник Башкирского университета. 2007. № 1. С. 27-31.
3. Гадамский Т.Я., Хизбуллин Ф.Ф., Майстренко В.Н., Кузьмина Н.В. Определение высших алифатических аминов в хозяйственно-бытовых и сточных водах промышленных предприятий газохроматографическим методом // Теоретические и прикладные аспекты современной экологии: Тез. докл. Всероссийской конференции. Уфа. 2006. С. 46-47.
4. Гадамский Т.Я., Хизбуллин Ф.Ф., Майстренко В.Н., Кузьмина Н.В. Сорбционное концентрирование высших алифатических аминов из водных объектов // «Вода: экология и технология»: Сборник докладов 7-го Международного конгресса ЭКВАТЕК. Москва. 2006. Ч. 2. С. 1000.
5. Гадамский Т.Я., Хизбуллин Ф.Ф., Майстренко В.Н., Кузьмина Н.В. Твердофазная экстракция высших алифатических аминов из водных объектов с последующим газохроматографическим определением // Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий: Тез. докл. Международной научной конференции. Томск. 2006. Т. 2. С. 41-42.
6. Гадамский Т.Я., Кузьмина Н.В., Хизбуллин Ф.Ф., Майстренко В.Н., Алехина И.Е. Твердофазная экстракция алифатических аминов из водных сред полимерными сорбентами // Экоаналитика-2006: Тез. докл. VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды. Самара. 2006. С. 107.
7. Гадамский Т.Я., Хизбуллин Ф.Ф., Кузьмина Н.В. Определение высших первичных алифатических аминов в сточных водах промышленных предприятий методом газовой хроматографии // Проблемы безопасности и защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций: Материалы IV-ой Республиканской научно-практической конференции. Уфа. 2007. С. 48-49.
8. Кузьмина Н.В., Хизбуллин Ф.Ф., Гадамский Т.Я., Майстренко В.Н. Газохроматографическое определение алифатических аминов в природных поверхностных и сточных водах // Аналитика России 2007: Материалы II Всероссийской конференции. Краснодар. 2007. С. 353.

Автор выражает глубокую признательность доктору химических наук, профессору Валерию Николаевичу Майстренко за внимание и поддержку, оказанные при выполнении работы.