

УДК 543.066:543:547.564.3

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА SiO_2 2,3,5-ТРИФЕНИЛТЕТРАЗОЛИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2005 Зайцев В.Н., Халаф В.А.

Предложен метод синтеза твердофазного экстрагента (ТФЭ) на основе кремнезема, модифицированного 2,3,5-трифенилтетразолием (Ph_3Taz^+), для селективного извлечения пикриновой кислоты. Действие сорбента основано на способности Ph_3Taz^+ образовывать π -комплексы с полинитрофенолами. Исследованы оптимальные условия извлечения пикриновой кислоты (PicOH). Показано, что в интервале $\text{pH}=4-8$ наблюдается количественное извлечение кислоты. В интервале равновесных концентраций PicOH $0-10^{-4}$ моль/л наблюдается линейная корреляция между содержанием ее в растворе и в фазе ТФЭ. Коэффициенты распределения в области Генри достигают значений $8,6 \cdot 10^2$ см³/г. С увеличением концентрации пикриновой кислоты в растворе возрастает интенсивность окраски ТФЭ, поэтому в электронных спектрах ТФЭ наблюдается возрастание интенсивности полосы поглощения при 430 нм, характерной для поглощения молекулярного комплекса. Функция Кубелки-Мунка линейна вплоть до концентрации PicOH в растворе 10^{-3} моль/л, что позволит использовать предлагаемый ТФЭ для сорбционно-фотометрического определения PicOH в водных объектах.

Для обнаружения и идентификации в объектах окружающей среды следов взрывчатых полинитроароматических веществ (ПНАВ) таких как тринитрофенол (пикриновая кислота), тринитротолуол и тринитроцеллюлоза используют методы твердофазной экстракции с последующим хроматографическим разделением и масс-спектрометрическим детектированием [1-6]. Описана также вытеснительная хроматография с использованием Фурье-ИК-спектрометра в качестве детектора [2]. На стадии пробоподготовки обычно используют твердофазную экстракцию (ТФЭ) на основе полимерных анионообменников и кремнезёмов с обращенной фазой. В обоих случаях извлечение ПНАВ неселективно [3, 5]. Обращеннофазовые кремнезёмы проявляют высокое сродство к большинству органических загрязнителей, а ионообменники неприменимы в средах с высоким солевым фоном. Использование известных неселективных ТФЭ является неэффективным, так как не позволяет провести относительное концентрирование анализируемого вещества (микрокомпонента) на фоне матрицы. Поэтому применение ТФЭ требует дальнейшего развития в направлении повышения их селективности.

Для получения данных судебной экспертизы в случае террористических актов, а также при исследовании земель на месте военных баз часто требуется использование быстрых, простых и селективных полевых методов, которые позволяют проводить предварительный мониторинг степени загрязнения почвы и воды ПНАВ. Целью работы был синтез твердофазного экстрагента с иммобилизованным селективным аналитическим реагентом на полинитрофенолы, который позволил бы объединить стадии концентрирования пробы с визуальным тест-определением загрязнителей и облегчить их анализ в лабораторных условиях инструментальными методами. Для этого в качестве ТФЭ предложено использование кремнезема с закрепленными группами 2,3,5-трифенилтетразолий-катиона (Ph_3Taz^+). Известно, что указанный реагент способен образовывать устойчивые молекулярные комплексы с ПНАВ [6]. При этом происходит существенное изменение окраски реагента, что позволяет использовать его для тест-обнаружения ПНАВ. В качестве носителя был взят силикагель с ионообменными группами алкилсульфонокислоты, а в роли модификатора – селективный фотометрический реагент для определения нитрофенолов – хлорид 2,3,5-трифенилтетразолия.

Реагенты и аппаратура. Как носитель для синтеза сорбента использовали силикагель фирмы Мерк ($S_{\text{пов}} = 350$ м²/г, $V_{\text{пор}} = 0.6$ см³/г, $d_{\text{пор}} = 60$ Å фракция 0.2-0.5 мм) с группами этилсульфонокислоты ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$), ковалентно закрепленными по методике [7]. Согласно данным рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования, концентрация кислотных групп (C_K) на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ составляла 300 ± 2 мкмоль/г.

Растворы 2,3,5-трифенилтетразолий хлорида ($\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$) (перекристаллизованного из изопропилового спирта и ацетона) и 2,4,6-тринитрофенола (перекристаллизованного из 50% этано-

ла) готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. 0.1 М и менее разбавленные растворы HCl и NaOH готовили из фиксаналов.

Использовали этиловый спирт (х.ч.), изопропиловый спирт (х.ч.), ацетон (х.ч.).

Кислотность растворов контролировали с помощью «иономера лабораторного И – 160М». Оптическую плотность растворов измеряли на приборах КФК-2 и Specol 11 (Carl Zeiss Jena). Спектры диффузного отражения окрашенных сорбентов записывали на «Densitometer CS-9301 PC» (Shimadzu). ИК спектры с Фурье преобразованием записывали в таблетках без наполнителя на спектрометре «Nexus-470» фирмы «Термо-Nicolet».

Сорбцию модификатора носителем изучали в статических условиях. К навеске SiO₂-SO₃H (m_c = 0.05 г) приливали 25 мл раствора с определенным значением pH в интервале 1-8 (создавали растворами HCl и NaOH) и C(Ph₃Taz⁺Cl⁻) = 1·10⁻⁴ М, перемешивали 20 мин, водную фазу отделяли. Десорбцию модификатора с поверхности SiO₂-SO₃⁻Ph₃Taz⁺ изучали в зависимости от кислотности раствора в интервале pH 1-8 (m_c = 0.025 г, τ = 10 мин).

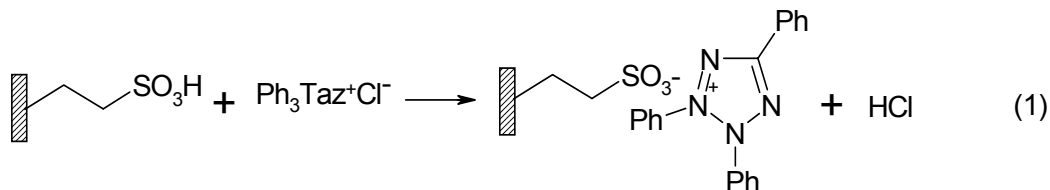
Распределение Ph₃Taz⁺Cl⁻ между сорбентом и раствором контролировали путем анализа водной фазы. Равновесную концентрацию реагента в растворе определяли фотометрически. Для этого 5 мл 20% раствора глюкозы и 5 мл 1 М NaOH выдерживали при 25 °С на протяжении 5-10 мин., затем прибавляли 10 мл раствора Ph₃Taz⁺Cl⁻ и выдерживали еще 30 мин, приливали 5 мл раствора пиридина (100 мл пиридина и 15 мл концентрированной HCl). Оптическую плотность растворов измеряли при λ = 490 нм. Концентрацию закрепленного Ph₃Taz⁺Cl⁻ на адсорбенте оценивали по уменьшению его концентрации в растворе.

Методика приготовления адсорбента (SiO₂-SO₃⁻Ph₃Taz⁺): через колонку (5 мм × 10 см), наполненную SiO₂-SO₃H массой 0.5 г, пропускали 10 мл 10⁻² М раствора Ph₃Taz⁺Cl⁻ (pH 3.5) со скоростью 0.2 см³/мин. После этого сорбент промывали бидистиллированной водой и высушивали при температуре не выше 60 °С.

При изучении сорбционных характеристик SiO₂-SO₃⁻Ph₃Taz⁺ в статических условиях к навеске сорбента (0.3 г) приливали 25 мл раствора 2,4,6-тринитрофенола (PicOH) и перемешивали до установления равновесия. Степень извлечения (R, %) и сорбционную емкость адсорбента (α, моль/г) изучали в зависимости от pH раствора (C(PicOH) = 1.2·10⁻⁴ М, τ = 10 мин), времени контакта фаз (C(PicOH) = 1.2·10⁻⁴ М), концентрации аналита в растворе (1.2–12.3)·10⁻⁴ М. Концентрацию 2,4,6-тринитрофенола определяли фотометрически после его элюирования этанолом при 357 нм. Элюирование проводили в динамических условиях (в колонке 5 мм × 10 см), отбирая порции по 1 мл. При необходимости их разбавляли.

Хроматографическое определение PicOH проводили в режиме градиентного элюирования на хроматографе HP 1050 с диодно-матричным детектором. Использовали колонку Lichrosorb C18 (4,6x250 мм); подвижные фазы А – ацетатный буфер pH 3.5; Б – ацетонитрил/ацетатный буфер (9/1), pH раствора – 4; программа градиента: 0 мин А – 100% Б – 0%, 10 мин А – 0% Б – 100%.

Результаты и обсуждение. Иммобилизация 2,3,5-трифенилтетразолий хлорида (Ph₃Taz⁺Cl⁻) достигается за счет реакции ионообменного взаимодействия указанного реагента с сильноокислыми группами алкилсульфокислоты, ковалентно закрепленными на поверхности SiO₂ по схеме 1:



Для определения емкости SiO₂-SO₃H по Ph₃Taz⁺Cl⁻ с целью подтверждения ионообменного механизма его иммобилизации были изучены условия сорбции реагента на SiO₂-SO₃H в зависимости от кислотности раствора (рис. 1). Исследования показали, что Ph₃Taz⁺Cl⁻ интенсивно сорбируется на SiO₂-SO₃H во всем изученном интервале pH (1-8). В диапазоне pH 3,5-7,5 извлечение Ph₃Taz⁺Cl⁻ практически количественное. Адсорбция Ph₃Taz⁺Cl⁻ модифицированным кремнеземом имеет обратимый характер. Условия его десорбции практически совпадают с условиями адсорбции (рис. 1). Обратимость процесса сорбции и уменьшение поглощения Ph₃Taz⁺Cl⁻ в кислой среде подтверждает ионообменный механизм его иммобилизации. Как

видно на рис. 1, $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ достаточно устойчив в широком интервале рН. Десорбция Ph_3Taz^+ в растворе в интервале рН 4-8 не превышает 10 %.

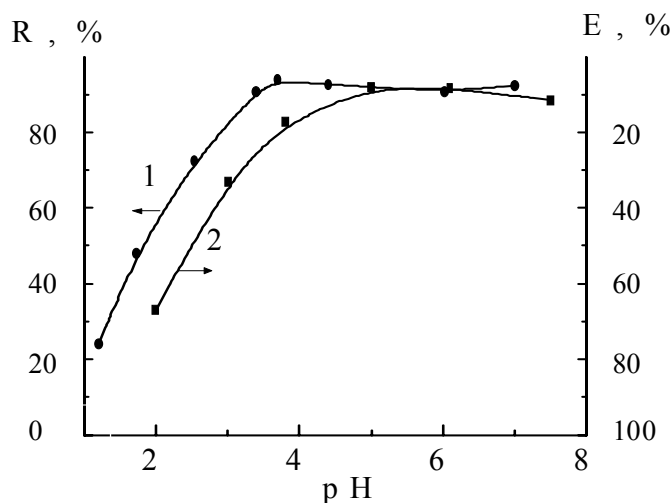


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (R, %, кривая 1) и степени элюирования (E, %, кривая 2) $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ от рН раствора ($m_c = 0,05$ г, $V = 25$ см³, $\tau = 10$ мин).

Ионообменный характер иммобилизации $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ подтверждается также совпадением изотерм сорбции его на сульфокатионите в H^+ - и Na^+ -формах (рис. 2).

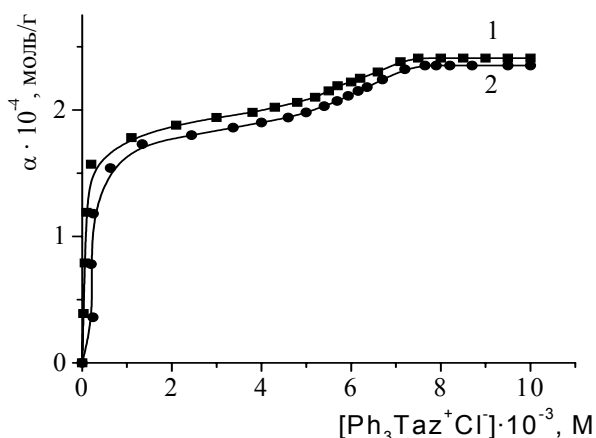


Рис. 2. Изотермы сорбции $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ на ионообменном носителе: 1 – $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{Na}$, 2 – $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ($m_c = 0,5$ г, $V = 25$ см³, $C(\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-) = 10^{-2}$ М, $U = 0,2$ см³/мин, рН 3,5).

Изотермы сорбции $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ принадлежат к L-типу (рис. 2), что свидетельствует о прочном закреплении реагента на поверхности силикагеля. Динамическая полная обменная емкость $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ к $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ не зависит от его формы и составляет 240 мкмоль/г (80% от общей концентрации ионогенных групп поверхности $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$). $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ извлекается количественно вплоть до 160 мкмоль/г $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (рис. 2). Наличие прогиба на изотерме сорбции $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ указывает на существование на поверхности $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ двух различающихся по аффинности центров связывания: прочного (160 мкмоль/г) и слабого связывания (80 мкмоль/г). Подтверждением существования таких центров может служить наличие на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ алкилсульфокислотных групп

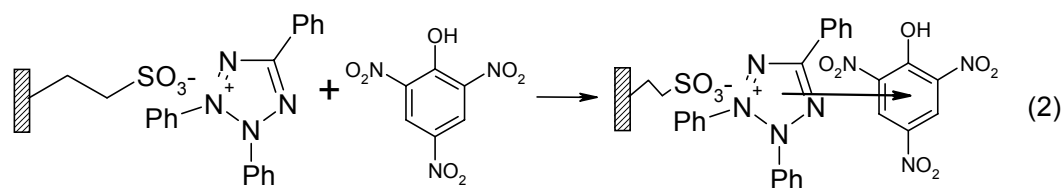
различного строения [7]. Исследование сорбционных свойств ТФЭ проводили с учетом наличия на его поверхности центров связывания разной силы, а именно, используя ТФЭ, содержащий прочно связанный Ph_3Taz^+ (т.е. в условиях, когда $C(\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-) \leq 160$ мкмоль/г). Высокое сродство $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ к $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ и обратимость сорбции позволили создать ТФЭ, пригодный для многократного использования.

В спектрах поглощения $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ наблюдается полоса поглощения с максимумом при 350 нм, которая батохромно смещена относительно максимума спектра поглощения молекулярной формы $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ ($\lambda = 247$ нм). Это еще раз подтверждает ионообменный характер взаимодействия $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ с поверхностью $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ при иммобилизации последнего по схеме 1. Образование $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ подтверждают также данные ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ наблюдаются полосы при 1550 и 1450 см⁻¹ (валентные колебания

ароматических колец), характерные для спектра индивидуального $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ и отсутствующие в ИК спектре $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

При твердофазной экстракции ПНАВ значительную роль играет кислотность среды. Она определяет форму нахождения экстрагируемых нитросоединений. Эффективность извлечения пикриновой кислоты из водных растворов предлагаемым ТФЭ была исследована в интервале рН 1-9. Установлено, что адсорбция пикриновой кислоты на ТФЭ с иммобилизованным Ph_3Taz^+ происходит во всем изученном интервале рН, а полнота ее извлечения мало зависит от кислотности раствора. В диапазоне рН 1-9 она составляет 88-93%.

Отсутствие корреляции между кислотностью раствора и степенью извлечения PicOH указывает на однотипность механизма взаимодействия иммобилизованного Ph_3Taz^+ с аналитом в растворе и на поверхности. В растворе $\text{Ph}_3\text{Taz}^+\text{Cl}^-$ реагирует с ПНАВ с образованием молекулярного комплекса с переносом заряда. В этом процессе протоны не участвуют и поэтому образовавшийся ассоциат устойчив во всем исследованном интервале рН. Схему взаимодействия иммобилизованного Ph_3Taz^+ с PicOH можно представить следующим образом:



С учетом того, что степень извлечения PicOH предлагаемым ТФЭ во всем изученном интервале рН практически одинакова, в дальнейшей работе мы ограничились условиями, приближенными к таковым для природных объектов (рН 5-7). Исследования показали, что в статических условиях при количестве PicOH в растворе в 10 раз меньшем количества центров связывания ТФЭ сорбционное равновесие устанавливается в течение 5 мин. Изотерма сорбции 2,4,6-тринитрофенола на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^-\text{Ph}_3\text{Taz}^+$ принадлежит к L-типу. В интервале равновесных концентраций PicOH $0\text{--}1\cdot 10^{-4}$ моль/л наблюдается линейная корреляция между ее содержанием в растворе и в фазе ТФЭ. Коэффициенты распределения в области Генри достигают значений $8,6\cdot 10^2$ мл/г. Рассчитанная максимальная емкость ТФЭ к PicOH составляет 75 мкмоль/г.

Условия взаимодействия раствора пикриновой кислоты с предлагаемым ТФЭ изучали методом спектроскопии диффузного отражения (СДО). На рис. 3 представлены спектры поглощения $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^-\text{Ph}_3\text{Taz}^+$ с адсорбированной на нем PicOH . С увеличением концентрации пикриновой кислоты в растворе, в спектрах ТФЭ происходит закономерный рост интенсивности полосы поглощения при 430 нм, характерной для молекулярного комплекса, изображенного на схеме 2. При этом интенсивность полосы, отвечающей за поглощение не связанного в комплекс Ph_3Taz^+ (350 нм), закономерно уменьшается. Функция Кубелки-Мунка линейна вплоть до концентрации PicOH в растворе 10^{-3} моль/л.

Высокие коэффициенты распределения адсорбата и изменение окраски ТФЭ при его контакте с PicOH от белой до ярко-желтой свидетельствуют о возможности применения Ph_3Taz^+ , иммобилизованного на поверхности силикагеля, для спектрофотометрического определения PicOH в фазе сорбента, а также для ее мониторинга в загрязненных природных объектах тест-методом.

Было важно изучить применимость предлагаемого ТФЭ для концентрирования PicOH на стадии пробоподготовки хроматографического анализа ПНАВ. Установлено, что количественное элюирование PicOH с поверхности адсорбента достигается при промывке колонки 2-3 кратным по отношению к объему патрона, заполненного ТФЭ, объемом ацетона или ацетонитрила. Это говорит о возможности использования $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^-\text{Ph}_3\text{Taz}^+$ в качестве ТФЭ при хроматографическом анализе ПНАВ.

В оптимальных условиях извлечения PicOH на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^-\text{Ph}_3\text{Taz}^+$ исследовано влияние посторонних веществ на правильность результатов анализа (табл. 1). Методом СДО установлено, что определению PicOH после ее ТФЭ на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^-\text{Ph}_3\text{Taz}^+$ не мешают 100-кратные количества фенола, 20-кратные - резорцина, пирокатехина, гидрохинона, 10-кратные - бензойной и 3-аминобензойной кислоты.

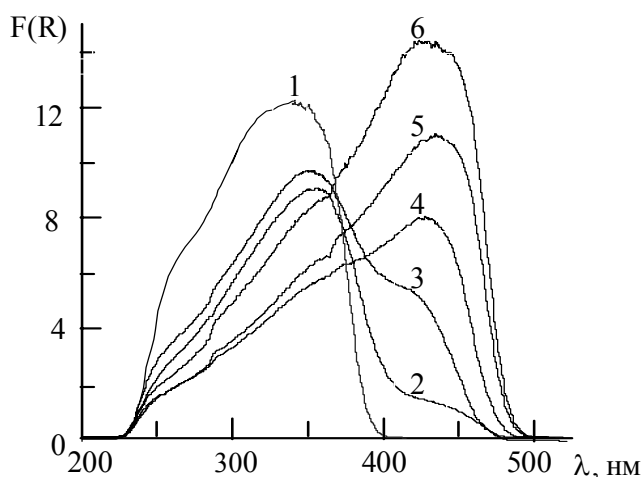


Рис. 3. СДО $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ с адсорбированной PicOH.
 $C_{\text{PicOH}} \cdot 10^4$ моль/дм³: 0 (1); 1.2 (2); 3.9 (3); 6.6 (4); 9.4 (5);
 18.3 (6); $V = 25 \text{ см}^3$, $m_c = 0.3 \text{ г}$, $\text{pH} = 7$.

Таблица 1. Изучение влияния посторонних веществ на извлечение пикриновой кислоты $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$

Исследуемые вещества (мкг/мл)	Введено PicOH, мкг/мл	Найдено PicOH, мкг/мл	S_r
Фенол (94)	1.40	1.42	0.02
Резорцин (20), пирокатехин (20), гидрохинон (20)	1.40	1.41	0.07
Натрия хлорид (92)	9.20	8.72	0.01
Натрия хлорид (9,2)	9.20	9.21	0.03
Бензойная кислота (15)	1.80	1.83	0.03
3-аминобензойная кислота (13,7)	9.20	9.22	0.05

Предлагаемый ТФЭ был испытан на стадии пробоподготовки при проведении хроматографического анализа пробы водопроводной воды, содержащей 1– 2,3 мкг PicOH. Как видно из табл. 2, применение ТФЭ позволяет значительно повысить чувствительность метода и правильность анализа.

Таблица 2. Результаты определения PicOH в водопроводной воде методом «введено–найдено» на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ ($P = 0.95$, $n = 3$)

Объект	Метод определения	Площадь пика	Введено, мкг	Найдено, мкг	S_r
Водопроводная вода	ОФ ВЭЖХ	21.7*	1.15	0.72±0.04	0.14
		142.4	1.15	0.94±0.05	0.04
		286.0	2.29	1.89±0.02	0.01

*– без предварительного концентрирования на $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$

Таким образом, сорбент $\text{SiO}_2\text{-SO}_3^- \text{Ph}_3\text{Taz}^+$ может быть использован для селективного концентрирования полинитроароматических соединений, в частности, пикриновой кислоты из водных растворов. Количественная десорбция аналита происходит при обработке ТФЭ растворителями, обычно используемыми в комбинированных адсорбционно-хроматографических методах анализа ПНАС. Интенсивность окраски продукта взаимодействия иммобилизованного на

поверхности ТФЭ с PicOH позволяет использовать Ph₃Taz⁺ для разработки сорбционно-фотометрического метода определения ПНАС, а также тест-системы обнаружения PicOH в водных объектах.

Литература

1. Bhasu, V. C. J., Chaudhri, M. M., and Housden, J. (1991) Journal of Materials Science **26**, 2199-2207
2. Metcalf, S. G. and Okemgbo, A. A. (1999) Abstracts of Papers of the American Chemical Society **218**, 124-ENVR
3. Okemgbo, A. A. and Metcalf, S. G. (1999) Abstracts of Papers of the American Chemical Society **218**, 125-ENVR
4. Pamme, N., Steinbach, K., Ensinger, W. J., and Schmidt, T. C. (2002) Journal of Chromatography A **943**, 47-54
5. Qureshi, S. Z., IZZATULLAH, and Bansal, R. (1981) Microchemical Journal **26**, 472-476
6. Weiss, J. M., McKay, A. J., DeRito, C., Watanabe, C., Thorn, K. A., and Madsen, E. L. (2004) Environmental Science & Technology **38**, 2167-2174
7. Алексеев С.А., Зайцев В.Н., Фрессар Ж. (2003) Изв. АН России, Серия Хим. **52**, №2. – С. 348-353.

Поступила в редакцию 25 мая 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). V.A. Khalaf, V.N. Zaitsev. Synthesis and studying properties of 2,3,5-triphenyltetrazole grafted on the SiO₂ for the selective concentration of picric acid

A method of the synthesis of solid-phase extracting agent (SPEA) on the base of silica modified with 2,3,5-triphenyltetrazole (Ph₃Taz⁺Cl⁻) was proposed for selective pre-concentration of picric acid. Sorption is due to the ability of Ph₃Taz⁺Cl⁻ to form π-complexes with polynitrophenols. The optimum conditions of picric acid (PicOH) extraction were determined. The extraction of acid is shown to be quantitative in the pH range 4-8. There exists a linear correlation between acid contents in the solution and in the phase of SPEA in the range of its equilibrium concentrations less than 10⁻⁵ M. In Henry region, distribution coefficients of picric acid amounted to 8,6·10² cm³/g. With the Increase of picric acid concentrations in solution the SPEA coloration becomes deeper, therefore the band of molecular complex at 430 nm in its diffuse reflective spectrum is more intense. Kubelka-Munka function is linear up to 10⁻³M of PicOH in solution that allows to propose SPEA for sorption-photometric determination of PicOH in aqueous objects.