

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ 4-НИТРОФЕНОЛА ГЛАУКОНИТОМ В  
СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 411 группы  
направления 04.03.01 – «Химия»

Института химии

Ретунцева Алексея Александровича

Научный руководитель

профессор, д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ С.Ю. Доронин

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ Т.Ю. Русанова

подпись, дата

Саратов 2019

## Введение

Сточная вода является благоприятной средой для развития разнообразных микроорганизмов, в том числе и патогенных, являющихся возбудителями и распространителями инфекционных заболеваний. Загрязняя окружающую среду, сточные воды одновременно создают условия для возникновения различных болезней человека и эпидемий. Кроме того, в сточных водах могут содержаться токсичные вещества (кислоты, щелочи, соли и др.), способные вызвать отравление живых организмов и гибель растений. Сточные воды должны удаляться из населённых пунктов, городов и промышленных предприятий. Перед сбросом в водоёмы их следует подвергать очистке, в противном случае поверхностные водоёмы и подземные источники воды окажутся загрязнёнными и использование их для водоснабжения и хозяйственно-бытовых целей будет невозможно.

В реках и других водоёмах происходит естественный процесс самоочищения воды. Однако он протекает медленно. Пока промышленно-бытовые сбросы были невелики, реки сами справлялись с ним. В связи с резким увеличением отходов водоёмы уже не справляются со столь значительным загрязнением. Возникла необходимость обезвреживать, очищать сточные воды и утилизировать их.

Очистка сточных вод - обработка сточных вод с целью разрушения или удаления из них вредных веществ. Освобождение сточных вод от загрязнения - сложное производство. В нём, как и в любом другом производстве имеется сырьё (сточные воды) и готовая продукция (очищенная вода).

**Актуальность работы.** В настоящее время очень актуальна проблема обеспечения населения качественной питьевой водой, очищенной от фенолов и нитрофенолов. Сорбционные методы являются наиболее распространенным способом очистки воды от нитрофенолов. Саратовская область обладает значительными запасами глауконита, поэтому применение

его в качестве сорбента сточных и питьевых вод является целесообразным для решения региональных экологических задач.

**Целью** работы явилось исследование сорбции 4-нитрофенола глауконитом Белозерского месторождения Саратовской области в статических условиях.

**Структура работы.** Бакалаврская работа общим объемом 41 страниц машинописного текста состоит из введения, двух основных глав: 1 глава – литературный обзор; 2 глава – экспериментальная часть (5 разделов) и заключения.

**Практическая значимость:** исследование сорбции 4-нитрофенола для его извлечения из сточных и питьевых вод.

### **Основное содержание работы**

**Первый раздел** – литературный обзор по твердофазной экстракции некоторых фенолов.

За последние 15 лет для удаления различных фенолов преимущественно, в качестве сорбентов, применяются: активированный уголь, глины, железосодержащие сорбенты, глауконит. Причинами выбора природных сорбентов являются их адсорбционные и структурные характеристики, а также доступность и дешевизна. Исходя из литературных данных, представленных в таблице 1, сорбцию 4-нитрофенола рекомендуют проводить в кислой среде ( $\text{pH} \sim 3$ ) и при  $T = 20 - 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

**Второй раздел** – экспериментальная часть, включает в себя следующие подразделы:

#### 2.1 Реагенты и оборудование

##### 2.1.1 Приготовление рабочих растворов 4-нитрофенола

#### 2.2 Методики, применяемые в работе

#### 2.3 Изучение влияния pH на систему 4-нитрофенол – глауконит

##### 2.3.1 Регистрация спектров поглощения 4-нитрофенола при различных pH

##### 2.3.2 Влияние глауконита на pH растворов 4-нитрофенола

### 2.3.3 Исследование кинетики изменения рН в системе 4-нитрофенол – глауконит

### 2.4 Построение градуировочной зависимости для фотометрического определения концентрации 4-нитрофенола

### 2.5 Изучение сорбционных свойств глауконита по отношению к 4-нитрофенолу

2.5.1 Кинетика сорбции 4-нитрофенола

2.5.2 Построение изотерм сорбции

2.5.3 Определение степени извлечения и коэффициентов распределения 4-нитрофенола

### **2.3 Изучение влияния рН на систему 4-нитрофенол – глауконит**

Известно, что 4-нитрофенол является кислотно-основным индикатором, поэтому имеет различные таутомерные формы, обладающие различной окраской и находящиеся в равновесии друг с другом. Суть таутомерных превращений 4-нитрофенола состоит в том, что его бензольная структура переходит в хиноидную, что и является причиной изменения окраски при подщелачивании раствора. При его подкислении равновесие между обоими таутомерами смещается в противоположном направлении и раствор обесцвечивается.

Глауконит влияет на рН раствора 4-нитрофенола, следовательно, и на равновесие двух таутомерных форм, находящихся в растворе. При попадании в раствор, глауконит ведет себя, как основание и повышает значение рН, переводя раствор в щелочную среду [14].

#### **2.3.1 Регистрация спектров поглощения 4-нитрофенола при различных рН**

Фотометрически изучено поведение 4-нитрофенола (10,00 мг/л) при различных рН (в щелочной, нейтральной и кислой средах).

Для этого регистрировали спектры поглощения растворов 4-нитрофенола с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-

1800 в диапазоне 250 – 500 нм,  $l = 1$  см, при комнатной температуре. В качестве растворов сравнения применяли те же растворы с различными рН в отсутствие 4-нитрофенола (рисунок 1).

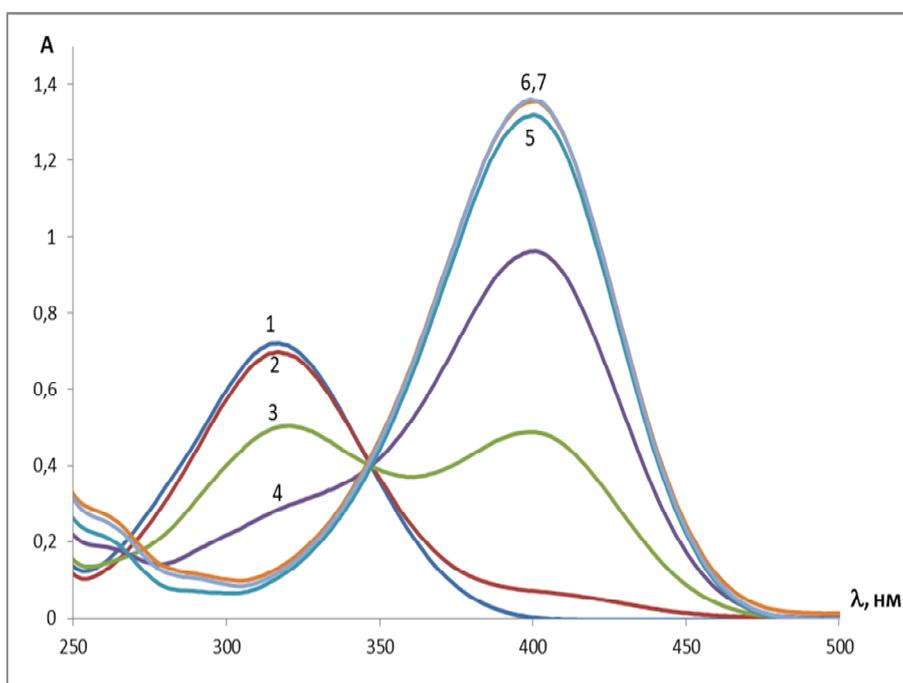


Рисунок 1 - Спектры 4-нитрофенола при различных рН:

1 - вода, 2 - 0,1 М НСl, 3 -  $1 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_3$  (рН= 6,7), 4 -  $1 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{NH}_3$  (рН= 7,0), 5 -  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{NH}_3$  (рН= 8,1), 6 -  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{NH}_3$  (рН= 9,4), 7 -  $1 \cdot 10^{-1}$  М  $\text{NH}_3$  (рН= 10,8).

Полученные спектры (рис.1) демонстрируют, что 4-нитрофенол может находиться в растворе как в форме А, так и в аци-форме Б. В кислой и нейтральной средах равновесие реакции смещено в сторону формы А и спектры имеют максимумы поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}=317$  нм, раствор не окрашен. В щелочной среде равновесие реакции смещено в сторону аци-формы,  $\lambda_{\text{макс}}=401$  нм, раствор приобретает желтую окраску. При образовании аци-формы, атом водорода из фенольного гидроксила переходит к атому кислорода в нитрогруппе (рисунок 2).

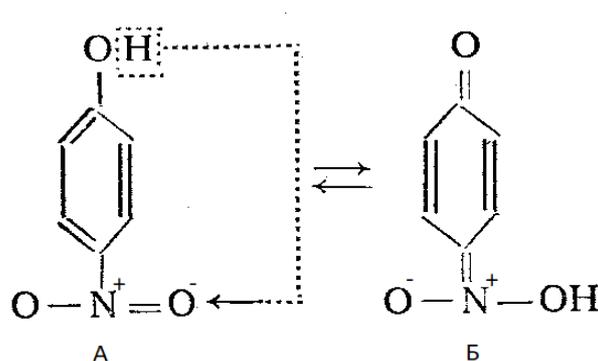


Рисунок 2 - Взаимные превращения двух таутомерных форм 4-нитрофенола

### 2.3.2 Влияние глауконита на pH растворов 4-нитрофенола

Для оценки влияния глауконита на pH водных растворов 4-НФ предварительно готовили суспензию глауконита в дистиллированной воде (0,5 г в 25 мл). Суспензию глауконита отфильтровывали и создавали в ней определенную концентрацию 4-НФ (10 мг/л)

Регистрировали спектры полученных растворов 4-нитрофенола в водной вытяжке глауконита и воде с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в диапазоне 250 – 450 нм,  $l = 1$  см, при комнатной температуре. В качестве растворов сравнения применяли либо водную вытяжку глауконита, разбавленную в 10 раз, либо дистиллированную воду (рисунок 3).

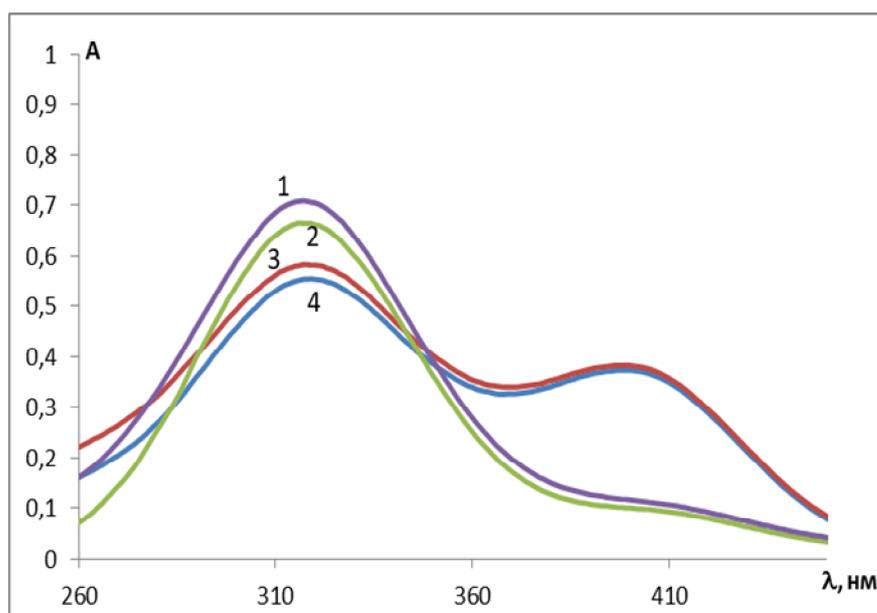


Рисунок 3 - Спектры 4-нитрофенола: 1,2 - вода, 3,4 - водная вытяжка глауконита

Из полученных спектров видно, что 4-нитрофенол, разбавленный водой имеет максимумы поглощения при длине волны 317 нм (форма А, рис. 2), а

при разбавлении водной вытяжкой глауконита, интенсивность максимума поглощения при 317 нм уменьшается и в спектре появляется максимум поглощения при длине волны 401 нм (форма Б, рис. 2). Это свидетельствует о том, что глауконит влияет на увеличение рН таких растворов и смещает равновесие в сторону образования аци-формы Б (рис. 2).

### 2.3.3 Исследование кинетики изменения рН в системе 4-НФ - глауконит

Для оценки влияния глауконита на кинетику изменения рН во время сорбции навеску сорбента массой 0,50 г помещали в коническую колбу, вместимостью 100 мл, добавляли 25 мл анализируемого раствора 4-нитрофенола с концентрацией 100 мг/л и перемешивали на шейкере. По истечению 10, 30, 60, 120, 180 минут измеряли значения рН и строили зависимость рН от времени сорбции (рисунок 4). Аналогичная зависимость получена в отсутствие 4-НФ.

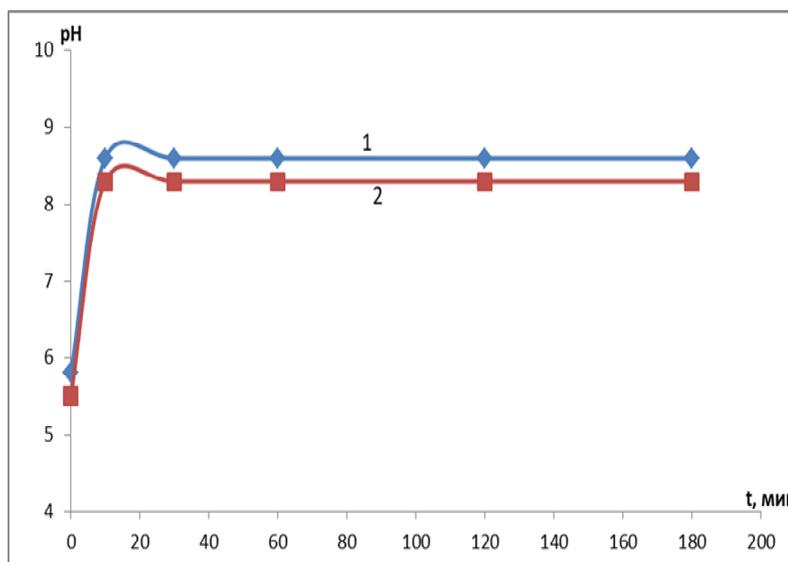


Рисунок 4 - Зависимость рН от времени сорбции: 1 - водная вытяжка глауконита, 2 - 4-нитрофенол.

Как видно из рисунка 4, рН в начальный момент времени возрастает, что связано с гидролитическими процессами глауконита в водных средах. Стабилизация рН достигается спустя 15 - 20 минут.

Проведенный обзор литературы показал, что для большинства твердофазных сорбентов оптимальным рН для сорбции 4-НФ является рН~3, поэтому для его сорбции в суспензию глауконита в воде добавляли разные количества HCl и регистрировали зависимости рН – t (рисунок 5).

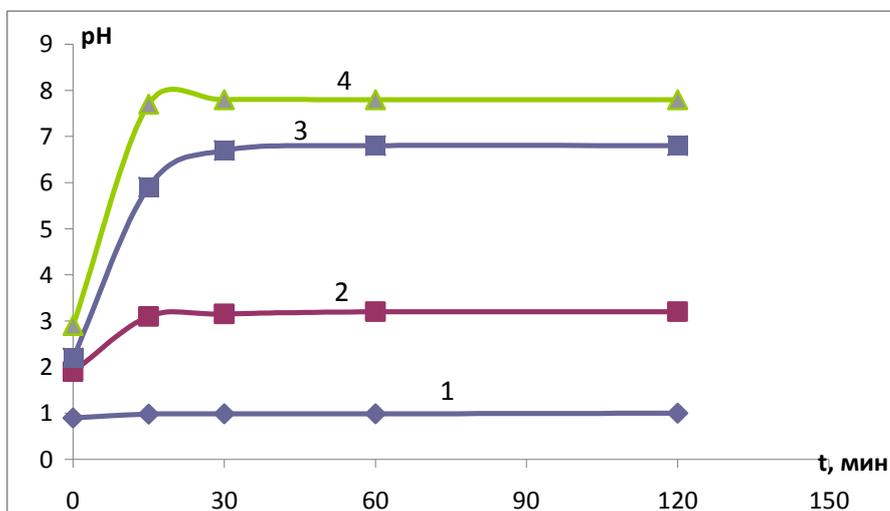


Рисунок 5 - Зависимость рН от времени:

1 -  $1 \cdot 10^{-1}$  М HCl, 2 -  $1 \cdot 10^{-2}$  М HCl, 3 -  $5 \cdot 10^{-3}$  М HCl, 4 -  $1 \cdot 10^{-3}$  М HCl.

Установлено, что для достижения оптимального рН~3 в водную суспензию глауконита необходимо добавлять HCl с концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М.

## 2.4 Построение градуировочной зависимости для фотометрического определения концентрации 4-нитрофенола

Для определения концентрации 4-НФ готовили серию из пяти растворов 4-нитрофенола разных концентраций (табл. 2). Разбавление проводили раствором 0,1 М аммиака.

Таблица 2 - Концентрации и аликвотные части растворов 4-НФ.

№	C (4-НФ), мг/л	V (4-НФ), мл	V (NH <sub>3</sub> ), мл
1	1,0	0,05	9,95
2	4,0	0,20	9,80
3	7,0	0,35	9,65
4	10,0	0,50	9,50
5	14,0	0,70	9,30

Спектры 4-нитрофенола регистрировали с помощью двулучевого сканирующего спектрофотометра Shimadzu UV-1800 в спектральном диапазоне 300 - 500 нм,  $l = 1$  см, при комнатной температуре. В качестве раствора сравнения использовали 0,1 М раствор аммиака. Полученные спектры поглощения представлены на рисунке 6.

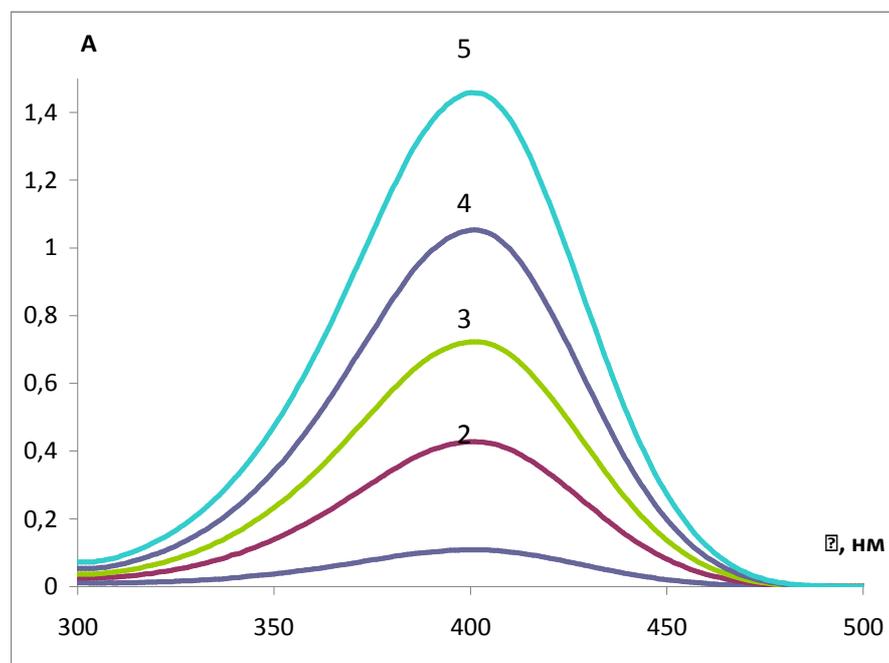


Рисунок 6- Спектры 4- нитрофенола различных концентраций (1 - 1 мг/л; 2 - 4 мг/л; 3 - 7 мг/л; 4 - 10 мг/л; 5 - 14 мг/л).

С помощью данных, полученных спектрофотометрически, была построена градуировочная зависимость оптической плотности при  $\lambda_{max} = 401$  нм от концентрации 4-нитрофенола (рисунок 7).

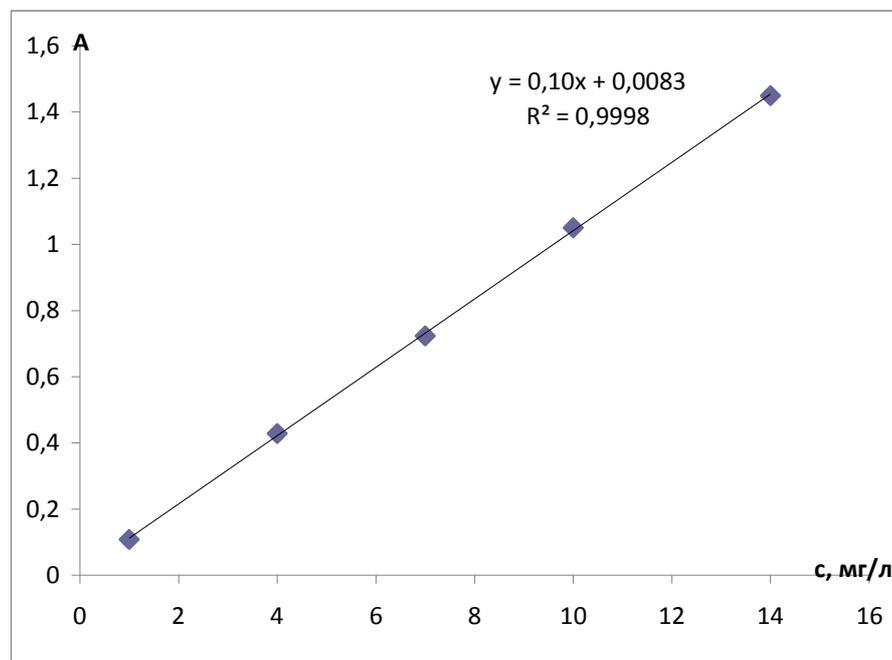


Рисунок 7 - Градуировочная зависимость А - С(4-НФ)

Из градуировочного графика видно, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации 4-нитрофенола. Уравнение регрессии соответствует виду  $y = 0,10x + 0,0083$  и коэффициент корреляции графической зависимости составил  $R^2 = 0,9998$ .

## 2.5 Изучение сорбционных свойств глауконита по отношению к 4-нитрофенолу

Для расчета величин сорбционных емкостей 4-НФ глауконитом необходимо определить время установления равновесия в исследуемой системе. Для этого изучали кинетику сорбции 4-НФ (методика 2, раздел 2.2).

### 2.5.1 Кинетика сорбции 4-нитрофенола

Для изучения кинетики сорбции 4-НФ глауконитом остаточную его концентрацию определяли фотометрически по методике 1, указанной в разделе 2.2. Спектры поглощения приведены на рисунке 8.

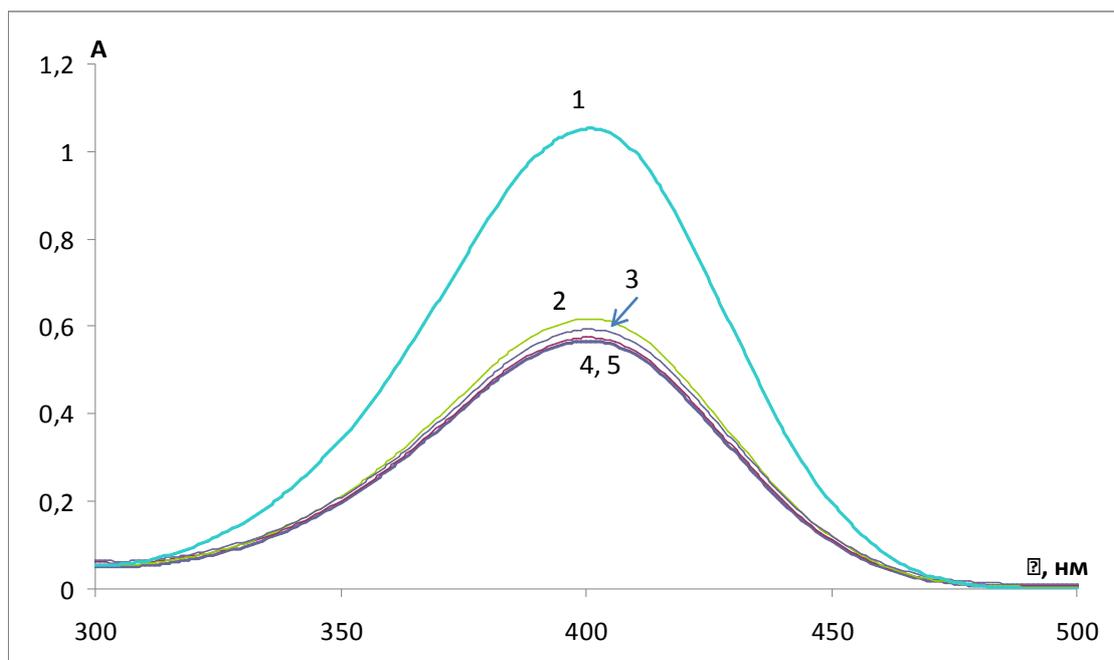


Рисунок 8 - Спектры 4- нитрофенола во времени при воздействии глауконитом  
(1 - 0 мин; 2 - 10 мин, 3 - 30, 4 - 60, 5 - 120 минут).

Экспериментальные данные по кинетике сорбции 4-нитрофенола представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Кинетика сорбции 4-нитрофенола глауконитом 1,0 г.

№	$t$ , мин	$C_0$ , мг/л	$C_t$ , мг/л	$OE_t$ , мг/г	$R$ , %
1	10	100	58,9	2,055	41,1
2	20		56,6	2,17	43,4
3	30		54,8	2,26	45,2
4	60		54,1	2,29	45,9
5	120		54,0	2,3	46,0

На рис. 9 приведены кинетические кривые сорбции 4-нитрофенола.

Полученные кинетические кривые позволяют сделать вывод о том, что сорбция 4-нитрофенола глауконитом начинается с первых минут после приготовления системы «глауконит - 4-нитрофенол» и основной эффект извлечения 4-нитрофенола достигается в первые 15-20 минут, через это же время наступает сорбционное равновесие.

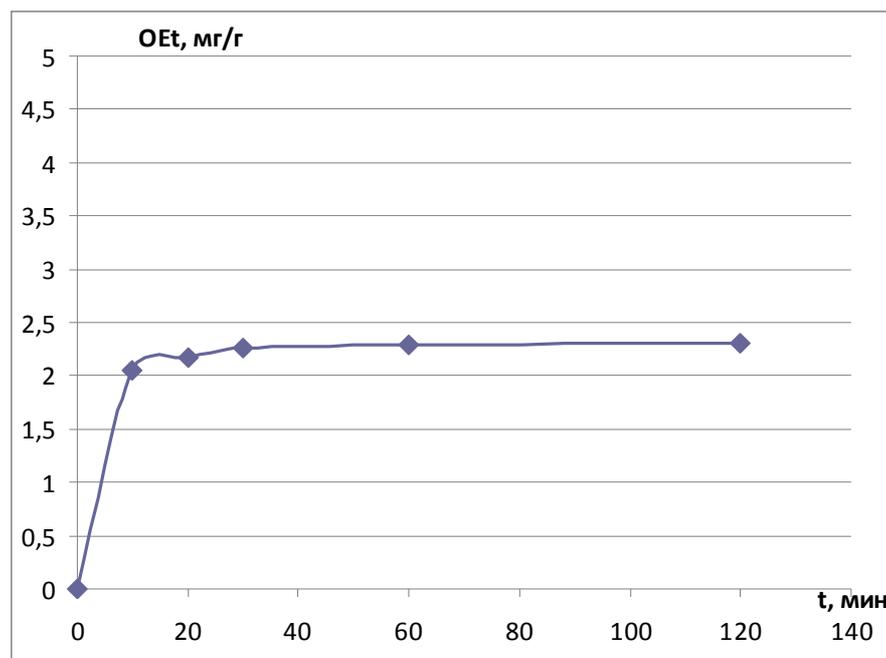


Рисунок 9 - График зависимости сорбции 4-нитрофенола от времени сорбции на глауконите.

### 2.5.2 Построение изотерм сорбции

Для построения изотерм сорбции глауконитом варьировали концентрации 4-НФ в интервале 20 – 100 мг/л и применяли методику 3, указанную в разделе 2.2. Остаточную концентрацию 4-нитрофенола определяли фотометрически по методике 1, которая также указана в разделе 2.2. Спектры поглощения приведены на рисунке 10.

Экспериментальные данные сорбции 4-нитрофенола глауконитом сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Сорбция 4-нитрофенола 0,5 г глауконитом при варьировании исходных концентраций 4-НФ от 20 до 100 мг/г.

№	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$D$	$OE_p$ , мг/г	$R$ , %
1	20	7,6	81,58	0,62	62,0
2	40	14,5	87,93	1,27	63,7
3	60	23,1	79,87	1,84	61,5
4	80	39,0	52,56	2,05	51,3
5	100	58,9	34,89	2,05	41,1

Исходя из полученных экспериментальных данных по сорбции 4-нитрофенола, была построена изотерма сорбции в координатах  $OЕ_p - C_p$  (рисунок 11).

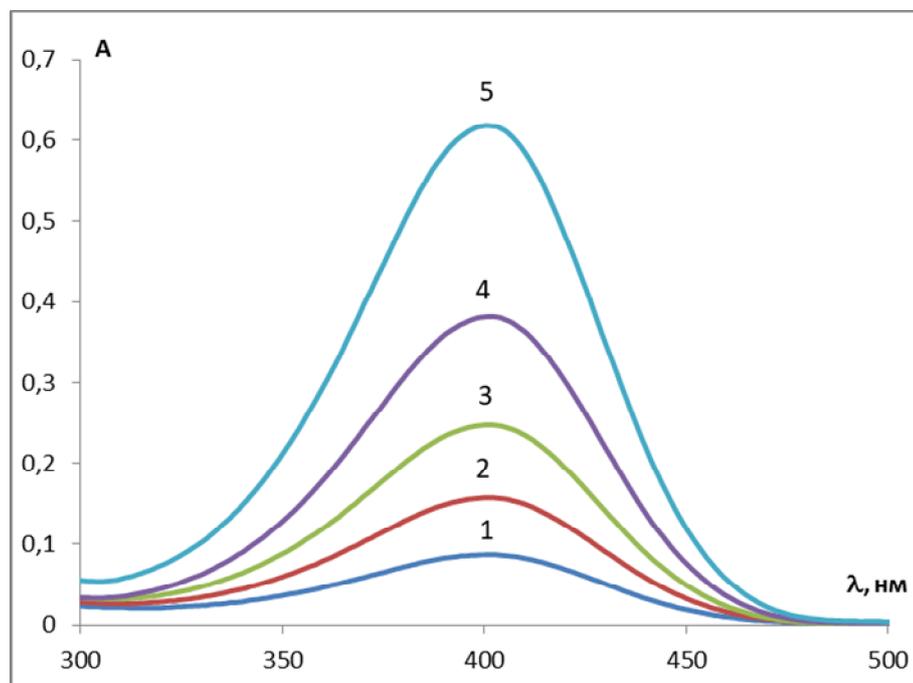


Рисунок 10 - Спектры поглощения 4-нитрофенола после сорбции глауконитом с различными исходными концентрациями:

1 - 20 мг/л, 2 - 40 мг/л, 3 - 60 мг/л, 4 - 80 мг/л, 5 - 100 мг/л.

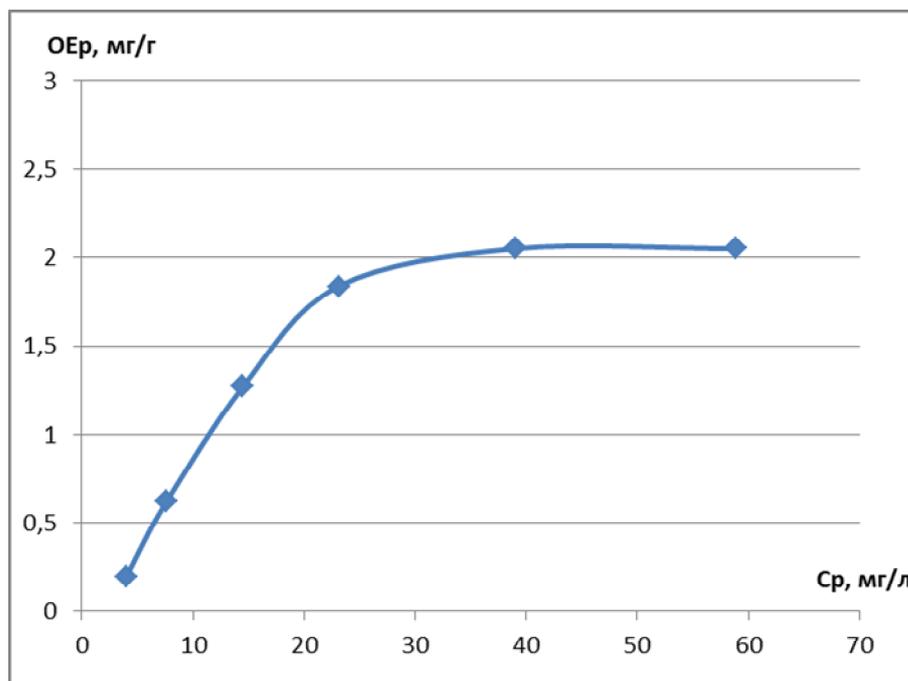


Рисунок 11 – Изотерма сорбции 4-НФ глауконитом ( $m= 0,5$  г).

Для интерпретации изотермы сорбции (рис. 11) применяли различные модели описания процесса сорбции. Так, изотерма может быть описана эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = KC^{1/n},$$

где  $\Gamma$  - количество сорбированного вещества на единицу массы адсорбента (моль/г);  $C$  - равновесная концентрация сорбата (моль/л);  $K, n$  - эмпирические константы уравнений.

Изотерма мономолекулярной адсорбции описывается уравнением Ленгмюра. Эта адсорбция происходит на активных центрах, обратима и характеризуется константой адсорбционного равновесия  $K$ .

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC}{K+C},$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  - удельная сорбция и предельная удельная сорбция (моль/г);

$C$  - равновесная концентрация сорбата (моль/л);

$K$  - константа адсорбционного равновесия.

Константы в уравнении Фрейндлиха  $K$  и  $1/n$  находили графическим путем, по уравнению:

$$\lg \Gamma = \lg K + 1/n \cdot \lg C.$$

Обработанные данные в координатах уравнения Фрейндлиха по сорбции 4-нитрофенола глауконитом указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Сорбция 4-нитрофенола на 0,5 г глауконита при варьировании исходных концентраций от 20 до 100 мг/г.

$N_{\circ}$	$C_0$ ммоль/л	$C_p$ ммоль/л	$OE_p$ ммоль/г	$1/OE_p$ (г/ммоль)	$1/C_p$ (л/ммоль)	$\lg OE_p$	$\lg C_p$
1	0,087	0,033	0,003	333,3	30,30	-2,523	-1,481
2	0,175	0,063	0,005	200,0	15,87	-2,301	-1,200
3	0,262	0,101	0,008	125,0	9,90	-2,097	-0,996
4	0,349	0,170	0,009	111,1	5,88	-2,046	-0,769
5	0,437	0,257	0,009	111,1	5,88	-2,046	-0,590

По экспериментальным данным (табл. 4) строили график в координатах  $\lg OE_p - \lg C_p$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен  $\lg K$ , тангенс угла  $\alpha$  равен показателю степени  $1/n$ , в которую возводится равновесная концентрация сорбата в уравнении Фрейндлиха (рисунок 12).

На практике для аналитического описания изотермы сорбции используют линейную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}$$

Константы в уравнении Ленгмюра находили графически, по экспериментальным данным, представленным в таблице 4, строили график в координатах  $1/OE_p - 1/C_p$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат равен  $1/\Gamma_{\infty}$ . Тангенс угла  $\alpha$  равен  $1/\Gamma_{\infty} \cdot K$ .

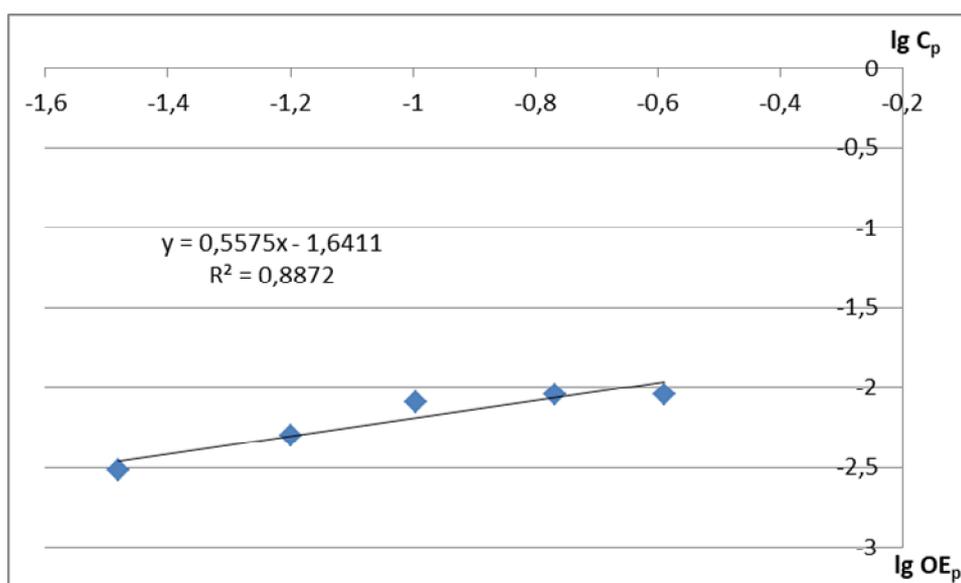


Рисунок 12 - График зависимости логарифмической функции обменной емкости от логарифмической функции равновесной концентрации.

Таблица 6 – Рассчитанные константы уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

$K$	$1/n$	Вид уравнения Фрейндлиха	$R^2$	$\Gamma_{\infty}$	$K$	Вид уравнения Ленгмюра	$R^2$
43.6	0.56	$\Gamma=44 \cdot C_p^{0.56}$	0.89	0.02	5.38	$\Gamma=0.020 \cdot \frac{5.4 \cdot C_p}{5.4 \cdot C_p + 1}$	0.99

## ВЫВОДЫ

1. Собраны и проанализированы данные литературы по сорбции некоторых фенолов различными твердофазными сорбентами из водных сред.
2. Спектрофотометрически исследовано состояние 4-нитрофенола в водных средах при различных рН. Показано, что 4-нитрофенол может находиться в растворе как в нитро-форме, так и в аци-форме. В кислой и нейтральной средах равновесие реакции смещено в сторону нитро-формы и спектры имеют максимумы поглощения при  $\lambda_{\text{макс}}=317$  нм, раствор не окрашен. В щелочной среде равновесие реакции смещено в сторону аци-формы,  $\lambda_{\text{макс}}=401$  нм, раствор приобретает желтую окраску.
3. Установлены оптимальные условия сорбции 4-нитрофенола: время контакта сорбента (глауконита) и модельных растворов сорбата составило (15 - 20) минут, значение рН  $\sim 3$ . Показано, что 4-нитрофенол можно извлекать в указанных условиях в зависимости от исходной его концентрации со степенью извлечения от 41 до 63 % , коэффициент распределения составил – 81,6.
4. Спектрофотометрически, по предварительно построенному градуировочному графику (уравнение вида  $y = 0,10x + 0,0083$ ,  $R^2 = 0,9998$ ), установлены величины сорбционных емкостей глауконита по отношению к 4-нитрофенолу в интервале концентраций 20 – 100 мг/л. Величина предельной сорбции 4-нитрофенола составила 0,02.
5. Построены изотермы сорбции 4-нитрофенола глауконитом в статических условиях. Дана их интерпретация и показано, что они описываются классическим уравнением Ленгмюра.