УДК 543.054, 543.061, 543.062, 619:612.284(04)

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.25

**ПРИМЕНЕНИЕ СУБМИКРОННОЙ СЕРЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ
1,1-ДИМЕТИЛ-4,4-ДИПИРИДИЛИЙ ДИХЛОРИДА (ПАРАКВАТА)**© Р. Р. Ильясова^{1*}, И. А. Массалимов, А. Г. Мустафин, А. И. Юсупова*Бакирский государственный университет**Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.**Тел.: +7 (927) 315 55 71.***Email: Iyasova_R@mail.ru*

Исследована возможность синтеза частиц серы субмикронного размера с целью дальнейшего применения в качестве эффективного сорбента. Для количественного определения следовых количеств 1,1-диметил-4,4-дипиридилий дихлорида (параковата) в модельных образцах использован метод хромато-масс-спектрометрии.

Для получения субмикронных частиц серы размером около 6.0 мкм использована реакция взаимодействия полисульфида натрия с соляной кислотой при комнатной температуре. Изучены факторы, оказывающие влияние на синтез частиц субмикронной серы: концентрация соляной кислоты, время хранения полученного сорбента, влияние диспергирующего агента глицерина.

Сорбционные свойства частиц полученной субмикронной серы по отношению к параквату изучены в статическом и динамическом режимах сорбции. Установлено, что паракват может сорбироваться субмикронными частицами серы с высокой степенью извлечения до ≈ 99.0% из модельных растворов. В оптимальных условиях сорбции проведено сорбционное извлечение параквата частицами субмикронной серы в пробах речной воды. Степень извлечения составила 98.2%.

Ключевые слова: субмикронные частицы серы, сорбционное извлечение, 1,1-диметил-4,4-дипиридилий дихлорид (параковат).

Введение

Пестициды (гербициды, инсектициды, фунгициды, бактерициды и др.) известны как широко распространенные загрязнители окружающей среды, способные при нерациональном использовании накапливаться в почве, прибрежных и донных отложениях, а также в биосфере. Следует отметить, что в сельском хозяйстве в качестве пестицидов обычно используют органические вещества – производные карбоновых кислот, мочевины, дипиридилия, нитропроизводные, синтетические пиретроиды и др. В частности, 1,1-диметил-4,4-дипиридилий дихлорид (параковат) $\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ в форме четвертичной аммонийной соли широко используется как гербицид неспецифического действия для борьбы с сорняками в сельскохозяйственной отрасли. Параковат включен в список наиболее опасных загрязнителей Агентством по охране окружающей среды Европейского союза и США из-за высокой токсичности, опасен для человека и животных, чаще всего вызывает изменения в легких, приводя при сильном отравлении к летальному исходу. Повышенное содержание пестицидов в тканях биоты обычно указывает на антропогенное загрязнение объектов окружающей среды предприятиями сельскохозяйственного комплекса. Поэтому задача мониторинга и последующей очистки сточных вод сельскохозяйственных предприятий и объектов окружающей среды от наличия следовых количеств пестицидов является актуальной [1–3].

Существуют различные методы водоочистки от следов органических загрязнителей, часто это

экстракционные или кристаллизационные способы. Следует отметить, что проблема качественной очистки воды в настоящее время до конца не решена. Это связано с тем, что технологии водоочистки диктуют соблюдения определенных условий, которые на практике сложно реализовать. Применяющиеся методы водоочистки требуют больших затрат ресурсов и энергии, при этом эффективность водоочистки не всегда достаточна [4].

Одним из наиболее эффективных методов глубокой водоочистки от наличия следов пестицидов является сорбция с применением сорбентов различной природы, часто активных углей и синтетических ионитов [4]. Следует отметить, что в последнее время внимание ученых направлено на разработку новых сорбционных материалов на основе высокодисперсных частиц. Подобные материалы благодаря развитой поверхности обладают высокой физико-химической активностью, включая сорбционную. Поэтому разработка новых эффективных сорбентов на основе высокодисперсных частиц для решения проблем водоочистки, поиск экономичных методов извлечения органических загрязнителей является актуальной задачей.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности синтеза серы с субмикронным размером частиц и изучение ее сорбционных свойств по отношению к 1,1-диметил-4,4-дипиридилий дихлориду (параковату) для разработки высокоэффективного экономичного сорбента, который можно было бы использовать при температурах, близких к комнатным.

Экспериментальная часть

Все реагенты, использованные в эксперименте, были аналитической степени чистоты и использовались без предварительной очистки.

Размер частиц полученной субмикронной серы определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD 7071 фирмы Shimadzu (Япония), который позволяет с высокой точностью измерять размеры частиц в интервале [10 нм – 300 мкм] за короткое время.

Изучение сорбционных свойств частиц субмикронной серы проведено в статическом и динамическом режимах. Для проведения сорбции параквата частицами субмикронной серы в статическом режиме помещали в коническую колбу необходимое количество частиц полученной субмикронной серы в качестве сорбента, добавляли модельный раствор параквата. Далее после проведения процесса сорбции отделяли осадок от фильтрата. В фильтрате определяли остаточное содержание исследуемого вещества и измеряли степень извлечения. Для проведения сорбции параквата частицами субмикронной серы в динамическом режиме пропускали модельный раствор параквата через мини-колонку с сорбентом отдельными порциями. В качестве мини-колонки с сорбентом использовали стеклянную бюретку длиной 20 см. Перед использованием мини-колонку промывали этанолом, чтобы избежать внешнего загрязнения.

Эффективность сорбции исследовали по изменению степени извлечения R (%) по формуле:

$$R = [C_0 - C / C_0] \times 100\%,$$

где C_0 и C – исходная и равновесная концентрации пестицида в растворе, моль/л.

Для аналитических исследований использован хромато-масс-спектрометрический метод (хромато-масс-спектрометр Shimadzu, Япония).

Исследование сорбционных свойств частиц субмикронной серы по отношению к параквату проведено с использованием модельных растворов параквата, а также речной воды. Образцы речной воды были отобраны (сентябрь–декабрь 2020 г.). Данные статистического анализа выражали как среднее из трех независимых измерений анализируемого образца.

Результаты и их обсуждение

В настоящее время в литературе приводятся различные способы получения серы в высокодисперсном состоянии [5–6].

В данной работе синтез субмикронных частиц серы осуществили по известной в неорганической химии реакции при комнатной температуре [6]:

По окончании реакции отделяли фильтрат от осадка. Образовавшийся порошок был промыт несколько раз дистиллированной водой и высушен при 20 °С.

В качестве параметров, влияющих на размер частиц серы в субмикронном виде были изучены: концентрация соляной кислоты, время хранения полученного вещества, влияние диспергирующего агента – глицерина.

В табл. 1 показана зависимость размера полученных субмикронных частиц серы от концентрации соляной кислоты. Видно, что с ростом концентрации соляной кислоты в системе размер частиц увеличивается. При этом при концентрации соляной кислоты 2 моль/л наблюдалось выпадение большого количества осадка серы, размер частиц серы составил около 6.0 мкм.

Таблица 1

Зависимость размера частиц серы от концентрации HCl (моль/л)

Концентрация HCl, моль/л	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Размер частиц серы, мкм	5.1	5.2	6.0	11.1	20.8

Применение частиц субмикронной серы в качестве сорбента без стабилизации размера частиц невозможно, т.к. со временем высокодисперсные частицы склонны агрегироваться из-за высокой поверхностной активности, что в результате приводит к потере сорбционной активности вещества. В табл. 2 приведена зависимость размера частиц субмикронной серы от времени хранения полученного вещества. Видно, что с течением времени происходит агрегация частиц серы в более крупные по размеру.

Для стабилизации размера высокодисперсных частиц при их синтезе в нанохимии в реакционную смесь вводят диспергирующие агенты или стабилизаторы размера частиц: карбоновые кислоты и их соли, многоатомные спирты и др. В работе в качестве диспергирующего агента использован трехатомный спирт глицерин.

Как следует из данных, приведенных в табл. 3, с увеличением концентрации глицерина размер частиц субмикронной серы незначительно возрастает; при этом система остается устойчивой по размеру частиц.

Таблица 2

Зависимость размера частиц серы от времени хранения

Время хранения серы, часы	24	48	72	96	120	144	186	192
Размер частиц серы, мкм	28.9	46.5	54.5	61.2	68.7	85.3	101.2	134.3

Таблица 3

Зависимость размера частиц серы от концентрации глицерина

Концентрация глицерина, %	10	20	30	40	50	60	70
Размер частиц серы, мкм	6.1	9.2	11.5	12.5	13.7	14.3	14.5

Размер частиц серы, полученной при добавлении 10%-го глицерина, в соотношении 1/1000 от общей доли смеси приводил к тому, что размер частиц оставался постоянным длительное время – до нескольких недель.

Дальнейшие исследования эффективности сорбции частицами субмикронной серы по отношению к параквату проводились с использованием полученного сорбента по известной методике [7–8].

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на сорбционное извлечение веществ сорбентами, является кислотность сорбции. На рис. 1 приведена зависимость степени извлечения параквата от pH сорбции. Видно, что наибольшее извлечение параквата частицами субмикронной серы наблюдается при pH 8 (щелочная среда).

Рис. Зависимость степени извлечения параквата частицами субмикронной серы от pH сорбции.

Для изучения эффективности сорбции параквата частицами полученной субмикронной серы установлены оптимальные условия сорбционного извлечения ионов пестицида (табл. 4).

Таблица 4

Оптимальные условия сорбционного извлечения параквата частицами субмикронной серы

Параметр сорбции	Значение
Температура, °С	20
Время установления сорбционного равновесия, мин	40
Соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли, г:мл	1:200

При оптимальных условиях сорбции степень извлечения пестицида из модельного раствора составила 99.0%. При этом режим проведения сорбции (статический или динамический) не оказал значительного влияния на значения степени извле-

чения. Для сравнительного анализа проведено сорбционное извлечение соединений параквата порошком серы – химическим продуктом с размером частиц 100 мкм. Степень извлечения вещества при этом уменьшилась в 1.4 раза (табл. 5).

Таблица 5

Степень извлечения параквата частицами серы различной степени дисперсности (исходная концентрация раствора параквата 10^{-3} моль/л)

Степень извлечения R, %	
Сера промышленного производства размер частиц 100 мкм	Сера, полученная в данной работе размер частиц 7 мкм
72.5	99.0

Количественный анализ на содержание параквата после сорбционной очистки частицами субмикронной серы показал, что паракват эффективно извлекается и из речной воды, степень извлечения составила 98.2%.

Выводы

1. Экспериментально определены оптимальные условия синтеза частиц субмикронной серы. Установлено, что в системе Na_2S_n и HCl образуются частицы размером около 6 мкм, близкие к субмикронному диапазону.

2. Показана возможность стабилизации размера частиц субмикронной серы с помощью 10%-го глицерина в соотношении к объему реакционной смеси 1:1000.

3. Установлены оптимальные условия сорбции параквата частицами субмикронной серы: pH 8, температура сорбции 20 °С, время установления сорбционного равновесия 40 мин, соотношение массы сорбента к объему раствора параквата 1:200.

4. Показана высокая сорбционная эффективность частиц субмикронной серы по отношению к 1,1-диметил-4,4-дипиридилий дихлориду (параквату).

ЛИТЕРАТУРА

1. Vahid Khalili-Fard, Kamal Ghanemi, Yadollah Nikpour, Mehdi Fallah-Mehrjardi. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples // *Analitica Chimica Acta*. 714 (2012). Pp. 89–97.
2. Вергейчик Т. Х. Токсикологическая химия. М.: Медпресс-информ, 2009. 400 с.
3. Куценко С. А. Основы токсикологии. М.: Академа, 2011. 410 с.

4. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов органических соединений: Сб. научных трудов. М.: Химия, 2010.
5. Мухамедзянова А. А., Ахметшин Б. С., Массалимов И. А., Хисматуллин И. Ф. Получение наночастиц серы осаждением кислотами из водного раствора полисульфида кальция // Доклады Башкирского университета. 2019. Т. 4. №6. С. 576–581.
6. Лидин Р. А. и др. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000.
7. Практикум по общей химии / Под ред. В. А. Бобкова и др. М.: Высшая школа, 2001.
8. Ильясова Р. Р., Силантьева Ю. В., Массалимов И. А., Мустафин А. Г. Изучение сорбционных свойств высокодисперсного пероксида кальция по отношению к ионам As (III), Sb (III), Bi (III) // Вестник Башкирского университета. 2019. №1. С. 66–70.

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

**APPLICATION OF SUBMICRONIC SULFUR FOR SORPTION
EXTRACTION OF 1,1-DIMETHYL-4,4-DIPYRIDILIUM
DICHLORIDE (PARAQUAT)**

© **R. R. Ilyasova*, I. A. Massalimov, A. G. Mustafin, A. I. Yusupova**

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (927) 315 55 71.

**Email: ilyasova_r@mail.ru*

The authors of the article studied the possibility of synthesizing submicron sulfur particles with the aim of further use as an effective sorbent. The authors also studied the parameters influencing the synthesis of submicron sulfur particles: the concentration of hydrochloric acid, the storage time of the obtained substance, the effect of the dispersing agent – glycerol stabilizer. The sorption properties of submicron sulfur particles were studied in static and dynamic modes. The determination of trace amounts of 1,1-dimethyl-4,4-dipyridylium dichloride (paraquat) in model samples and river water samples was carried out by the chromatography-mass spectrometry method. The results showed that to obtain submicroparticles of sulfur with a size of no more than 6.0 microns in the interaction of sodium polysulfide and hydrochloric acid, the required acid concentration is 2 mol/L. It was established that paraquat can be sorbed by submicroparticles of sulfur with a high recovery rate of up to $\approx 99.0\%$. Under optimal conditions, the sorption extraction of paraquat with submicron sulfur particles in river water samples was carried out. The recovery rate was 98.2%. The simplicity of the processes of synthesis of submicroparticles of sulfur and sorption concentration, high sorption efficiency, short-term analysis of samples and the use of an inexpensive sorbent demonstrate the potential of this approach for the serial analysis of trace amounts of 1,1-dimethyl-4,4-dipyridylium dichloride (paraquat) in a river water.

Keywords: sulfur microparticles; sorption extraction; 1,1-dimethyl-4,4-dipyridylium dichloride; paraquat.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Vahid Khalili-Fard, Kamal Ghanemi, Yadollah Nikpour, Mehdi Fallah-Mehrjardi. Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples. *Analitica Chimica Acta*. 714 (2012). Pp. 89–97.
2. Vergeichik T. Kh. Toksikologicheskaya khimiya [Toxicological chemistry]. Moscow: Medpress-inform, 2009.
3. Kutsenko S. A. Osnovy toksikologii [Fundamentals of toxicology]. Moscow: Akadema, 2011.
4. Kuz'min N. M. Kontsentrirovanie sledov organicheskikh soedinenii: Sb. nauchnykh trudov [Concentration of traces of organic compounds: Collection of scientific works]. Moscow: Khimiya, 2010.
5. Mukhamedzyanova A. A., Akhmetshin B. S., Massalimov I. A., Khismatullin I. F. *Doklady Bashkirskogo universiteta*. 2019. Vol. 4. No. 6. Pp. 576–581.
6. Lidin R. A. i dr. Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow: Khimiya, 2000.
7. Praktikum po obshchei khimii [Workshop in general chemistry]. Ed. V. A. Bobkova i dr. Moscow: Vysshaya shkola, 2001.
8. Ilyasova R. R., Silant'eva Yu. V., Massalimov I. A., Mustafin A. G. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2019. No. 1. Pp. 66–70.

Received 19.05.2021.