

УДК 541.183.23.447.56

Я. И. КОРЕНМАН, А. Т. АЛЫМОВА, К. И. ЖИЛИНСКАЯ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ГВАЯКОЛА В ЭКСТРАКЦИОННО- ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

It has been explored the polysorb impact, on quantity characteristics of statistic phenol and guaiacol extraction, by the mixture of tributyl phosphate (TBP) with organic solvents of different types. There have been calculated the numbers of solvation and entering constant of TBP in mixed solvates of extractive (liquid) and extractive-chromatographic systems. It has been accomplished a comparative investigation of mixture selectivity of extractants in relation to phenol and guaiacol under the variable compounds of solvent mixtures. There has been elaborated a procedure to determine the microquantities of phenol and guaiacol in water.

Экстракционная хроматография как метод предварительного концентрирования и разделения следовых количеств элементов широко применяется в анализе объектов окружающей среды, в том числе при определении радионуклидов. Многочисленными исследованиями показана возможность качественного и количественного прогнозирования изменения коэффициентов распределения металлов в зависимости от различных факторов в хроматографических системах на основе экстракционных данных [1].

Определенные перспективы экстракционная хроматография имеет для концентрирования и разделения микроколичеств лабильных органических соединений при анализе водных сред, поскольку при этом достигается перевод неустойчивых в водном растворе соединений в органическую фазу с минимальным расходом неводных растворителей; концентрирование выполнимо в полуавтоматическом и автоматическом режимах.

Цель работы состоит в сравнительном исследовании закономерностей распределения фенола и гваякола в экстракционно-хроматографических и экстракционных (жидкость-жидкостных) системах со смешанными неподвижными фазами.

Фенол и гваякол попадают в водоемы с недостаточно очищенными сточными водами целлюлозно-бумажных и деревообрабатывающих предприятий. Кроме того, гваякол образуется в результате биохимического разложения древесины, корней растений и поэтому присутствует в водоемах и почвах, не загрязненных промышленными стоками. Фенол и гваякол по токсичности и влиянию на живые организмы значительно различаются, однако близкие фи-

зико-химические свойства затрудняют их отдельное определение, например, по спектрам поглощения. Применение высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии без предварительного разделения возможно только при высоких концентрациях фенола и гваякола в пробе (времена удерживания этих соединений близки друг к другу).

В качестве экстрагентов нами применены смеси растворителей на основе трибутилфосфата (ТБФ). Вторыми компонентами смесей служили органические растворители разных классов [2]:

- гексанол, октанол (содержат активные атомы водорода и полярные атомы кислорода);
- пентилацетат (ПА), дидецилсебацинат (ДДС), динонилфталат (ДНФ) (содержат полярный атом кислорода, но отсутствуют активные атомы водорода);
- хлороформ (содержит активный атом водорода);
- гексан, нонан, тетрахлометан, толуол (не образуют водородные связи, не содержат активных атомов водорода).

В качестве носителя применяли пористый сополимер стирола и дивинилбензола (полисорб).

Методика эксперимента

Статическая экстракция. Готовили смеси растворителей с переменным соотношением компонентов. Водные растворы фенола и гваякола готовили из препаратов, очищенных от продуктов окисления вакуумной отгонкой. Экстрагировали 15 мин на вибросмесителе (60 колебаний /мин) при соотношении объемов водной и органической фаз 10:1; фазы предварительно взаимно насыщали. После разделения системы проводили реакцию с 4-аминоантипирином, измеряли оптическую плотность водного раствора и находили концентрацию фенола (гваякола). Содержание компонентов в органической фазе вычисляли по разности между исходной и равновесной концентрациями водных растворов. В экстракционно-хроматографическом варианте органическую фазу (1 мл) наносили на полисорб (1 г).

Экстракционная хроматография. Стеклообразные колонки (диаметр 1 см, высота 25 см, нижний кран на шлифе) заполняли полисорбом (10 см³) с нанесенной жидкой смешанной неподвижной фазой (НФ). Сверху и снизу слоя полисорба помещали стеклоткань, обработанную горячей кислотой (HCl, 1:5). В верхнюю часть колонки вводили 1 мл водного раствора фенола (гваякола) с концентрацией 5 мг/л и элюировали раствором NaCl (1 моль/л) с добавлением NaOH (0,1 моль/л); расход элюента – 1 мл/мин. На выходе из колонки отбирали порции элюата (2 мл), нейтрализовали избыток щелочи HCl, вводили аммонийную буферную смесь (pH~9,2–10,0). Проводили реакцию с 4-аминоантипирином, измеряли оптическую плотность элюата и рассчитывали степень извлечения фенола (гваякола).

Результаты и их обсуждение

Сравнение распределения фенола и гваякола в экстракционно-хроматографических и экстракционных (жидкость-жидкостных) системах позволяет установить некоторые тенденции изменения коэффициентов распределения D и факторов разделения. На рис. 1 приведена зависимость коэффициентов D фенола (гваякола) от состава смеси экстрагентов (смешанная НФ). Наибольшие различия наблюдаются для НФ, вторым компонентом которых являются растворители, способные к сильному адсорбционному взаимодействию с поверхностью полисорба. Это предположение подтверждается исследованием экстракционных и экстракционно-хроматографических систем, в которых в составе экстрагента содержатся неполярные растворители, характеризующиеся невысоким поверхностным натяжением (углеводороды), либо полярные растворители с большим поверхностным натяжением (спирты).

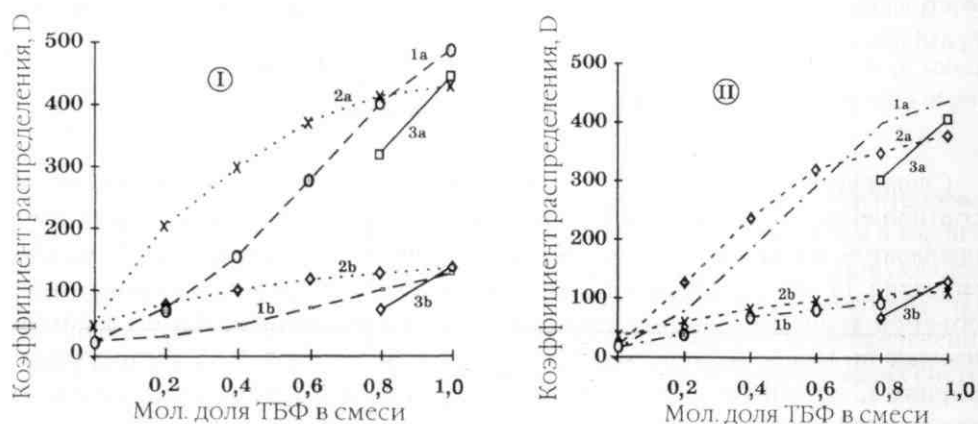


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения фенола (*a*) и гваякола (*b*) от содержания ТБФ в смеси с ДНФ (1), ПА (2), ДДС (3) до (I) и после (II) нанесения на полисорб.

При изучении экстракционных систем со смешанными растворителями установлено, что с увеличением полярности второго компонента смеси синергетический эффект уменьшается. Смеси ТБФ со спиртами проявляют антагонистические свойства. После нанесения смесей на полисорб снижаются и синергетический, и антагонистический эффекты. Это свидетельствует о влиянии поверхностных взаимодействий компонентов смеси с полисорбом на структуру сольватов фенола (гваякола), от состава которых в значительной степени зависит эффективность экстракции.

Анализ констант образования смешанных сольватов показывает, что с уменьшением активности разбавителя в ряду ПА-толуол-парафиновые углеводороды

константы вхождения ТБФ в смешанный сольват возрастают; при замене менее вязкого углеводорода более вязким наблюдается обратное явление (табл. 1). Полученные числа сольватации позволяют заключить, что при экстракции смеси ТБФ с ПА, толуолом, гексаном или нонаном до (и после) нанесения на полисорб образуются сольваты составов A_qXB_m , где А и В – активный и менее активный компоненты смеси растворителей; X – экстрагируемое вещество (фенол или гваякол), q, m – стехиометрические коэффициенты (числа сольватации). Установлены следующие составы сольватов в системах:



Приведенные составы свидетельствуют о перераспределении компонентов сольвата при нанесении смесей растворителей на полисорб.

Таблица 1. Константы вхождения ТБФ в смешанные сольваты (K) и числа сольватации (q) до (1) и после (2) нанесения смесей на сорбент

Разбавители		ПА		Толуол		Гексан		Нонан	
Параметры	Вещества	1	2	1	2	1	2	1	2
K	Фенол	11	25	360	420	2500	10600	780	1900
	Гваякол	2,6	2,6	12,6	12,7	82	91	63	66
q	Фенол	0,62	0,97	0,74	0,70	0,54	0,54	0,80	0,75
	Гваякол	0,65	0,80	0,53	0,50	0,77	0,77	0,88	0,87

Селективность определения фенола и гваякола методом экстракционной хроматографии определяется выбором экстрагента (НФ) и элюента. Селективность, обусловленную природой неподвижной фазы, оценивали по величине a [3]:

$$a = D_1/D_2,$$

где D_1 и D_2 – коэффициенты распределения фенола и гваякола соответственно.

Сравнительные исследования зависимости значений (для экстракционных и экстракционно-хроматографических систем) от состава смесей растворителей позволило установить следующие закономерности.

Селективность смешанных органических фаз в экстракционных и экстракционно-хроматографических системах по отношению к смеси фенола и гваякола практически одинакова при содержании ТБФ в смеси более 0,5 мол. доли. Это свидетельствует о возможности прогнозирования селективности смешанных НФ в экстракционно-хроматографических системах по результатам, полученным для жидкостных экстракционных систем с теми же экстрагентами, которые использовались в качестве НФ в экстракционной хроматографии.

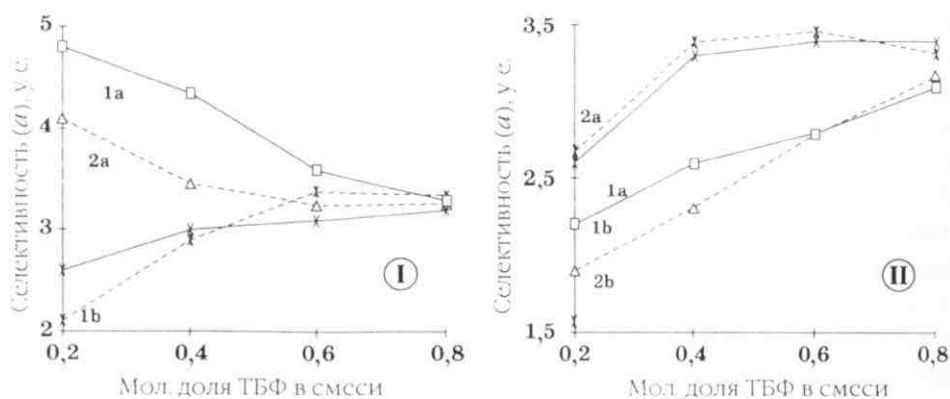


Рис. 2. Селективность смесей разного состава на основе ТБФ до (1) и после (2) нанесения на полисорб
 I - мол. доля ТБФ в смеси с гексаном (а) и ПА (b);
 II - мол. доля ТБФ в смеси с толуолом (а) и гексанолом (b).

Сделанные заключения о характере и области влияния полисорба на селективность смешанных экстрагентов иллюстрирует рис. 2. Как видно из рисунка 2, наибольшие различия в значениях коэффициентов селективности до и после нанесения смесей экстрагентов на полисорб наблюдаются при низких содержаниях ТБФ в смеси.

Вместе с тем, необходимо учитывать, что на экстракционные равновесия в динамическом экстракционно-хроматографическом процессе влияет большее число факторов по сравнению со статической жидкость-жидкостной экстракцией. Существенно влияют на разделение и концентрирование экстрагируемых соединений скорость движения потока, емкость колонки, количество извлекаемого соединения и экстрагента [4, 5].

Установлено, что применение в качестве второго компонента смеси углеводородов или спиртов приводит к смыванию неподвижных фаз и потере определяемых соединений. Наиболее прочно удерживаются на полисорбе смеси ТБФ с эфирами (ПА, ДНФ, ДДС).

Для изучения зависимости коэффициентов распределения фенола и гваякола от объема НФ в экстракционно-хроматографических колонках строили изотермы экстракции для разных объемов

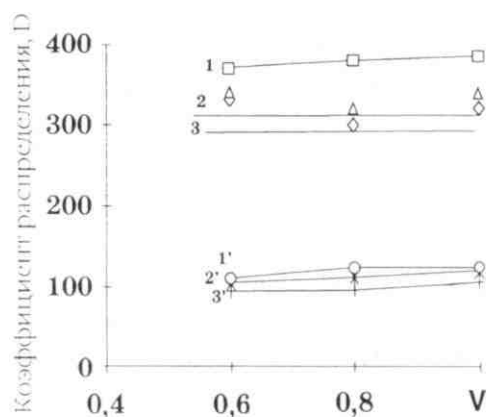


Рис. 3. Зависимость коэффициентов D фенола (1, 2, 3) и гваякола (1', 2', 3') от объема НФ, нанесенной на 1 г полисорба

жидкой НФ, нанесенной на полисорб. Коэффициенты D не зависят от объема НФ до его соотношения с массой полисорба, равного 1:1 (рис. 3). Такое явление свидетельствует, по-видимому, о равномерной по толщине пленки жидкости на поверхности полисорба. При дальнейшем увеличении количества НФ частицы полисорба слипаются. На основании выполненного исследования рекомендуется загружать в хроматографическую колонку полисорб, смешанный с НФ в соотношении 1г/1мл.

Основные рабочие характеристики хроматографических колонок с разными НФ устанавливали при изучении экстракции и рекстракции (сорбции и десорбции - в терминологии хроматографии) фенола и гваякола из водных растворов.

В качестве основных характеристик НФ изучены удерживание, селективность, механическая прочность, емкость, а также возможность повторного использования хроматографических колонок и воспроизводимость результатов определения.

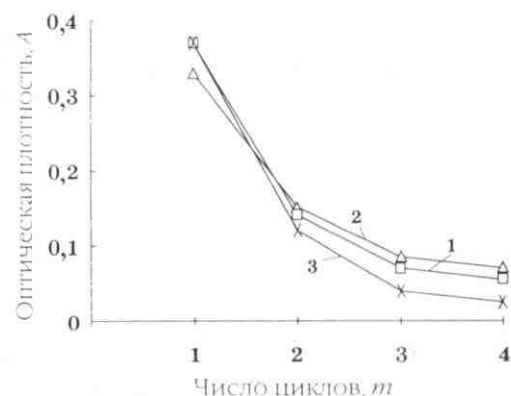


Рис. 4. Зависимость оптической плотности (A) десорбента, прошедшего через колонки с НФ № 1–3, от числа циклов (m) сорбции-десорбции

Основная часть НФ смывается после первых двух циклов, при последующем использовании колонки ее стабильность остается высокой и практически постоянной. Наибольшей устойчивостью характеризуются фазы ТБФ/ДДС и ТБФ/ДНФ.

Исследования зависимости емкости и стабильности колонок от числа циклов сорбции-десорбции показали, что постоянная емкость соответствует первым 20 циклам, затем емкость колонок значительно уменьшается.

В качестве критерия удерживания выбран объем удерживания (V_r), равный объему элюента, необходимого для элюирования фенола (гваякола). Значения V_r находили по кривым элюирования.

Стабильность экстракционно-хроматографических колонок характеризуется потерями при элюировании первоначально нанесенного на колонку экстрагента. Для изучения влияния природы смешанных НФ на устойчивость колонок в цикле сорбция-десорбция через колонки с разными НФ пропускали десорбирующий раствор (50 мл) и промывали колонку водой (100 мл). Измеряли оптическую плотность (A) десорбирующего раствора на выходе из колонки при 254 нм ($l=1$ см) и строили графики зависимости A от номера цикла сорбции-десорбции (рис. 4).

Установлено, что для исследованных колонок удерживание фенола больше, чем гваякола. Это объясняется зависимостью десорбции от коэффициентов D фенола и гваякола между водным раствором и НФ. С увеличением коэффициентов распределения десорбция затрудняется. Объем V_r уменьшается в ряду НФ: ТБФ/ПА — ТБФ/ДНФ — ТБФ/ДДС, что коррелирует с возрастанием их вязкости. Наибольшая кратность концентрирования (более узкие пики) наблюдается для колонки с неподвижной фазой ТБФ/ДНФ. Экстракционно-сорбционные системы не обеспечивают разделения фенола и гваякола при однократном элюировании (пики практически совпадают).

Для изучения влияния состава НФ на емкость до проскока (E_{np}) через колонки с разными НФ пропускали исходный раствор фенола (объем V , мл; концентрация C_0 , мкг/мл) со скоростью 1 мл/мин. На выходе отбирали порции раствора, измеряли A и находили концентрацию фенола C (мкг/мл). Строили фронтальные выходные кривые $C_0/C=f(V)$, по которым рассчитывали E_{np} . Значения V_r , E_{np} и D приведены в табл. 2.

Таблица 2. Состав НФ и значения D , V_r и E_{np} при сорбции и элюировании фенола (1) и гваякола (2)

№ НФ	Второй компонент смеси	D		V_r , мл		E_{np} , мкг/г	
		1	2	1	2	1	2
1	ПА	320±20	105±5	8,5	6	315	250
2	ДНФ	370±20	110±20	8	6	440	260
3	ДДС	340±10	95±5	8	4,5	320	240

Выполненное исследование показывает, что наибольшие значения V_r , E_{np} и D , а также достаточная механическая прочность и высокая емкость колонок по отношению к фенолу (гваяколу) достигается при использовании в качестве НФ смеси ТБФ/ДНФ.

В результате проведенных исследований разработана следующая методика определения микроколичеств фенола и гваякола в воде. Полисорб (1 г) смешивали с 1 мл смеси ТБФ/ДНФ при соотношении компонентов (мол. доли) 0,8:0,2. Пробу воды (1 л) подкисляли до pH 3–4 и пропускали через колонку с полисорбом; расход воды — 17 мл/мин. Десорбцию проводили раствором NaCl (1 моль/л) с добавлением NaOH (0,1 моль/л); расход элюента — 1 мл/мин.

Для расчета метрологических характеристик погрешности измерений использовали модельные растворы фенола и гваякола, приготовленные на свежеперегнанной воде (табл. 3).

Правильность полученных результатов проверяли на примере определения фенола в природной воде методом добавок (табл. 4). Природную воду перед анализом фильтровали через слой предварительно промытого HCl речного песка. Одним из преимуществ рекомендуемой методики является возможность определения фенола в экспедиционных условиях.

Таблица 3. Метрологические характеристики погрешности определения фенола и гваякола в воде; $n=3$, $P=0,95$

Добавка, мкг	Фенол			Гваякол		
	Найдено, мкг	S_t	δ , %	Найдено, мкг	S_t	δ , %
3	1,84	0,93	51	1,39	0,95	68
4	3,30	1,50	47	1,80	1,50	80
5	3,36	0,75	23	2,67	0,39	15

Таблица 4. Фотометрическое определение фенола в природной воде, добавлено фенола 1 мкг; $n=3$, $P=0,95$

№ НФ	Место отбора	Найдено фенола, мкг			
		без добавки	с добавкой	добавка	δ , %
1	Воронежское водохранилище	0,53	1,41	0,88	0,36
	р. Дон	0,20	0,72	0,52	0,24
2	Воронежское водохранилище	0,95	1,76	0,81	0,18
	р. Дон	0,78	1,60	0,82	0,33
3	Воронежское водохранилище	0,71	1,23	0,53	0,21
	р. Дон	0,69	0,92	0,23	0,33

Продолжительность анализа единичной водной пробы с концентрацией фенола на уровне ПДК составляет 3 ч. воспроизводимость – 0,04.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние поверхностных взаимодействий полисорба и двухкомпонентных смешанных жидких неподвижных фаз на основе трибутилфосфата (ТБФ) с добавками гексанола, октанола, пентилацетата, дидецилсебагината, динонилфталата, хлороформа, тетрахлорметана, толуола на структуру сольватов фенола и гваякола. Рассчитаны коэффициенты межфазного распределения, числа сольватации, константы вхождения ТБФ в смешанные сольваты в экстракционных (жидкость–жидкостных) и экстракционно-хроматографических системах.

Установлено влияние поверхности полисорба на состав сольватов, коэффициенты распределения и селективность смешанных экстрагентов. Рассчитаны удерживание, селективность, механическая прочность, емкость, возможность повторного использования хроматографических колонок, воспроизводимость результатов. Разработана методика определения микроколичеств фенола и гваякола в воде с применением смеси ТБФ–динонилфталат в качестве жидкой неподвижной фазы, нанесенной на полисорб.

1. *Экстракционная хроматография* / Под ред. Т. Брауна и Г. Герсини. – М.: Мир, 1978. – 628 с.
2. *Коренман Я. И.* Экстракция фенолов. – Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. – 216 с.
3. *Коренман И. М.* Экстракция в анализе органических веществ. – М.: Химия, 1977. – 200 с.
4. *Коренман Я. И., Алымова А. Т., Фокин В. Н.* Влияние природы носителя на удерживание амилацетата и фенолов в экстракционной хроматографии // Журн. физ. химии. – 1987. – 61, N 8. – С. 2242–2244.
5. *Коренман Я. И., Алымова А. Т., Хизвер Д. Р.* Извлечение фенолов из воды смесью трибутилфосфата с ундециловым спиртом и ноаном, импрегнированной в пористый носитель // Журн. прикл. химии. – 1992. – 65, N 5. – С. 995–999.

*Ворнежская Государственная технологическая академия,
Россия*

*Получено
02.12.2000*