



Елена Алексеевна Хорохордина  
Подолова Елена Алексеевна  
Рудаков Олег Борисович

# **Жидкостная экстракция смешанными растворителями**

Применение в химическом анализе фенолов



**LAMBERT**  
Academic Publishing

Елена Хорохордина  
Елена Подолина  
Олег Рудаков

Жидкостная экстракция смешанными растворителями.  
Применение в химическом анализе фенолов

Елена Хорохордина  
Елена Подолина  
Олег Рудаков

**Жидкостная экстракция  
смешанными растворителями.  
Применение в химическом  
анализе фенолов**

**Автор:** Елена Алексеевна Хорохордина, Подолина Елена

Алексеевна, Рудаков Олег Борисович

**ISBN:** 978-3-843-31572-2

**Год издания:** 2011

**Количество страниц:** 238

**Издательство:** LAP LAMBERT Academic Publishing

В монографии обсуждена экстракционная способность гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных индивидуальных и смешанных растворителей применительно к производным фенола с широким диапазоном гидрофобно-гидрофильного баланса. Рассмотрены приемы оптимизации состава и совместимости эффективных экстракционных систем с различными инструментальными методами определения фенолов в гидрофобных и гидрофильных матрицах: отделочных полимерсодержащих строительных и мебельных материалах, технических и растительных маслах, каучуках, водных смывах, сточных водах производств и природных водах. Разработанные экстракционно-инструментальные способы определения фенолов апробированы на реальных объектах и подтверждены патентами РФ. Книга содержит богатый справочный материал по освещаемой проблеме, она может служить учебным пособием для аспирантов, магистрантов, студентов специалитета и бакалавриата материаловедческих, экологических, химических, химико-технологических, биохимических и других инженерных специальностей и направлений.

## **Impressum / Выходные данные**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Bahnhofstraße 28, 66111 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: [info@lap-publishing.com](mailto:info@lap-publishing.com)

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2011 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2011

## Содержание

Основные обозначения и используемые сокращения.....	4
Введение.....	11
<b>Глава 1.</b>	
<b>Растворители как среда для концентрирования и определения фенолов.....</b>	<b>14</b>
1.1. Коэффициент распределения как количественная характеристика эффективности экстракционной системы.....	14
1.2. Методики определения коэффициентов распределения производных фенолов.....	17
1.2.1. Методики проведения жидкостно-жидкостной экстракции фенолов.....	17
1.2.2. Методика низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции фенолов из водных растворов.....	20
1.2.3. Спектрофотометрические методики определения коэффициентов распределения фенолов.....	21
1.2.4. Электрохимические методики определения коэффициентов распределения фенолов.....	23
1.2.5. Хроматографические методики определения коэффициентов распределения фенолов.....	30
<b>Глава 2.</b>	
<b>Экстракционные системы для извлечения фенолов .....</b>	<b>33</b>
2.1. Выбор экстракционной системы.....	33
2.2. Гидрофобные экстракционные системы.....	35
2.2.1. Гидрофобные индивидуальные экстракционные системы.....	35
2.2.2. Влияние высаливателей на эффективность гидрофобных экстракционных систем.....	43
2.2.3. Гидрофобные бинарные экстракционные системы.....	48

2.3. Гидрофобно-гидрофильные экстракционные системы.....	61
3.3.1. Гидрофобно-гидрофильные бинарные экстракционные системы.....	68
2.4. Гидрофильные экстракционные системы.....	74

### **Глава 3.**

#### **Влияние физико-химических свойств на эффективность индивидуальных и бинарных экстракционных систем.....**

84

3.1. Диэлектрическая проницаемость и суммарная полярность.....	84
3.2. Поверхностное натяжение.....	88
3.3. Коэффициент проницаемости.....	95
3.4. Межфазное натяжение.....	100

### **Глава 4.**

#### **Информационно-поисковая система для оптимизации экстракционно-инструментальных методик определения фенолов.....**

111

4.1. Оптимизация методик по обобщенным критериям.....	111
4.2. Оптимизация методик по обобщенным целевым функциям.....	123

### **Глава 5.**

#### **Экстракционно-инструментальные способы определения фенолов.....**

128

5.1. Экстракционно-спектрофотометрические методики.....	128
5.2. Экстракционно-электрохимические методики.....	131
5.3. Экстракционно-хроматографические методики.....	149
5.3.1. Определение фенолов в различных объектах методом ОФ ВЭЖХ.....	155
5.3.2. Определение содержания фенольных антиоксидантов в присутствии низших фенолов в рулонных и плиточных отделочных строительных материалах.....	158

5.3.3. Определение ионола в присутствии низших фенолов в маслах методом ОФ ВЭЖХ.....	164
5.3.4. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом ОФ ВЭЖХ.....	170
5.3.5. Определение синестрола в масле методом ОФ ВЭЖХ.....	176

## **Глава 6.**

### **Методики выполнения физико-химических измерений.....**

6.1. Методики построения тройных концентрационных диаграмм...	180
6.2. Методика определения содержания сульфата-аниона в растворах.....	182
6.3. Методики определения физико-химических свойств чистых и бинарных растворителей.....	183
6.3.1. Методика определения плотности жидкости.....	185
6.3.2. Методика определения вязкости жидкости.....	185
6.3.3. Методика определения диэлектрической проницаемости.....	186
6.3.4. Методика определение поверхностного и межфазного натяжения.....	187
6.4. Определение условий потенциометрического титрования.....	191
Библиография.....	199
Приложения.....	208



### Основные обозначения

$A, a$  – эмпирические коэффициенты в корреляциях и регрессионных уравнениях;

$A$  – оптическая плотность при  $i$ -той аналитической длине волны;

$B, b$  – эмпирические коэффициенты в корреляциях и регрессионных уравнениях;

$C, c$  – эмпирические коэффициенты в корреляциях и феноменологических зависимостях;

$c_e$  – концентрация фенолов в равновесной водной или водно-солевой фазе, мг/мл;

$c_{исх}$  – исходная концентрация фенола в водном или водно-солевом растворе, мг/мл;

$c_o$  – концентрация фенолов в равновесной органической фазе, мг/мл;

$\log P$  – логарифм коэффициента распределения вещества между 1-октанолом и водой;

$C\log P$  – логарифм коэффициента распределения вещества между 1-октанолом и водой, рассчитанный по алгоритму BioByte;

$H$  – упрощенный критерий гидрофобности Шатца;

$D, d$  – эмпирические коэффициенты в корреляциях и феноменологических зависимостях;

$D$  – коэффициент распределения между равновесными водной (водно-солевой) и органической фазами;

$D_1$  – коэффициент распределения между равновесными водной (водно-солевой) и наименее полярной органической фазами;

$D_2$  – коэффициент распределения между равновесными водной (водно-солевой) и наиболее полярной органической фазами;

$D_{12}$  – коэффициент распределения между равновесными водной (водно-солевой) и бинарной органической фазами;

$k$  – фактор удерживания;

$k$  – кратность концентрирования;

$n$  – число экспериментальных данных, использованных в статистическом анализе;

$n$  – число последовательных экстракций;

$P$  – доверительный интервал;

$P'_{\text{сум}}$  – обобщенный суммарный параметр полярности;

$R$  – коэффициент парной корреляции;

$R^2$  – степень аппроксимации;

$R$  – степень извлечения аналита, %;

$t_R$  – время удерживания вещества, мин;

$\delta$  – отклонения свойства бинарной смеси растворителей от аддитивности, %;

$\eta$  – коэффициент динамической вязкости растворителя, Па·с;

$\eta_1$  – коэффициент динамической вязкости наименее полярного растворителя, Па·с;

$\eta_2$  – коэффициент динамической вязкости наиболее полярного растворителя, Па·с;

$\eta_{12}$  – коэффициент динамической вязкости бинарной смеси растворителей, Па·с;

$\lambda$  – аналитическая длина волны, нм;

$\rho$  – плотность растворителя, г/мл;

$\sigma$  – поверхностное натяжение растворителя, мН/м;

$\sigma_A$  – поверхностное натяжение органического растворителя, мН/м;

$\sigma_B$  – поверхностное натяжение водного (водно-солевого) раствора, мН/м;

$\sigma_{AB}$  – межфазное поверхностное натяжение, мН/м;

$\sigma_1$  – поверхностное натяжение наименее полярного растворителя, мН/м;

$\sigma_2$  – поверхностное натяжение наиболее полярного растворителя, мН/м;

$\sigma_{12}$  – поверхностное натяжение бинарного растворителя, мН/м;

$\psi$  – коэффициент проницаемости растворителя, м/с;

$\psi_1$  – коэффициент проницаемости наименее полярного растворителя, м/с;

$\psi_2$  – коэффициент проницаемости наиболее полярного растворителя, м/с;

$\psi_{12}$  – коэффициент проницаемости бинарного растворителя, м/с;

$\varphi_1$  – объёмная доля наименее полярного растворителя;

$\varphi_2$  – объёмная доля наиболее полярного растворителя.

### Используемые сокращения

ГГБ – гидрофобно-гидрофильный баланс;

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;

УФД – ультрафиолетовый детектор;

НФХ – нормально-фазовая хроматография;

ОФХ – обращённо-фазовая хроматография;

ПФ – подвижная фаза;

НФ – неподвижная фаза;

ЖЖЭ – жидкостно-жидкостная экстракция;

ЭС – экстракционная система;

ХР – хорошо растворим;

МР – малорастворим (растворим при нагревании);

НР – нерастворим;

ПрО – предел обнаружения;

ПДК – предельно допустимая концентрация.

### Растворители

АН – ацетонитрил;

МИПК – метилизопропилкетон;

АУЭ – ацетоуксусный эфир;

МН – метилнафтилкетон;

АФ – ацетофенон;

МОК – метилоктилкетон;

АЦ – ацетон;

МП – N-метилпирролидон;

АЦА – ацетилацетон;

МПК – метилпропилкетон;

БА – бутилацетат;

МЕ – метанол;

БЛ – 4-бутиролактон;

МЦГ – метилциклогексанон;

БС – бутанол;

МЭК – метилэтилкетон;

ВБС – бутанол-2;

ПА – пропилацетат;

ГК – гексан;

ПС – пропанол;

ДАС – диацетоновый спирт;

ТБС – бутанол-3;

ДО – диоксан;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ДЭЭ – диэтиловый эфир;

ТЛ – толуол;

ИБС – изобутанол;

ТХМ – тетрахлорметан;

ИПС – изопропанол;

ХФ – хлороформ;

МА – метилацетат;

ЦГ – циклогексанон;

МБК – метилбутилкетон;

ЭА – этилацетат;

МГК – метилгексилкетон;

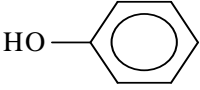

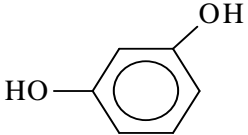
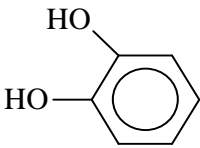
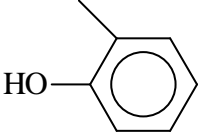
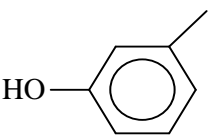
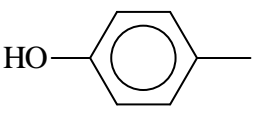
ЭБК – этилбутилкетон;

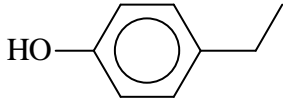
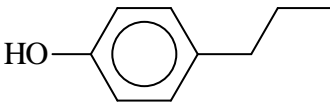
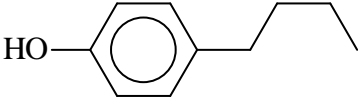
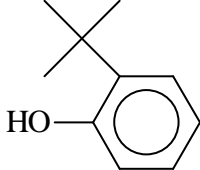
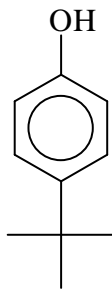
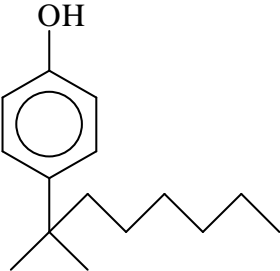
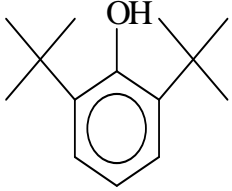
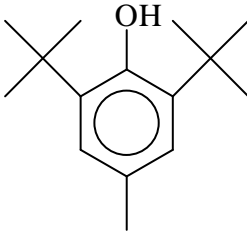
МГПК – метилгептилкетон;

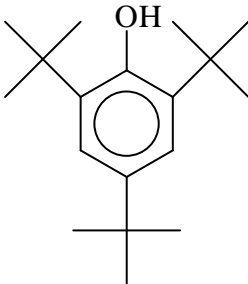
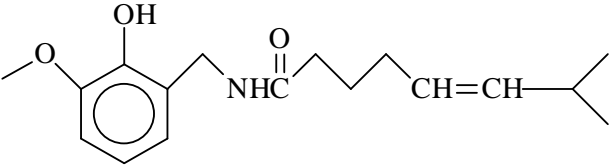
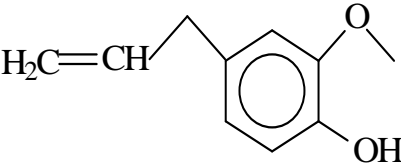
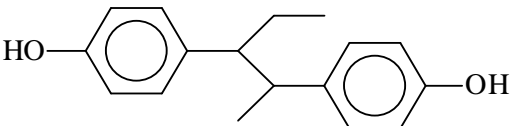
ЭЛ – этанол.

МИБК – метилизобутилкетон;

### Фенолы

Аналит	Номер	Структурная формула	$\log P$
фенол	I		1,64
гидрохинон	II		0,56
резорцин	III		0,80
пирокатехин	IV		0,90
<i>o</i> -крезол	V		2,13
<i>m</i> -крезол	VI		2,00
<i>p</i> -крезол	VII		2,13

<i>n</i> -этилфенол	VIII		2,43
<i>n</i> -пропилфенол	IX		2,97
<i>n</i> -бутилфенол	X		3,38
<i>o</i> - <i>трет</i> -бутилфенол	XI		3,35
<i>n</i> - <i>трет</i> -бутилфенол	XII		3,1
<i>n</i> - <i>трет</i> -октилфенол	XIII		5,44
2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	XIV		5,04
ионол (4-метил-2,6-ди- <i>трет</i> -Бутилфенол)	XV		5,54

2,4,6-три- <i>трет</i> - бутилфенол	XVI		6,8
капсаицин	XVII		3,36
эвгенол	XVIII		2,57
гексэстрол (синэстрол)	XIX		5,26

## Введение

Фенол и его производные являются важнейшими мономерами и компонентами химикатов, полимерных и композиционных материалов, их используют как антисептики, стабилизаторы и антиоксиданты в строительных материалах, бытовой химии, пищевой химии и медицине. Строительная индустрия является одним из наиболее крупных потребителей синтетических полимеров (до 20% мирового производства) и органических веществ, в том числе фенольных соединений. Максимальный объем по производству в мировой экономике составляют материалы на основе полимеризационных полимеров (>70 % всех материалов). Фенолы как и другие потенциально опасные для здоровья человека химические вещества выделяют практически все строительные материалы, в том числе ДСП, ДВП, утеплители, линолеумы, ковровые покрытия, обои, пленки, лаки, краски, мастики, плитки, паркет, мебель, ткани, трубы, краны, фитинги, смесители, шланги и прочее. В процессе изготовления и эксплуатации строительных материалов и конструкций, в состав которых входят пластики, композиты и низкомолекулярные органические компоненты под воздействием внешних факторов и в чрезвычайных ситуациях фенолы могут выделяться в количествах, превышающих ПДК. В первую очередь это относится к фенопластам. Фенопласты – наиболее распространенные в промышленности пресс-материалы, что обусловлено их высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами. Это первые промышленные синтетические реактопласты, выпускаемые в виде порошкообразных и волокнистых масс, список которых охватывает порядка 45 марок. В строительной промышленности из



фенольных смол и материалов на их основе изготавливают блоки, панели, стержни, биостойкие плиты, фанеру, они входят в состав некоторых клеев и эмалей и в качестве связующего в теплоизоляционные покрытия. Эти материалы представляют собой сложные многокомпонентные материалы, включающие, кроме связующего, наполнители, пластификаторы, красители, смазки, ускорители отверждения и некоторые другие добавки. Основу всех этих материалов представляет связующее, в качестве которого используют фенолформальдегидные смолы – олигомерные продукты поликонденсации фенолов (фенола, крезолов, ксиленолов, резорцина) с фенолформальдегидом в кислой или щелочной среде. Широкое промышленное применение фенолов, распространенность синтетических и природных фенолов в объектах окружающей среды, в разнообразной продукции, токсичность низших фенолов и высокая антиоксидантная активность высших алкилфенолов и полифенолов обуславливает актуальность разработок методов выделения, концентрирования и аналитического контроля этих соединений.

Для мониторинга и контроля фенолов в различных объектах применяют инструментальные методы, в частности гибридные методы, такие как экстракционно-спектрофотометрические, экстракционно-электрохимические и экстракционно-хроматографические. Экстракционные методы – одни из наиболее эффективных методов выделения, концентрирования, пробоотбора и пробоподготовки фенолов. Пробоотбор – извлечение и улавливание микропримесей из объекта контроля - является важнейшим этапом процесса анализа, когда могут возникнуть неустранимые в дальнейшем погрешности, искажающие качественный и количественный результат.

В настоящее время существует колоссальная база данных по коэффициентам распределения разнообразных фенолов в экстракционных системах самых различных типов. Так, например, выявлена взаимосвязь между строением фенолов и экстрагирующей способностью растворителей различной полярности и обнаружены эффекты синергизма для смешанных растворителей. Вместе с тем, в настоящее время нет чёткой теоретической трактовки, физико-химического анализа и даже математического описания неаддитивных зависимостей коэффициентов распределения от состава бинарных смешанных растворителей.

Кроме того, инструментальные методы предъявляют специфические требования к растворителям, используемым при выделении, концентрировании и определении фенолов.

В связи с этим весьма актуальным являются исследования совместимости тех или иных экстракционных систем с соответствующим инструментальным методом анализа. Данная книга восполняет этот пробел. Исследования, рассмотренные в монографии, выполнены на кафедре физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

В приложении приведены физико-химические свойства индивидуальных растворителей и экспериментально установленные коэффициенты распределения фенолов в изученных экстракционных системах. Разработанные экстракционно-инструментальные способы определения фенолов апробированы на реальных объектах и подтверждены патентами РФ.

Книга предназначена для химиков-аналитиков центров сертификации, цеховых лабораторий, она может служить учебным пособием для аспирантов, магистрантов, студентов специалитета и

бакалавриата материаловедческих, экологических, химических, химико-технологических, биохимических и других инженерных специальностей и направлений.

## **Глава 1. Растворители как среда для концентрирования и определения фенолов**

### **1.1. Коэффициент распределения как количественная характеристика эффективности экстракционной системы**

Жидкостная экстракция одного или нескольких компонентов раствора из одной жидкой фазы в контактирующую и не смешивающуюся с ней другую жидкую фазу, содержащую избирательный растворитель (экстрагент) является одним из наиболее активно применяемых в аналитической химии массообменных процессов, используемых на стадии пробоотбора и пробоподготовки для извлечения, разделения и концентрирования растворенных веществ. Экстрагенты обеспечивают переход целевых компонентов из исчерываемой (тяжелой) фазы, которая чаще всего представляет собой водный раствор, в извлекающую (легкую) фазу (обычно органическая жидкость). Две контактирующие жидкие фазы и распределяемый между ними целевой компонент образуют экстракционную систему. Извлекающая фаза включает только экстрагент (или смесь экстрагентов) либо является раствором одного или нескольких экстрагентов в разбавителе, служащем для улучшения физических (вязкость, плотность) и экстракционных свойств экстрагентов.

В качестве разбавителей используют, как правило, слабополярные жидкости (гексан, бензол, хлороформ и др.) либо их

смеси, которые в исчерпываемой фазе практически нерастворимы и инертны по отношению к извлекаемым компонентам раствора. Иногда к разбавителям добавляют модификаторы, повышающие растворимость экстрагируемых компонентов в извлекающей фазе или облегчающие расслаивание фаз (спирты, кетоны, трибутилфосфат и т.д.). Основные требования к экстрагентам: высокая избирательность; высокая экстракционная емкость по целевому компоненту; низкая растворимость в рафинате; совместимость с разбавителями; легкость регенерации; высокая химическая стойкость; невысокая летучесть и низкая токсичность; доступность и невысокая стоимость.

Распределение анализируемого вещества между двумя жидкими фазами в жидкостной экстракции, как и в жидкостной хроматографии, определяется законом распределения Нернста [1]. При этом количественной характеристикой анализа является коэффициент распределения  $D$ , который представляет собой отношение общей концентрации вещества в органической фазе ( $c_o$ ) к общей концентрации вещества в водной фазе ( $c_v$ ):

$$D = \frac{c_o}{c_v} \quad (1.1)$$

В отличие от константы распределения для коэффициента распределения нет требования постоянства, равенства форм существования фенола в обеих фазах в момент равновесия системы. Коэффициент  $D$  описывает способность анализа экстрагироваться, но не определяет реальную полноту извлечения, которая зависит от соотношения объёмов равновесных органической ( $V_o$ ) и водной ( $V_v$ ) фаз. Долю проэкстрагированного анализа выражают величиной степени извлечения ( $R$ , %):

$$R = \frac{D}{D + \frac{V_e}{V_o}} \cdot 100 \% \quad (1.2)$$

Часто отношение объёмов равновесных водной и органической фаз заменяют величиной – кратностью концентрирования ( $k$ ):

$$k = \frac{V_e}{V_o} \quad (1.3)$$

Наиболее полное извлечение аналита из водной фазы достигается при последовательном проведении экстракции, двух, трёх и более чисел экстракции [1]. Число последовательных экстракций ( $n$ ) для наиболее полного извлечения вычисляют по уравнению:

$$R, \% = 100 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{\left[ D \cdot \frac{1}{k} + 1 \right]^n} \right] \quad (1.4)$$

Если известна степень извлечения  $R$  и отношение равновесных объёмов водной и органической фаз, то можно рассчитать константу распределения  $K_p$  по уравнению:

$$K_p = \frac{R \cdot k}{100 - R} \quad (1.5)$$

Рассмотрим в качестве модельного ряда фенольных соединений для экстракционных исследований ряд фенольных соединений с широким диапазоном ГГБ (19 соединений с гидрофобностью в интервале  $\log P = 0,56 \div 6,8$  [2]).

## 1.2. Методики определения коэффициентов распределения фенолов

### 1.2. 1. Методики проведения жидкостно-жидкостной экстракции фенолов

*ЖЖЭ фенолов органическими растворителями из водных (или водно-солевых) растворов:* анализируемый водный раствор, содержащий 0,1-0,15 мг/мл фенол, помещают в делительную воронку, добавляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 2-3 и определённое количество органического растворителя. Затем добавляют предварительно рассчитанное количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и тщательно перемешивают до полного растворения соли и встряхивают на вибросмесителе в течение 13-15 мин (рис.1.1) при  $22 \pm 2$  °С.



Рис. 1.1. Установка для проведения жидкостно-жидкостной экстракции

После расслаивания системы (10 мин) измеряют объёмы равновесных фаз, отделяют их друг от друга, а затем полученные равновесные водно-солевую или органическую фазы анализируют различными инструментальными методами анализа.

*Методика проведения ЖЖЭ фенолов из гидрофобных жидких и твёрдых матриц.* Методика определения фенолов в трансформаторных и растительных маслах включает в себя пробоподготовку и исследование полученного концентрата различными физико-химическими методами анализа, в частности,

обращённо-фазовой ВЭЖХ. Стадия пробоподготовки включает предварительное выщелачивание фенолов из масла, а затем полученный раствор концентрируют методом ЖЖЭ. Выщелачивание фенолов из масел осуществляют изопропанольным раствором  $\text{NH}_3$ . Для приготовления изопропанольного раствора  $\text{NH}_3$  мерной пробиркой отбирают ~24 мл 25 % водного раствора  $\text{NH}_3$ , помещают в мерный цилиндр вместимостью 100 мл и доводят объём раствора ИПС до метки.

*Извлечение фенолов из гидрофобных масел проводят следующим образом:* к 10 мл анализируемого масла добавляют 10 мл водно-изопропанольного раствора  $\text{NH}_3$  и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. Затем полученный раствор центрифугируют в течение 15 мин, верхнюю изопропанольную фазу отделяют и помещают в мерный цилиндр вместимостью 50 мл, приливают 10 мл бидистиллированной воды, подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH ~2-3 и добавляют высаливатель  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор экстрагируют на вибросмесителе в течение 15 мин, а затем центрифугируют в течение 5 мин. Верхний слой центрифугата отбирают и анализируют методом обращённо-фазовой ВЭЖХ.

*Извлечение капсаициноидов и ионола из пластырей.* Полоску анализируемого пластыря размером  $5 \text{ см}^2$  отрезают, взвешивают на аналитических весах (~1,0 -1,5 г) с точностью  $\pm 0,0002 \text{ г}$  и отделяют защитный слой бумаги, взвешивают его и вычитают из первоначальной массы. Навеску пластыря помещают в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют ~20 мл раствора  $\text{NH}_3$  в ИПС и встряхивают 15 мин на вибросмесителе. В делительную воронку отбирают пипеткой 5 мл изопропанольного экстракта перцового пластыря, растворяют в 10 мл дистиллированной воды и подкисляют

Таблица 1.1. Физико-химические свойства исследуемых фенолов

Аналит	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$\rho, \text{г/мл}, 20 ^\circ C$	$n_D^{20}$	S, г/100 г	pK <sub>a</sub> в воде	logP	$\mu, D$
фенол	40,8	181,8	1,057	1,551	8,2	9,98	1,64	1,245
пирокатехин	170	285,6	1,358	-	70 <sup>(25)</sup>	9,96	0,56	1,676
резорцин	111	281,7	1,285	-	140	9,44	0,80	1,262
гидрохинон	105	240,8	1,371	1,604	43	9,45	0,90	0
о-крезол	30,9	191,3	1,027	1,442	3,1	10,2	2,13	0,962
м-крезол	11,0	202,8	1,034	1,539	2,4	10,0	2,00	1,037
п-крезол	31,8	201,9	1,018	1,539	2,35	10,1	2,13	1,340
п-пропилфенол	24,0	232,0	1,009	1,538	0,92	-	2,97	0,962
п-бутилфенол	22,0	248,6	0,974	1,517	0,75	-	3,38	1,340
п-трет.бутилфенол	41,0	240,5	0,978	-	0,61	-	3,35	0,938
о-трет-бутилфенол	101	238,9	0,977	1,500	0,35	-	3,10	1,333
инол	70	265	1,048	-	0,060	12,3	5,54	1,219



$\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH} \sim 2-3$ . Затем в делительную воронку добавляют высаливатель, перемешивают полученный раствор до полного растворения  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. После расслаивания фаз ( $\sim 2-3$  мин) полученный органический слой отделяют и хроматографируют методом ОФ ВЭЖХ.

*ЖЖЭ фенолов из рулонных и плиточных материалов.* Образец строительного материала (обои, материал жалюзи, потолочная полимерная плитка, отделочные полимерные панели, линолеум) измельчают на специальной дробильной установке (размер сита  $5 \times 5$  мм) и взвешивают на аналитических весах массу навески  $\sim 1,0-1,5$  г с точностью  $\pm 0,0002$  г. Навеску помещают в коническую плоскодонную колбу и приливают мерным цилиндром 30 мл раствора вода - ацетонитрил в объёмном соотношении 1:4 и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. Отбирают 1 мл водно-ацетонитрильного экстракта, добавляют 10 мл дистиллированной воды и отфильтровывают через фильтр. Фильтрат приливают в делительную воронку вместимостью 50 мл, подкисляют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH} 2-3$ , добавляют  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и встряхивают на вибросмесителе в течение 15 мин. После расслаивания фаз верхний слой (ацетонитрильную фазу) отделяют и хроматографируют методом ОФ ВЭЖХ.

### **1.2.2. Методика низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции фенолов из водных растворов**

*Низкотемпературную ЖЖЭ фенолов из воды осуществляют следующим образом:* в делительную воронку вместимостью 50 мл наливают водный раствор фенола и ацетонитрил при исходном соотношении объёмов органической и водной фаз 1:1 и помещают в

морозильную камеру, поддерживающую температуру - 10°C. Через 30 мин в делительной воронке образуется двухфазная гетерогенная система. На рис. 1.2 приведена схема микрохолодильника, при помощи которого изучают градиент температур и условия образования двухфазной системы вода – ацетонитрил при низких температурах. Полученные равновесные органическую и водную фазы разделяют и органическую фазу анализируют различными физико-химическими методами анализа.

### 1.2.3. Спектрофотометрические методики определения коэффициентов распределения фенолов

В равновесных водных фазах фенолы определяют по собственному светопоглощению в УФ-области спектра или по поглощению деривата, образованного фенолом с фотометрическими реагентами [3].

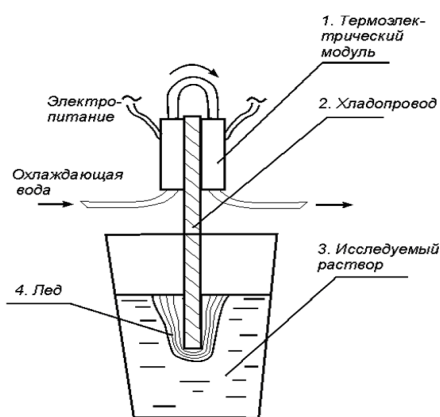


Рис. 1.2. Микрохолодильник для создания градиента температур и изучения условий образования двухфазной системы вода – ацетонитрил при низких температурах (разработка проф. Яценко О.Б.)

Оптическую плотность (A) водных, водно-солевых и органических равновесных фаз, содержащих фенол, определяют с помощью фотоэлектроколориметра или спектрофотометра, например, на приборах КФК-3, СФ-26 или СФ-46 (рис.1.3.).



Рис.1.3. Спектрофотометр СФ-46

Для выбора длины волны предварительно регистрируют спектральные характеристики водных растворов фенолов или их производных (рис. 1.4).

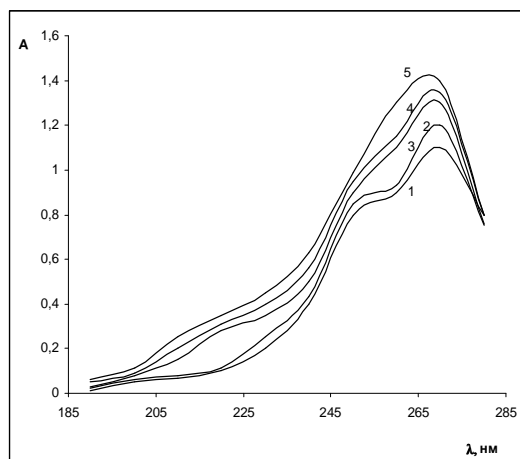


Рис. 1.4. Спектральные характеристики диазотированных 4-нитроанилином соединений: 1 – фенол, 2 – *n*-крезол, 3 – *n*-этилфенол, 4 – *n*-пропилфенол, 5 – *n*-бутилфенол

Для приготовления фотометрического реагента 2,8 г 4-нитроанилина квалификации «ч.д.а» растворяют в 32 мл HCl конц. ( $\rho=1,183$  г/мл) и разбавляют водой до 250 мл. К 20 мл полученного раствора прибавляют 5 мл 1%-го раствора  $\text{NaNO}_2$  и 3-4 капли 0,7 %-го раствора KBr. К 5 мл водного раствора фенола, подщелочённого  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до pH 9, добавляют 2 мл фотометрического реагента. Оптическую плотность продуктов реакции измеряют в кювете ( $l=1$  см)

на приборе КФК-3 относительно контрольной пробы, содержащей все реагенты, кроме фенолов. Концентрацию фенолов в равновесных водных растворах ( $c_в$ ) рассчитывают по линейному уравнению без свободного члена, найденному при калибровке. Например, для фенола  $A = 17,18c_в$ , для *o*-крезола  $A=5,95c_в$ , для *m*-крезола  $A=4,04c_в$ , а для *n*-крезола  $A=2,91c_в$ .

Для определения концентрации фенола отбирают 5 мл равновесной водной или водно-солевой пробы, добавляют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до pH ~9 и 2 мл, диазотированного 4-нитроанилина. Через 5 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора относительно контрольной пробы, содержащей все компоненты, кроме фенолов.

Содержание фенолов в экстракте ( $c_o$ ) рассчитывают по разности между исходным содержанием ( $c_{исх}$ ) и содержанием фенолов в равновесной водной фазе ( $c_в$ ).

Коэффициенты распределения вычисляют по уравнению (1.6):

$$D = \frac{c_{исх} - c_в}{c_в} \cdot k = \frac{c_o}{c_в} \cdot k, \quad (1.6)$$

где  $k$  – отношение равновесных объёмов водной и органической фаз;  $c_o$  и  $c_в$  – концентрации фенолов в равновесных органической и водной фазах, мг/мл.

Степень извлечения фенолов ( $R, \%$ ) рассчитывают по уравнению (1.2).

#### **1.2.4 Электрохимические методики определения коэффициентов распределения фенолов**

Содержание фенолов в равновесных водно-органических фазах определяют с помощью потенциометрического или

кондуктометрического титрования и вольтамперометрического определения.

Кислотно-основные свойства фенолов изучают методом *потенциометрического титрования*, например, на иономере И-130 [4,5, 6, 7-10] (рис.1.5).

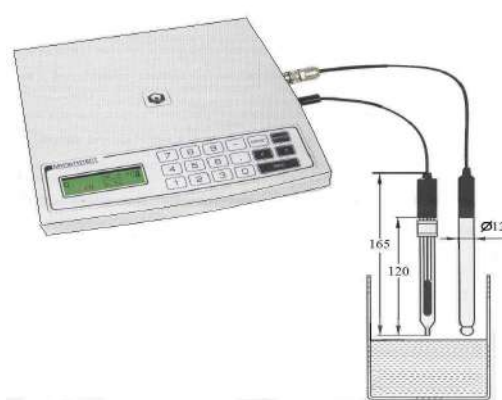


Рис. 1.5. Иономер

В качестве индикаторного электрода используют оксидно-платиновый электрод, предварительно очищенный в концентрированном растворе  $\text{HNO}_3$  и прокалённый на газовой горелке [10]. Электродом сравнения служит хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-ИМЗ, заполненный насыщенным раствором  $\text{KCl}$  в ИПС, который связыван с индикаторным электродом с помощью электролитического ключа, заполненного 0,2 моль/л раствором тетрабутиламмонийхлорида в ИПС. Неводные экстракты фенолов титруют изопропанольным раствором  $\text{KOH}$  (0,1 моль/л). Титрование проводят в среде сухого  $\text{N}_2$ , очищенного от  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Подачу титранта осуществляют автоматически по 0,1 мл, а вблизи скачка потенциала – по 0,02 мл. Температура титруемого раствора в термостатируемой ячейке поддерживают с точностью  $\pm 0,25^\circ\text{C}$ ; перемешивание анализируемого раствора осуществлялось магнитной мешалкой.

Перед снятием показаний магнитная мешалка отключают и прекращают подачу  $N_2$ , и показания снимают через 3,5 мин после добавления титранта при отсутствии флуктуации потенциала. Объём исследуемых растворов составляет 10-15 мл, концентрация фенолов не превышает 5 мг/мл. Растворы с фенолами оттитровывают не менее трёх раз, при этом разница в значениях ППН не должна превышать  $\pm 2$  мВ. При потенциометрическом определении содержания фенолов в экстракте по окислительно-восстановительному механизму в качестве титранта применяют водный раствор  $K_2Cr_2O_7$ .

*Обработка результатов:* точку эквивалентности определяют построением дифференциальной кривой в координатах  $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$  (рис. 1.6).

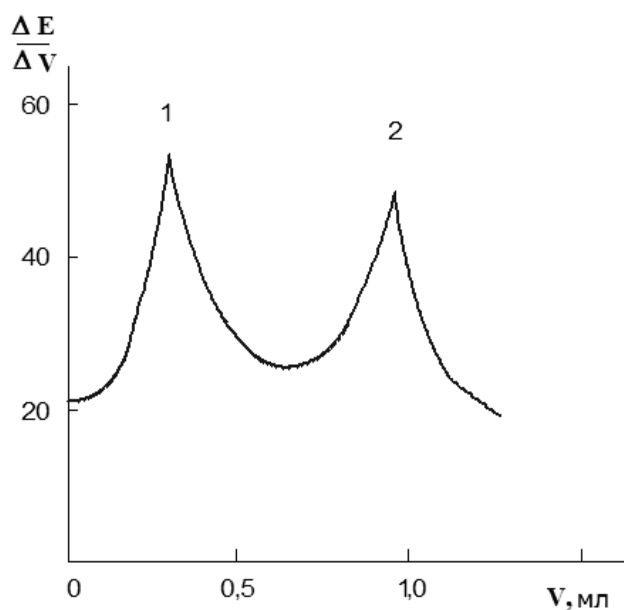


Рис.1.6. Дифференциальная кривая титрования фенолов: фенол (1), *n*-крезол в экстракте на основе АЦ изопропанольным раствором КОН

По дифференциальной кривой титрования определяют объём изопропанольного раствора КОН, пошедшего на титрование анализируемой пробы. Расчёт концентрации фенола в экстракте проводят по следующему уравнению:

$$c_{\phi} = \frac{c_m \cdot V_m}{V_{\text{ор.фазы}}}, \quad (1.7)$$

где  $c_{\phi}$  – концентрация фенола в органической фазе (моль/л);  $c_m$  – концентрация раствора титранта, моль/л;  $V_m$  – объём титранта, пошедший на титрование органической фазы, содержащей фенол, мл;  $V_{\text{ор.фазы}}$  – объём органической фазы, взятой для титрования, мл.

По известным формулам (1.1, 1.2) рассчитывают коэффициенты распределения и степень извлечения фенолов.

*Кондуктометрическое титрование фенолов* в не водных средах осуществляют по кислотно-основному механизму на кондуктометре [9,10] (рис.1.7.).



Рис. 1.7. Кондуктометр

Электроды состоят из двух платиновых проволочек, одни концы которых впаяны в стеклянный шарик, другие – в стеклянные трубки. Сопротивление раствора будет зависеть от концентрации определяемого фенола, площади электродов и расстояния между ними, а также от формы и взаимного расположения электродов и объёма раствора в электролитической ячейке. Общее сопротивление сосуда с раствором пропорционально расстоянию между электродами и обратно пропорционально их площади:  $\chi = k/R$ , где  $\chi$  – удельная электропроводность раствора,  $k$  – постоянная сосуда,  $R$  – сопротивление раствора.

Для определения постоянной сосуда наливают 20 мл стандартного раствора KCl (0,1 моль/л) и измеряют сопротивление раствора, затем по таблице определяют удельную электропроводность раствора KCl. Полученный экстракт фенола помещают в кондуктометрическую ячейку, погружают электроды, приливают изопропанольный раствор KOH (0,1 моль/л) по 0,1 мл и измеряют сопротивление раствора в процессе титрования. Показания прибора записывают в таблицу, а затем рассчитывают удельную электропроводность титруемого раствора в каждой точке и строят кривую кондуктометрического титрования (рис. 1.8).

По кривой титрования находили объём изопропанольного раствора KOH, пошедшего на титрование анализируемого экстракта. По формуле (1.7) находили концентрацию фенола в экстракте, а затем рассчитывали коэффициенты распределения и степень извлечения фенолов по формулам (1.1, 1.2).



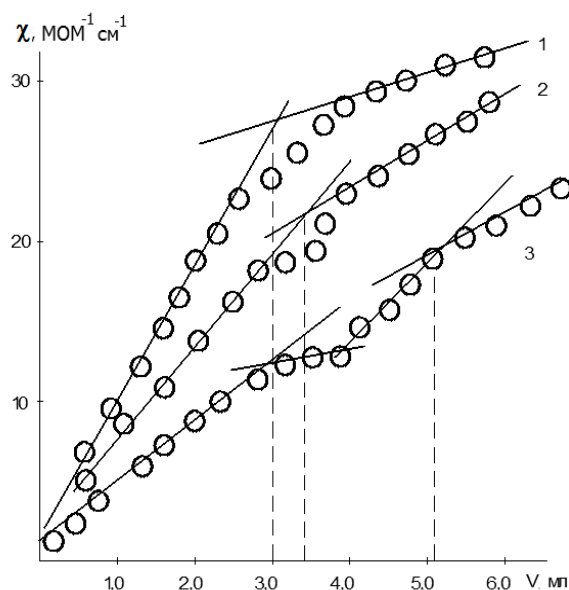


Рис. 8. Кривые кондуктометрического титрования фенола (1), *p*-крезола (2) и фенола и *p*-крезола (3) в экстракте на основе АЦ изопропанольным раствором КОН

Для вольтамперометрического определения фенолов [7-13] предварительно строят градуировочный график зависимости  $I=f(c_{\phi})$ . Для этого готовят серию стандартных растворов фенола в органическом растворителе. Получают вольтамперные кривые и по вольтамперной кривой определяют величину диффузионного тока. Затем строят градуировочный график и с помощью МНК в оболочке компьютерной программы, например, MS EXCEL, рассчитывают уравнения прямой.

Полученный экстракт помещают в трёхэлектродную ячейку, в которой вспомогательным электродом служит платиновая пластина площадью  $S=4 \text{ см}^2$ . В качестве рабочего микроэлектрода применяют точечный платиновый электрод (торец платиновой пластины  $S=0,12 \text{ см}^2$ , запаянный в стеклянный резервуар). Перед каждым измерением рабочий электрод зачищают пастой Гойя, обезжиривают и

активируют разбавленной HCl. Для сравнения служит насыщенный хлорсеребряный электрод ЭССР-10101, эксперимент проводят при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . Фоновый электролит – смесь ледяной уксусной кислоты и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые добавляют к анализируемому раствору до достижения pH 4-5.

Вольтамперограммы регистрируют на полярографе (рис. 1.9) в режиме линейной развертки и записывают в графический файл на компьютере.

По вольтамперограмме определяют величину диффузионного тока и находят содержание анализируемого фенола в органической фазе.

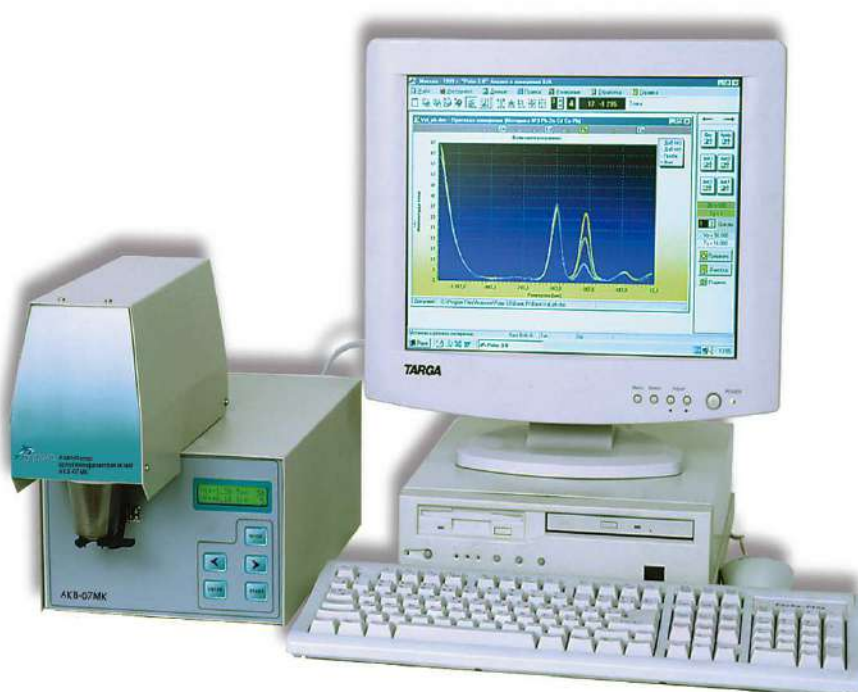


Рис.1.9. Полярограф

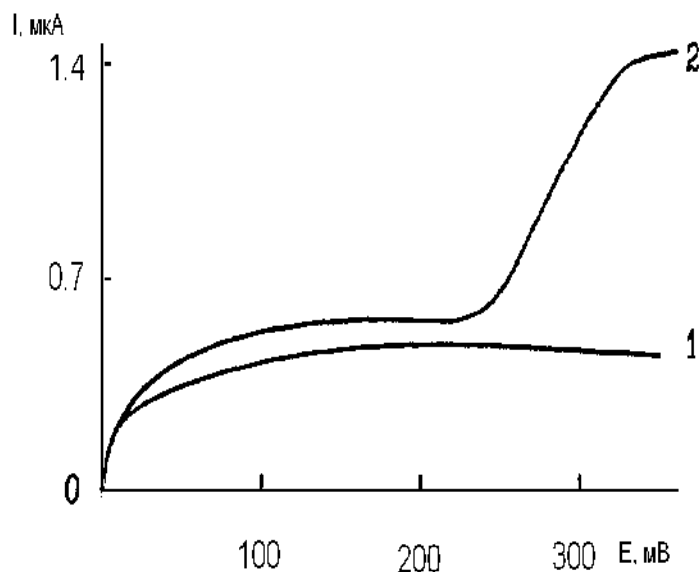


Рис. 1.10. Вольтамперометрические кривые: 1 - 1,4-диоксан; 2 - экстракт гидрохинона в 1,4-диоксане

Рабочий диапазон тока 0,1-14 мкА (в зависимости от содержания определяемых компонентов в пробе). На рис. 10 приведен пример вольтамперной кривой анодного окисления гидрохинона, которые использовали для качественной и количественной интерпретации, потенциал полуволны гидрохинона составляет  $E_{1/2}=270$  мВ.

#### 1.2.5. Хроматографические методики определения коэффициентов распределения фенолов

Определение содержания фенолов в экстрактах можно определять методом ВЭЖХ. В данных исследованиях анализ осуществляли на хроматографах типа «Миличром» (рис. 1.11) с УФ-детектором, Gilson с СФД-детектором, Breeze с УФ-детектором в обращенно-фазовом или нормально-фазовом режимах.



Рис.1.11. Хроматограф «Милихром-5»

Для построения калибровочного графика при анализе методом ВЭЖХ готовили 3 калибровочных раствора аналитов различной концентрации в диапазоне 0,005 – 0,1 г/л (см., например, рис. 1.12).

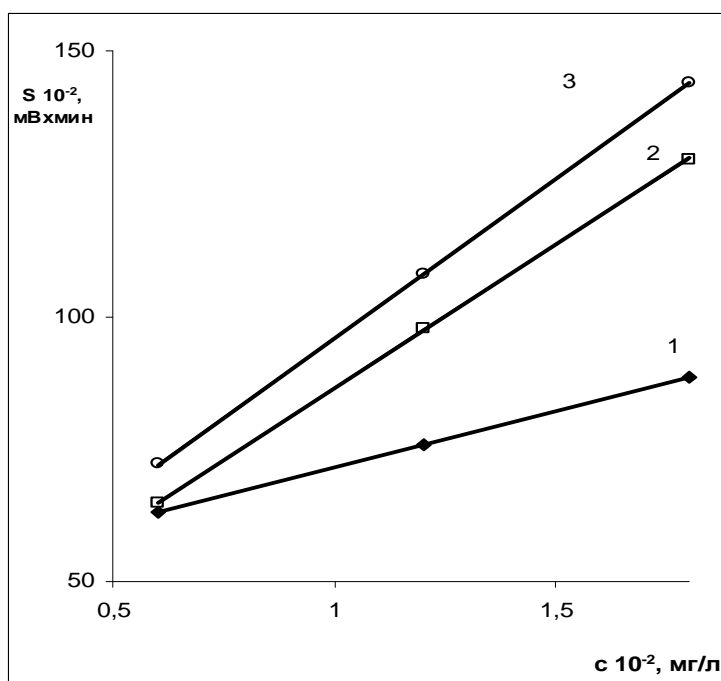


Рис. 1.12. Градуировочные графики для растворов: 1 – *о*-крезола, 2 – *о*-*трет*-бутилфенол, 3 – ионол

Условия микроколоночной ОФ ВЭЖХ: сорбент Диасорб 130Т16С, размер частиц – 7 мкм, размер колонки – 2×80 мм; Сорбент Nucleosil 100-С18, размер частиц – 5 мкм, размер колонки – 4×250 мм; аналитическая длина волны  $\lambda = 274$  нм; ПФ вода – ацетонитрил (1:4), расход ПФ – 120 мкл/мин; объём вводимой пробы – 5 мкл.

Условия микроколоночной НФ ВЭЖХ: сорбент Силасорб 600 SGX, зернение 7 мкл; размер колонки 2×80 мм; ПФ гексан - ИПС (92,5:7,5), расход – 100 мкл/мин; аналитическая длина волны  $\lambda = 270$  нм.

Содержание фенолов в экстракте рассчитывают по линейной градуировочной зависимости площади пика от концентрации без свободного члена:

$$S = kc, \quad (1.8)$$

где  $S$  – площадь хроматографического пика, мВ×мин;  $c$  – концентрация аналита, мг/л;  $k$  – эмпирический коэффициент, например, для фенола  $k = 41,68$ ; для *m*-крезола – 55,72; для 2-*tert*-бутилфенола – 15,10; для ионола – 5,29.

Содержание фенолов в твёрдой матрице (облицовочные материалы) рассчитывают по уравнению (1.8), а содержание свободного фенола в пробе исследуемого полимерного материала рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{S \cdot V}{m \cdot k \cdot 10^6} \cdot 100, \quad (1.9)$$

где  $S$  – площадь хроматографического пика, мВ×мин;  $V$  – объём водно-ацетонитрильного экстрагента, мл;  $k$  – эмпирический коэффициент из уравнения (1.8);  $m$  – масса исследуемого полимера, г;  $\omega$  – массовая доля свободного фенола, %.

## **Глава 2. Экстракционные системы для извлечения фенолов**

### **2.1. Выбор экстракционной системы**

Для органического растворителя пригодного для экстракции фенолов с последующим спектрофотометрическим, электрохимическим и хроматографическим определением можно обобщить ряд основных и специфических требований.

По мнению Ю.А. Золотова [1,14], к экстрагенту предъявляют следующие требования:

- он должен практически полностью извлекать определяемое вещество или группу веществ (степень однократного извлечения ~95-99 %);
- желательно, чтобы экстрагент имел достаточно высокую температуру кипения;
- плотность экстрагента должна отличаться от плотности анализируемого раствора;
- он не должен взаимодействовать с компонентами анализируемого раствора;
- он должен быть чистым и легко регенерироваться в лабораторных условиях.

Индивидуальный растворитель редко удовлетворяет набору физических и химических свойств, необходимому для его применения в качестве экстрагента того или иного аналита, поэтому для более тонкого регулирования экстракционных свойств жидкости применяют смешанные растворители: бинарные и многокомпонентные.

Кроме того, для повышения экстракционной способности растворителя применяют дополнительные воздействия, такие как

введение в систему высаливателей, понижение или повышение температуры, ультразвуковое и гидромеханическое [15].

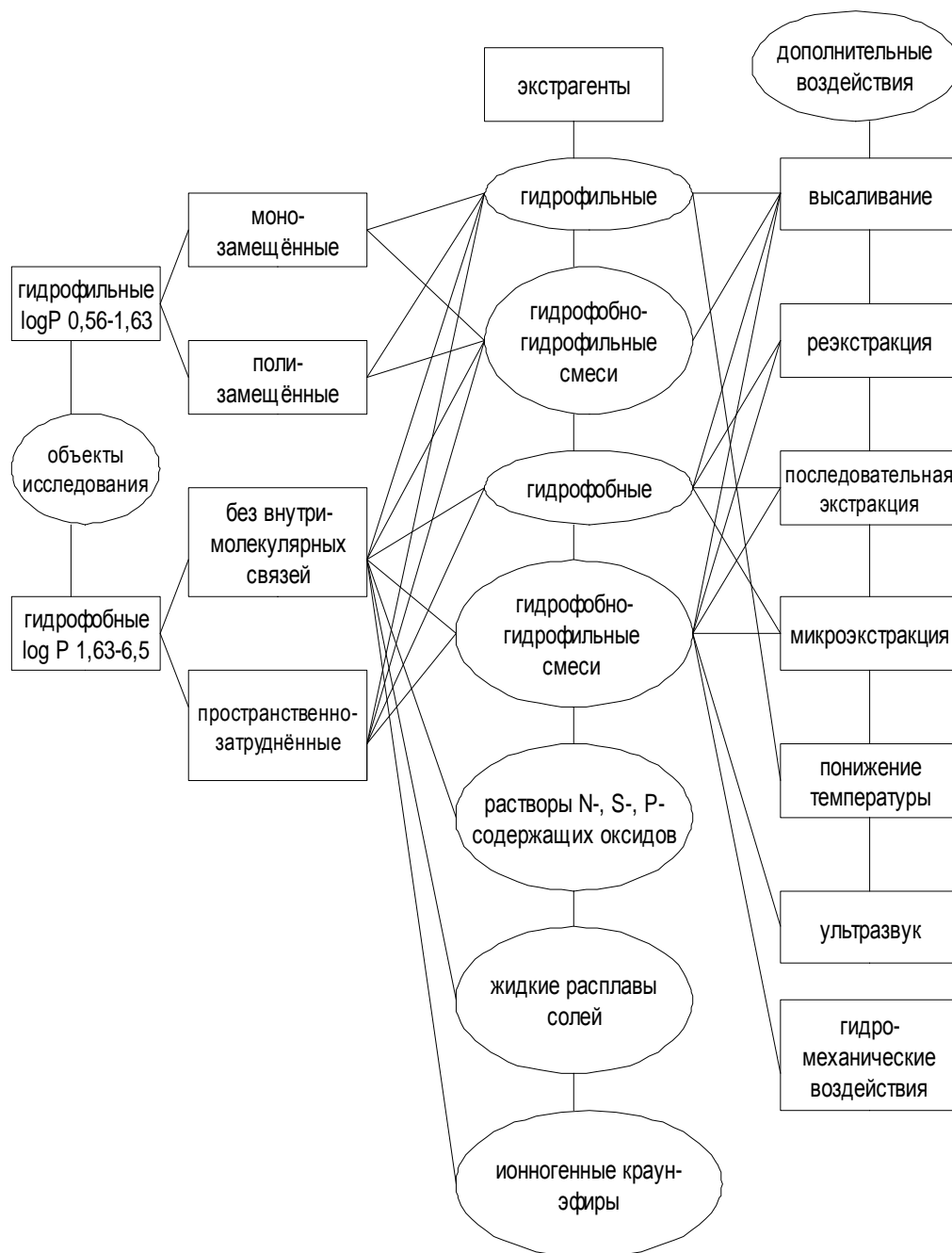


Рис. 2.1. Алгоритм выбора экстракционной системы для извлечения и концентрирования фенолов из объектов окружающей среды

На рис. 2.1 приведен алгоритм выбора экстракционной системы для извлечения и концентрирования производных фенола. В её основу положена схема, изложенная в [16] Сухановым П.Т. для концентрирования нафтолов, в нее включены наиболее часто применяемые воздействия, повышающие эффективность извлечения, такие как: применение смешанных растворителей, высаливание, изменение температуры.

Схема дополнена предложенным нами вариантом низкотемпературной ЖЖЭ, суть которой заключается в снижении растворимости фенолов и органического растворителя в воде при понижении температуры, а также вымораживании [18]. Определенный интерес представляет гидромеханическое воздействие, которое можно применить в ЖЖЭ [19].

При составлении схемы анализа необходимо также учитывать особенности метода анализа равновесной водной или органической фазы, в первую очередь способ детектирования и требования аппаратуры, которая находится в распоряжении исследователя.

## **2.2 Гидрофобные экстракционные системы**

### **2.2.1 Гидрофобные индивидуальные экстракционные системы**

При интерпретации экстракционной способности растворителей полезным инструментом может быть классификация растворителей по Снайдеру. Эта классификация детально обсуждена в обзорах и монографиях [17-20]. Согласно этой классификации 81 растворитель разделён на восемь групп, которые в треугольной диаграмме с осями селективности  $X_e$ ,  $X_d$ ,  $X_n$  группируются в ограниченных (частично



перекрывающихся) областях треугольника (рис.2.2). Эти классы были пронумерованы Снайдером следующим образом: I группа – диалкилэфиры; II – алканола; III – производные пиридина, ТГФ, сульфоксиды; IV – гликоли, уксусная кислота; V – дихлорметан, 1,2-дихлорэтан; VI – диалкилкетоны, сложные эфиры, диоксан, сульфоны, нитрилы; VII группа – ароматические углеводороды, галогензамещенные ароматические углеводороды, нитросоединения, ароматические сложные эфиры; VIII группа – фторалканола, вода. На основании этой классификации химически подобные соединения входят в одну группу.

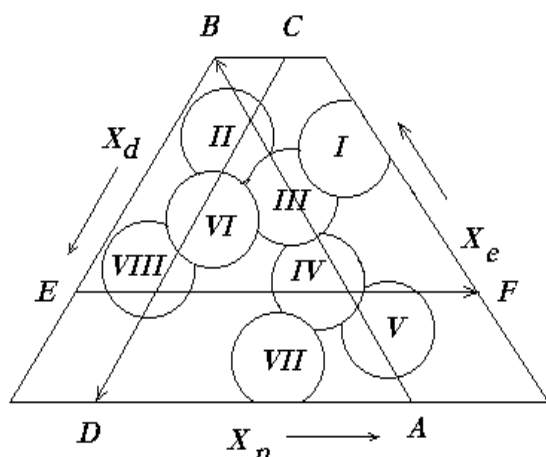


Рис. 2.2. Классификация растворителей по Снайдеру. Кругами с римскими цифрами выделены области, в которых группируются растворители по селективности.  $X_e$  – способность к протонодонорным взаимодействиям,  $X_d$  – способность к протонакцепторным взаимодействиям,  $X_n$  – способность к диполь-дипольным взаимодействиям. AB, CD и EF – тренды изменения способности к соответствующим взаимодействиям.

При ЖЖЭ происходит разрушение одних и образованием других взаимодействий между извлекаемым веществом и растворителем, что приводит к положительным или отрицательным отклонениям от закона Рауля [21]. Прочность образующихся водородных связей характеризует степень отклонения от закона Рауля в водной и органической фазах [22]. Известные экстракционные системы могут быть разделены на две неравноценные группы [23,24], для первой характерно отсутствие химического взаимодействия с

неводным растворителем и экстракция происходит по механизму физического распределения, соответствующие экстрагенты называют инертными: к ним относят алифатические, циклические и ароматические углеводороды, такие как гексан, гептан, нонан, циклогексан, бензол, толуол, ксилолы.

В системах второй группы переход вещества из водной фазы в органическую связан с протеканием химических реакций. Такие экстрагенты называют «активными», они подразделяются на нейтральные, кислотные и основные, например, алифатические спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, такие как 1-пентанол, 1-гексанол, пентилацетат, бутилацетат, эфиры фосфорной кислоты (трибутилфосфат).

Кроме того, в зависимости от растворимости экстрагентов в воде они могут быть условно разделены на гидрофобные (не смешивающиеся с водой), гидрофобно-гидрофильные (частично смешивающиеся с водой) и гидрофильные (неограниченно растворимые в воде).

Для извлечения фенолов можно воспользоваться эмпирическим рядом органических растворителей в направлении уменьшения экстракционной способности, приведенного в [25] (табл. 2.1).

При контакте гидрофобных растворителей с водой образуются органические фазы, которые содержат незначительное количество воды, поэтому их можно рассматривать как индивидуальные экстрагенты (табл. 2.2) с умеренно выраженной способностью к протоно-акцепторным и диполь-дипольным взаимодействиям, со слабой способностью к протоно-донорным взаимодействиям.

Таблица 2.1. Эмпирический ряд органических растворителей для ЖЖЭ фенолов [25]

№ п/п	Растворители	$T_{\text{кип.}}$ $^{\circ}\text{C}$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	$\varepsilon_r$	$\mu$ , D	Растворимость (%)	
						растворителя в воде	воды в растворител е
1.	Пентилацетат	149,2	0,875	4,75	1,91	0,79	0,18
2.	1-Пентанол	138,5	0,814	13,9	1,8	9,0	2,7
3.	Бензол	80,1	0,874	2,28	0,0	0,054	0,082
4.	1-Бутанол	117,7	0,813	17,1	1,68	20,5	7,9
5.	Гексан	68,7	0,659	1,89	0,0	0,072	0,014
6.	Гептан	98,5	0,684	1,92	0,0	0,015	0,005
7.	1,2-дихлорэтан	83,5	1,257	10,36	2,06	0,15	0,87
8.	Диэтиловый эфир	34,5	0,719	4,34	1,15	1,47	6,5
9.	2-Пентанол	132	0,813	14,7	1,82	1,79	2,67
10.	2-Бутанол	107,9	0,817	17,7	1,79	16,9	9,5
11.	Сероуглерод	46,3	1,262	2,64	0,0	0,005	0,22
12.	Хлороформ	61,2	1,489	4,80	1,15	0,072	0,80
13.	Тетрахлорметан	76,7	1,595	2,24	0,0	0,01	0,08

Применяемые гидрофобные растворители образуют равновесную органическую фазу, которая характеризуется следующими физико-химическими свойствами: практически не содержит воду ( $0,1 \div 0,5$  %); плотность органической фазы, как правило, меньше плотности водного раствора фенола, поэтому органическая фаза образуется в верхней части растворов; органическая фаза характеризуется средними значениями полярности  $10 < \varepsilon_r < 20$ .

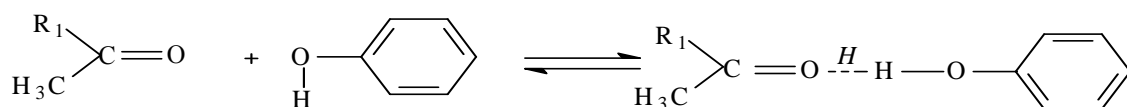
Таблица 2.2. Физико-химические свойства гидрофобных кетонов при 20°C

Экстрагенты	$\log P$	Раствори мость (%) воды в экстраген те	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon_r$	$\eta$ , мПа·с	$\sigma$ , мН/м	$\psi$ , м/с
метилгексилкетон	2,52	0,30	0,8111	11,4	0,695	25,5	36,7
метилгептикетон	2,94	0,09	0,8179	10,4	0,734	26,2	35,7
метилоктилкетон	3,14	0,09	0,8208	9,8	0,856	27,3	31,9
ацетофенон	1,35	1,65	1,0281	17,4	1,660	38,8	23,4
метилнафтилкетон	2,34	0,01	-	16,5	-	39,5	-

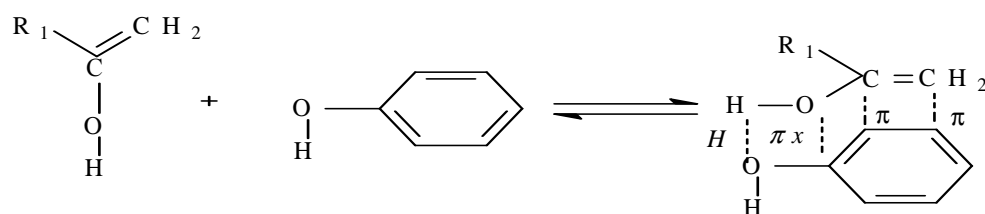
Как показали исследования, гидрофобные кетоны достаточно эффективны для экстракционного концентрирования из водных растворов (табл. 3 приложения). Чтобы сопоставить экстракционную способность кетонов в зависимости от строения фенола, следует рассмотреть структурные особенности фенольных соединений. Фенолы, с точки зрения донорно-акцепторного взаимодействия, имеют электроноакцепторный центр на атоме гидроксильного водорода, электронодонорный центр на атоме кислорода за счёт неподелённых пар, а обогащённое электронной плотностью бензольное кольцо способно вступать в  $\pi$ -взаимодействия и образовывать лабильные  $\pi$ -комплексы с переносом заряда. При донорно-акцепторном взаимодействии кетон проявляет донорные свойства по карбонильному кислороду за счёт его неподелённых электронных пар и избыточной электронной плотности, акцепторные свойства он проявляет по атому С карбонильной группы, кроме того, молекулы кетона способны вступать в  $\pi$ -взаимодействия поляризованной двойной связью. Химическая активность кетонов тем

выше, чем больше избыточного положительного заряда на атоме С карбонильной группы. Алкильные и арильные радикалы уменьшают  $+\delta$  за счёт  $+I$ -эффекта. При образовании сольватов кетон-фенол в органической фазе происходит перераспределение электронной плотности от карбонила к фенольному кислороду, что способствует смещению кето-енольного равновесия в сторону образования енола (схемы I и II). Согласно приведенным схемам (I, II) в органической фазе экстрагента возможно образование сольватов различного состава. Например, фенол может образовывать сольваты в соотношении 1:1 или 2:1 [26,27]. Следует предположить, что дигидроксibenзолы будут образовывать сольваты в соотношениях 2:1 или 4:1 (см. рис. 2.3 и 2.4).

В то же время образованию сольватов алкилфенолами, содержащими в *o*-положениях алкильные радикалы нормального или изомерного строения, препятствуют стерические затруднения (группа -ОН *o*-изомеров экранируется, и тем самым затрудняется возможность образования межмолекулярных связей с экстрагентами).



а)



б)

Рис. 2.3. Схема I. Образование сольватов фенола в органической фазе кетона: сольват с кетоном (а), сольват с енолом (б),  $R_1$  – алкильный радикал

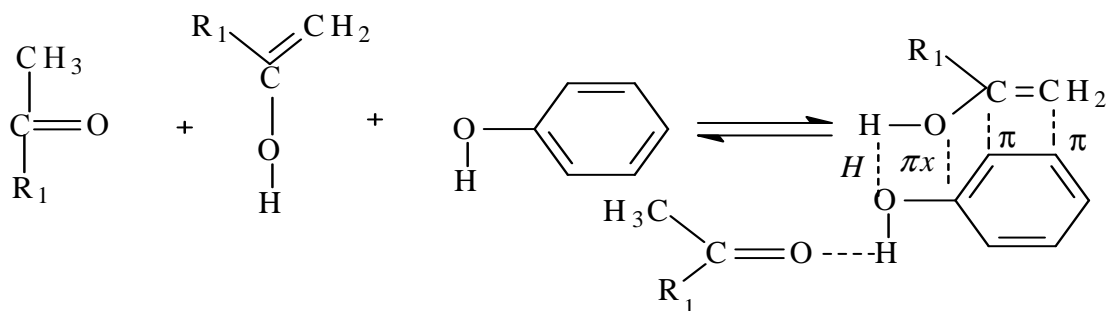


Рис. 2.4. Схема II. Образование сольвата кетон – фенол – енол.  $\text{R}_1$  – алкильный радикал

Гидрокси- и алкилфенолы характеризуются различными значениями  $\log P$ , т.е. их гидрофобность варьируется в очень широком диапазоне ( $\log P$  0,56÷6,8). В зависимости от гидрофобности гидроксидили алкилфенолы (по данным [28,29]) могут образовывать моно- и дигидратомоносольваты. Три- и тетрагидратомоносольваты энергетически, как показали квантово-механические расчёты, не выгодны (схема III).

В тоже время следует отметить, что введение в молекулу фенола алкильных заместителей снижает вероятность образования гидратированных молекул алкилфенолов за счёт влияния стерических эффектов, особенно если алкильная группа соседствует с гидроксильной (*орто*-эффект).

Группа -ОН, наоборот, повышает вероятность образования гидратированных молекул гидрохинона и резорцина, однако соседствующие гидроксильные группы, например в пирокатехине образуются внутримолекулярные водородные связи, что снижает вероятность образования дигидрато-моносольватов.

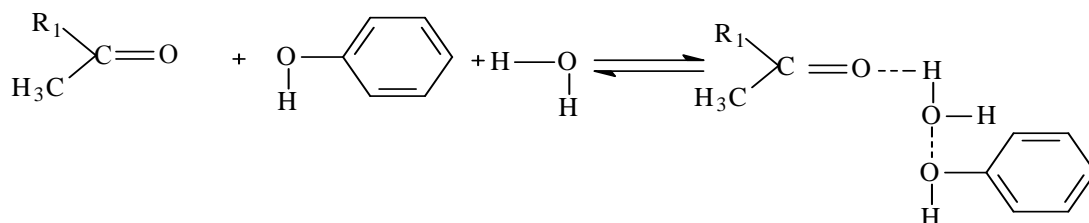


Рис. 2.5. Схема III. Образование моногидрато-сольватов фенола в органической фазе кетона

Чем эффективнее кетон как экстрагент, тем выше величина коэффициентов  $D$ . Эффективность ЖЖЭ фенолов, содержащих гидроксильную или алкильную группу различного строения, зависит от строения и свойств растворителя. Гидрофобные и гидрофильные заместители в молекуле фенола усиливают гидратацию в водной фазе и сольватацию в органическом растворителе. Вторая гидроксильная группа в молекуле фенола существенно повышает гидрофильные свойства и снижает коэффициенты  $D$  по сравнению с фенолом. Так, минимальными коэффициентами  $D$  характеризуется гидрохинон. Это, вероятно, связано с отсутствием дипольного момента и наличием геометрической симметрии в молекулярном строении, при этом образуются дигидраты, которые затрудняют переход гидратированных молекул гидрохинона в органическую фазу.

Коэффициенты распределения  $D$  в системах с гидрофобными кетонами коррелируют с параметром гидрофобности Ганча-Лео  $\log P$  (рис. 2.6), т.е. чем выше  $\log P$  фенола, тем выше коэффициент  $D$ , и в то же время, чем выше  $\log P^*$  экстрагента, тем меньше коэффициент  $D$  фенола.

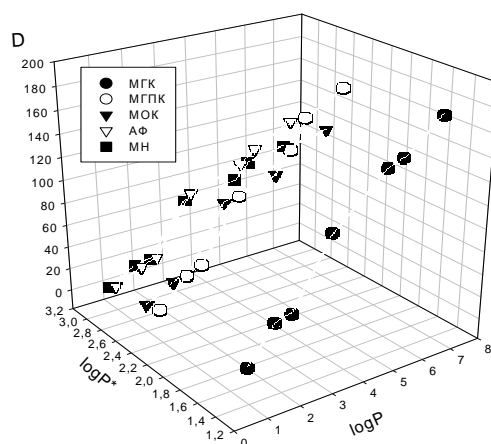


Рис. 2.6. Зависимость коэффициентов  $D$  алкилфенолов от параметров гидрофобности фенолов ( $\log P$ ) и экстрагентов ( $\log P^*$ )

Графическая зависимость коэффициентов распределения фенолов от параметров гидрофобности аналитов и экстрагентов показывает, чем выше гидрофобность аналита, тем лучше он извлекается из водных растворов. Эти тенденции сохраняются при извлечении всех изученных нами аналитов.

### 2.2.2. Влияние высаливателей на эффективность гидрофобных экстракционных систем

Для того чтобы повысить экстракционную способность кетонов, предложено введение высаливателей в водный раствор фенола [30]. Насыщенные водно-солевые растворы характеризуются высокими значениями ионной силы растворов ( $I \gg 1$ ). Коэффициент активности высаливателя можно рассчитать по формуле [30-33]:

$$\lg f_{\pm} = -\frac{0,511|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} + 0,2\sqrt{I} \quad (2.1)$$



Увеличение ионной силы раствора приводит к уплотнению ионной атмосферы вокруг растворенных в воде фенолов и уменьшению количества молекул «свободной» воды, что приводит к увеличению эффективной концентрации экстрагируемого фенола (табл. 4-3.).

При введении высаливателей сохраняются ранее указанные закономерности ЖЖЭ из водных растворов, а именно, во всех изученных нами ЭС наблюдается закономерное увеличение коэффициентов  $D$  фенолов с увеличением параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов.

Экстракционная способность гидрофобных кетонов из водно-солевых растворов сильно зависит от природы высаливателя, что, прежде всего, определяется максимальной растворимостью в воде.

Согласно классификации электролитов, предложенной в [34], применяемые высаливатели в той или иной мере «положительно» или «отрицательно» гидратируются, при этом стабилизируется или разрушается ажурная водородная сетка. Установлено, что при растворении высаливателей в воде ионы электролитов входят либо в полость структуры воды, или вытесняют воду из положения структуры по типу структур внедрения или замещения. Размещение ионов в структуре раствора основывается на геометрических построениях и не позволяет однозначно определить положение ионов. Как показано в [33-39], о месте расположения ионов в структуре воды судят по изменению количества воды в присутствии ионов. Установлено, что при вхождении ионов, равновеликих молекуле воды, они могут располагаться как в полостях ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), так и в каркасе ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), а также занимать в разных долях пустоты и каркасные места в структуре воды ( $\text{K}^+$ ). Применяемые нами

высаливатели, такие как  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , будут частично разрушать структурную сетку воды – катионы металлов будут располагаться в полостях «ажурной» сетки воды,  $\text{SO}_4^{2-}$  будет разрушать каркас структурной сетки воды, поэтому  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  полностью, а  $\text{K}_2\text{SO}_4$  частично будут разрушать структурную сетку воды.

Ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  уменьшают подвижность молекул воды в своем окружении и создают «эффект препятствия» для молекул воды в объёме. Зависимость коэффициентов распределения от величины радиуса катиона высаливателя можно оценить с помощью следующего ряда [33]:  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ .

Полученные коэффициенты  $D$  для фенола во всех изученных нами экстракционных системах закономерно увеличиваются в присутствии всех высаливателей, и согласно этому ряду наибольшее высаливающее действие должны оказывать соли алюминия, а наименьшее соли калия (рис. 2.7).

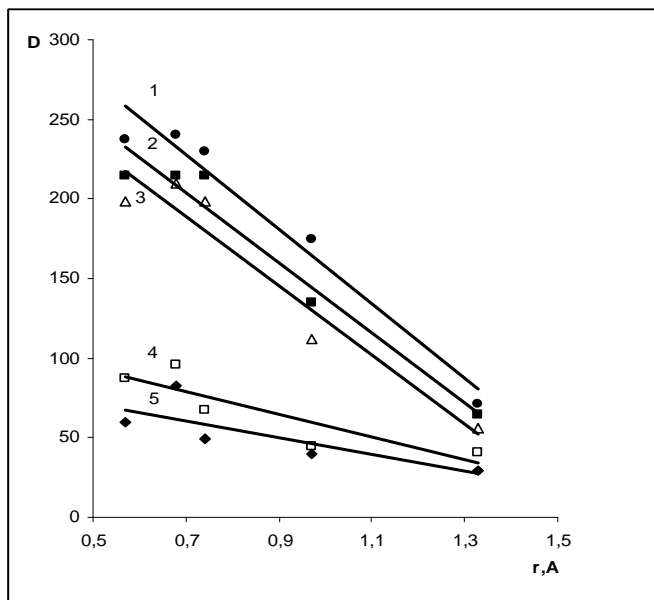


Рис. 2.7. Зависимость коэффициентов  $D$  фенола при экстракции гидрофобными кетонами от величины радиуса катиона высаливателя. Цифры на прямых: 1 – МГК, 2 – МГПК, 3 – МОК, 4 – АФ, 5 – МН.

Наши исследования показали, что для солей сульфатов наибольшее высаливающее действие проявляют  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , а наименьшее –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

При оценке высаливающей способности необходимо применять комплексный подход, учитывающий не только размеры катионов и анионов, но и другие физико-химические характеристики высаливателя.

В работах [37-40] применили структурночувствительные параметры:  $V_M$  – средний мольный объём и  $V_f$  – свободный средний объём, характеризующие природу растворённых ионов электролитов. Для расчёта  $V_M$  использовали уравнение:

$$V_M = V_0 + (a + \gamma b - 1)V_0 N, \quad (2.2)$$

где  $V_0$  – мольный объём чистой воды,  $a$  – число мест, занятых внедряющейся молекулой в узлах льдоподобного каркаса воды;  $b$  – число занятых молекулой пустот;  $\gamma$  – доля заполнения пустот молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  в чистой воде и свободной воде раствора при данных  $P$ ,  $V$ ;  $N$  – мольная доля растворенного вещества.

Величины  $V_f$  и  $v_i$ , характеризуют структурное состояние водно-солевых растворов, которые учитывают геометрические размеры (радиусы) ионов растворимых солей [37].

$$V_f = \left[ 1000 - \left( \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M} \cdot v_i + 3,683 \cdot \rho(100 - \omega) \right) \right] / \left[ \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M} + 0,555 \cdot \rho(100 - \omega) \right], \quad (2.3)$$

где  $v_i = \frac{4}{3}\pi(r_{кат}^3 + r_{ан}^3) \cdot N_A$ ,  $r_{кат}$ ,  $r_{ан}$  – радиус катиона или аниона, Å;  $N_A$  – число Авогадро;  $\rho$  – плотность водно-солевого раствора г/мл;  $\omega$  – массовая доля раствора, %;  $M$  – молярная масса высаливателя, г/моль.

В табл. 2.3 приведены рассчитанные величины  $V_m$ ,  $V_f$  и  $v_i$ , которые хорошо сопоставимы между собой.

Таблица 2.3. Физико-химические свойства водно-солевых растворов

Высаливатель	$V_m$ , мл/моль	$V_f$ , мл/моль	$v_i$	Мольное отношение соль - вода	$I$ , моль/л	$\sigma$ мН/м
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27,56	14,32	38,02	1:10	15,93	83,2
NaCl	21,29	11,39	17,25	1:10	5,32	76,93
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,65	10,65	31,46	1:20	7,98	75,2
MgSO <sub>4</sub>	19,51	9,95	31,68	1:20	11,23	78,6
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18,73	8,9	32,97	1:40	4,38	75,15
AlNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	18,61	10,68	38,50	1:50	14,92	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19,03	11,32	36,59	1:80	1,86	75,75

При увеличении мольного объёма соли значительно повышается коэффициент распределения фенола. Однако в этой закономерности имеются исключения – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, коэффициенты распределения всех извлекаемых фенолов в его присутствии значительно ниже, чем в присутствии (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

На рис. 2.8 представлены тренды коэффициентов  $D$  фенола при экстракции изученными кетонами в присутствии различных высаливателей в зависимости от  $V_m$ .

Следует отметить, что при увеличении мольного объёма высаливателя наблюдаются тенденции к увеличению коэффициентов  $D$  всех изученных аналитов. Это, вероятно, связано с уменьшением активности воды в водно-солевом растворе и усилении высаливающих свойств солей.

К сожалению, современное состояние теории сильных электролитов и высаливания не позволяет дать простое описание сложных многокомпонентных систем, содержащих катионы и анионы высаливателей, фенолы, органический растворитель. Поэтому вопрос о механизме влияния электролитов на количественное описание эффективности экстракции фенолов в присутствии высаливателей с помощью каких-либо уравнений остается открытым.

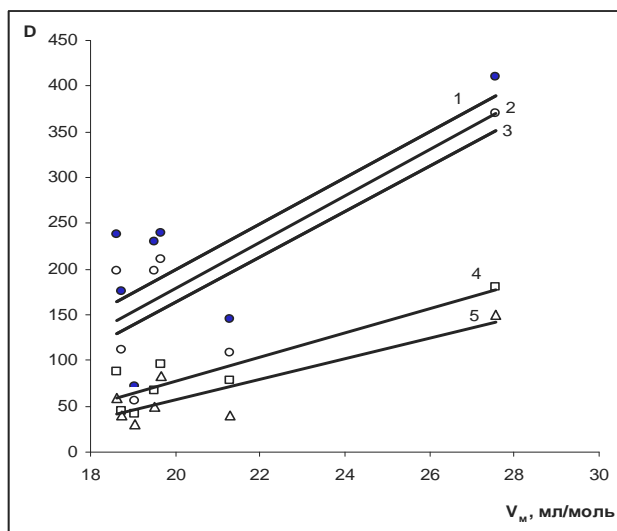


Рис. 2.8. Тренды коэффициентов  $D$  фенола при экстракции гидрофобными кетонами от величины молярного объема высаливателя. Цифры на прямых соответствуют: 1 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2 –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 3 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 –  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$ ; 5 –  $\text{K}_2\text{SO}_4$

### 2.2.3 Гидрофобные бинарные экстракционные системы

При приготовлении бинарных экстрагентов необходимым условием традиционно считается взаимная растворимость органических растворителей и ограниченная растворимость экстрагента в воде. Данные о взаимной растворимости и совместимости растворителей обобщены в [17,18 41]. Взаимная растворимость двух растворителей в первом приближении



описания изотерм, минимизацию количества эмпирических коэффициентов за счёт включения в модельное уравнение констант, характерных для индивидуальных компонентов бинарной системы. На следующей стадии изучения системы осуществляется поиск корреляций между эмпирическими коэффициентами и физико-химическими параметрами используемых растворителей.

В табл. 11-13 Приложения приведены значения найденных коэффициентов распределения  $D$  фенолов между водным (или водно-солевым) раствором и бинарными экстрагентами.

Движение молекул извлекаемого фенола при контакте с бинарным сольвентом не является абсолютно хаотичным, оно определяется ближним порядком молекул бинарного сольвента, молекулы которого ассоциированы [20].

Каждый элемент структуры бинарного сольвента представляет собой «клетку». Попадая в такую «клетку», молекулы фенола могут вырваться из нее, лишь затратив определённую энергию. Поэтому вероятность пребывания молекулы фенола в такой «клетке» в жидкой фазе велика. Подобное явление получило название «клеточного эффекта» и объясняет многие закономерности протекания образования гидрато-сольватов и сольватов в органической фазе бинарного сольвента [20].

Анализ полученных трёхмерных диаграмм (рис. 2.10-2.12) показал, что в системах кетон – гексан максимальные экстракционные характеристики (величина  $D$ ) наблюдаются при мольной доле кетона  $x_2=0,6$ , в системах кетон – тетрахлорметан или кетон – толуол – при  $x_2=0,8$ , что соответствует эквихорическим объёмным долям  $\varphi_2 \approx 0,5$ .

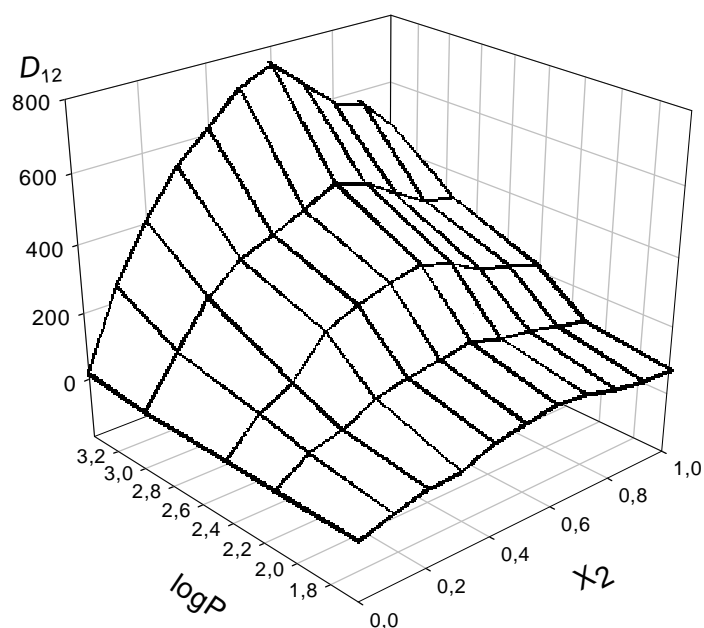


Рис. 2.10. Зависимость коэффициента  $D_{12}$  фенолов от  $x_2$  «активного» растворителя для бинарной смеси толуол – БМК и параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов Ганча - Лео

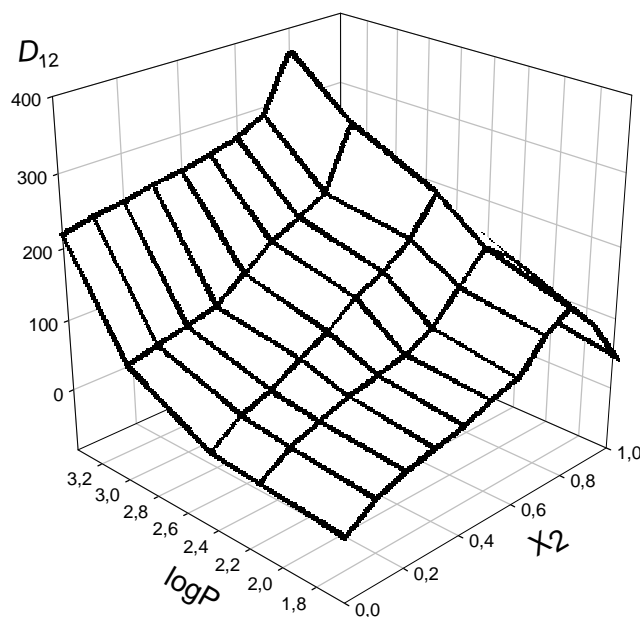


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента  $D_{12}$  фенолов от  $x_2$  «активного» растворителя для бинарной смеси ГК – ЦГ и параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов Ганча - Лео



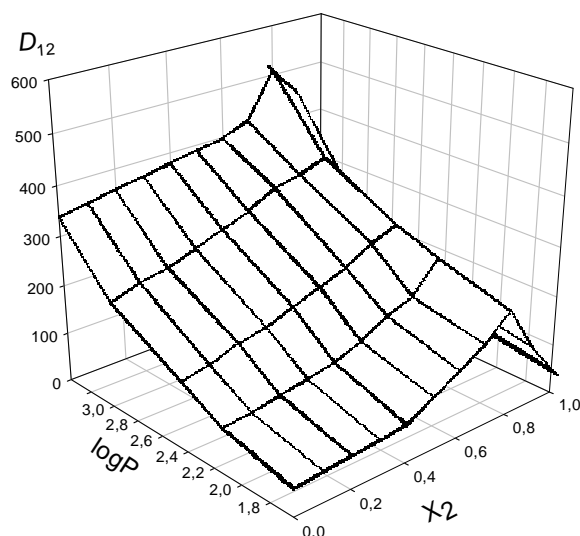


Рис. 2.12. Зависимость коэффициента  $D_{12}$  фенолов от  $x_2$  «активного» растворителя для бинарной смеси ИБМК – БМК и параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов Ганча - Лео.

На диаграммах отчетливо видно, что с увеличением гидрофобности фенолов коэффициент распределения  $D$  в среднем повышается на два порядка, если в экстрагенте есть даже незначительная доля «активного» растворителя. Повышение имеет нелинейный характер, при этом чистый кетон хуже экстрагирует фенолы, чем бинарная смесь в максимуме изотермы. Следует отметить, что положение максимума в отличие от его интенсивности в пределах точности определений не зависит от гидрофобности фенола, но зависит от структуры кетона и разбавителя. В системе из двух кетонов синергетический эффект выражен значительно слабее (отсутствие эффекта разбавителя и ослабление гидрофобных взаимодействий).

На рис. 2.13 дана трёхмерная диаграмма зависимости коэффициентов распределения фенолов  $D$  от объёмной доли хлороформа и параметра гидрофобности фенолов  $\log P$ , из которого

следует, что с ростом  $\log P$ , т. е. с увеличением гидрофобности фенолов, коэффициент распределения  $D$  возрастает во всех использованных системах. Что касается синергетического эффекта, то он наблюдается в диапазоне  $\varphi_2 = 0,2-0,5$  и затухает при  $\varphi_2 > 0,5$ .

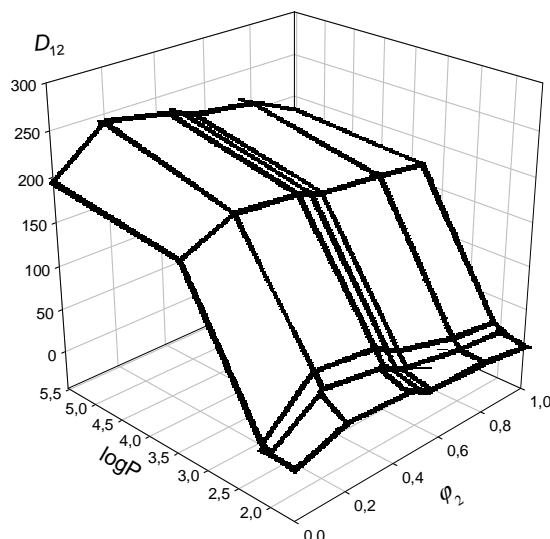


Рис. 2.13. Зависимость коэффициентов  $D_{12}$  фенолов от  $\varphi_2$  хлороформа и параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов Ганча - Лео

Регрессионный анализ показал, что наиболее простой моделью, адекватно описывающей нелинейные зависимости коэффициентов распределения фенолов между бинарными органическими смесями и водой, является биномиальное уравнение  $y = a + bx_2 + cx_2^2$ . Введём граничные условия: при  $x_2=0$ ,  $D_{12}=D_1$ , при  $x_2=1$ ,  $D_{12}=D_2$ , и заменим 2 эмпирических коэффициента значениями  $D_1$  и  $D_2$ , получим уравнение:

$$D_{12} = D_1 + A_1 D_1 x_2 + (D_2 - A_1 D_1 - D_1) x_2^2, \quad (2.4)$$

где  $D_{12}$  – коэффициент распределения фенола в системе бинарная смесь – вода;  $D_1$  – коэффициент распределения фенола в системе разбавитель – вода;  $D_2$  – коэффициент распределения фенола в системе кетон – вода;  $x_2$  – мольная доля кетона,  $A_1$  – эмпирический коэффициент.

Таблица 2.4. Физико-химические параметры и эмпирические коэффициенты  $A_1$  уравнения (2.4), полученные при экстракции бинарной смесью: ГК – ЦГ

Аналит	$\log P$	$R_G$ , нм	$A_1$
фенол	1,64	0,221	1880±200
п-крезол	2,13	0,255	600±50
п-этилфенол	2,43	0,279	550±50
п-пропилфенол	2,97	0,312	200±20
п-бутилфенол	3,38	0,342	100±10

Выведенное уравнение хорошо описывает изотермы  $D_{12}=f(x_2)$  для фенолов, экстрагируемых бинарными смесями гексан – кетон ( $R=0,95-0,99$ ). В то же время для систем тетрахлорметан (или толуол) – кетон уравнение (2.4) применимо только в первом приближении.

Рассмотрим, что показал корреляционный анализ изотерм  $D_{12}=f(x_2)$ , описанных простейшей моделью (2.4). Логарифм  $A_1$  тесно коррелирует с параметром гидрофобности фенолов. Например, для приведённой в табл. 2.4 выборки  $\log A_1=4,42-0,72 \log P$ , при степени аппроксимации  $R^2=0,98$ .

Аналогично логарифм  $A_1$  обратно пропорционален радиусу жирации (вращения)  $R_G$ , молекул фенолов ( $\log A_1=5,55-10,46 R_G$ ,  $R^2=0,981$ ). Эти факты указывают на то, что величина  $A_1$  зависит преимущественно от химического строения извлекаемого фенола, от его гидрофобности и размеров, следовательно, при оценке эффективности экстракции важен учёт поверхностной активности фенолов.

Для химических систем со сложным характером межмолекулярного взаимодействия нередко наблюдаются изотермы, хорошо аппроксимирующиеся рациональными функциями [17,18, 46].

Испытаем рациональные функции для описания изотерм экстракции фенолов бинарными смесями. Действительно, рациональные 4-х параметрические функции  $y=(a+bx)/(1+cx+dx^2)$  дают более высокую степень аппроксимации полученных данных, чем полиномиальные. После преобразования с заменой 2-х эмпирических коэффициентов величинами  $D_1$  и  $D_2$  получили уравнение:

$$D_{12}=\{D_1+[D_2(1+A_2+B_2)-D_1]x_2\}/(1+A_2x_2+B_2x_2^2), \quad (2.5)$$

где  $A_2$  и  $B_2$  – эмпирические коэффициенты.

Преимущество предложенного уравнения (2.5) перед рациональным уравнением общего вида заключается в том, что значения функции ограничены величинами  $D_1$  и  $D_2$ , полученными при экстракции индивидуальными растворителями: при  $x_2=0$ ,  $D_{12}=D_1$ , при  $x_2=1$ ,  $D_{12}=D_2$ . Такие преобразования позволяют заменить 2 эмпирические коэффициента без определённого физического смысла экспериментальными величинами  $D_1$  и  $D_2$ . Уравнение (3.9) более универсально, чем (2.4) и с достаточно высокой степенью аппроксимации  $R=0,95-0,99$  описывает изотермы  $D_{12}=f(x_2)$  во всех испытанных нами бинарных ЭС.

В табл. 2.5 и 2.6 приведены найденные значения эмпирических коэффициентов  $A_2$  и  $B_2$  уравнения (2.5) для некоторых из изученных экстракционных систем. Тесные корреляции между гидрофобностью, размером молекул фенолов и значениями  $A_2$  и  $B_2$  выявлены не были. Для систем с гексаном в качестве разбавителя значения  $A_2$  и  $B_2$  имеют тенденцию расти с увеличением гидрофобности фенола, в присутствии толуола или  $CCl_4$  проявляются обратные тенденции, а в случае смеси кетонов величина  $A_2$  и  $B_2$  в серии мало зависит от свойств исследованных фенолов.

Таблица 2.5. Коэффициенты  $A_2$  и  $B_2$  уравнения (2.5) для систем разбавитель – ЦГ – вода

Неполярный растворитель	Фенол	$A_2$	$B_2$
гексан	фенол	$-2,26 \pm 0,10$	$3,36 \pm 0,20$
	<i>n</i> -крезол	$-2,40 \pm 0,15$	$4,17 \pm 0,22$
	<i>n</i> -этилфенол	$-2,25 \pm 0,18$	$3,75 \pm 0,25$
	<i>n</i> -пропилфенол	$-1,82 \pm 0,11$	$3,85 \pm 0,18$
	<i>n</i> -бутилфенол	$-1,93 \pm 0,15$	$3,99 \pm 0,20$
толуол	фенол	$-0,91 \pm 0,09$	$2,86 \pm 0,15$
	<i>n</i> -крезол	$-1,32 \pm 0,12$	$2,45 \pm 0,10$
	<i>n</i> -этилфенол	$-1,86 \pm 0,12$	$2,74 \pm 0,20$
	<i>n</i> -пропилфенол	$-1,65 \pm 0,10$	$1,67 \pm 0,10$
	<i>n</i> -бутилфенол	$-1,75 \pm 0,15$	$1,37 \pm 0,10$
тетрахлорметан	фенол	$-1,81 \pm 0,10$	$1,91 \pm 0,15$
	<i>n</i> -крезол	$-1,58 \pm 0,16$	$1,79 \pm 0,18$
	<i>n</i> -этилфенол	$-1,17 \pm 0,16$	$1,86 \pm 0,19$
	<i>n</i> -пропилфенол	$-1,99 \pm 0,15$	$1,90 \pm 0,15$
	<i>n</i> -бутилфенол	$-1,93 \pm 0,10$	$1,31 \pm 0,10$

Таблица 2.6. Эмпирические коэффициенты  $A_2$  и  $B_2$  уравнения (2.5) для систем ГК – ХФ – алкилфенол – водно-солевой раствор

Аналит	$A_2$	$B_2$
фенол	$-3,70 \pm 0,30$	$7,60 \pm 0,70$
о-крезол	$-4,20 \pm 0,40$	$10,20 \pm 0,90$
м-крезол	$-4,10 \pm 0,40$	$10,40 \pm 0,90$
п-крезол	$-3,90 \pm 0,30$	$8,90 \pm 0,70$
о-третбутилфенол	$25,50 \pm 1,50$	$6,70 \pm 0,60$
ионол	$4,10 \pm 0,40$	$3,60 \pm 0,30$

В табл. 2.7 приведены коэффициенты  $D$  фенолов в системе водно-солевой раствор – бинарная смесь при других соотношениях ГК – ХФ, рассчитанные по уравнению (2.6), где мольная доля ( $x_2$ ) «активного» растворителя заменена на объёмную долю ( $\varphi_2$ ).

$$D_{12} = \{D_1 + [D_2(I + A_2 + B_2) - D_1]\varphi_2\} / (I + A_2x_2 + B_2\varphi_2^2) \quad (2.6)$$

Таблица 2.7. Рассчитанные коэффициенты распределения  $D$  по уравнению (2.6) извлекаемых фенолов в системе водно-солевой раствор – бинарная смесь

Аналит	Объемные соотношения ГК – ХФ		
	99:1	90:10	70:30
	$D$		
фенол	15±1	23±2	45±2
о-крезол	17±1	34±3	57±3
м-крезол	18±1	36±4	60±4
п-крезол	25±1	50±2	82±6
о-третбутилфенол	182±16	203±17	197±14
инол	201±20	232±18	240±19

Проанализируем априорно ожидаемые линейные корреляции между  $\log D$  и  $\log P$  фенолов, полученных в сериях бинарных экстрагентов с одинаковым составом (см. табл. 2.8. и 2.9):

$$\log D_{12} = A_3 + B_3 \log P \quad (2.7)$$

Коэффициенты корреляции для этих зависимостей составляли  $R=0,98-0,99$ . Величина эмпирического коэффициента  $A_3$  в системах, которые содержат более 0,1 мольной доли кетона, изменяется плавно и незначительно от 0,6 до 1,4. В то же время наблюдается скачкообразное увеличение коэффициента  $A_3$  при увеличении мольной доли «активного» растворителя от 0 до 0,1. Его значения изменяются в интервале от - 2,6 до 0,6.

Таблица 2.8. Коэффициенты  $A_3$ ,  $B_3$  уравнения (2.7) для систем неполярный растворитель – ЦГ – вода. Относительная погрешность определения коэффициентов  $A_3$  и  $B_3 \leq 5\%$ ;  $n=5$ ,  $P=0,95$

$x_2$	ГК		ТЛ		ТХМ		МЦГ	
	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$
1,0	1,11	0,47	1,08	0,48	1,11	0,47	1,11	0,47
0,9	1,13	0,48	1,27	0,44	1,16	0,47	1,11	0,51
0,8	1,14	0,40	1,28	0,46	1,25	0,45	1,23	0,49
0,7	1,34	0,44	1,24	0,46	1,23	0,45	1,16	0,51
0,6	1,38	0,44	1,18	0,47	1,10	0,49	1,16	0,50
0,5	1,32	0,45	1,16	0,45	1,10	0,47	1,11	0,50
0,4	1,37	0,41	1,17	0,43	0,88	0,50	1,10	0,49
0,3	0,99	0,53	1,14	0,41	0,93	0,44	1,10	0,49
0,2	0,89	0,51	1,10	0,38	0,80	0,46	1,11	0,44
0,1	0,7	0,51	0,61	0,51	0,67	0,45	1,00	0,47
0	-2,54	1,16	-1,60	1,18	-2,69	1,39	0,96	0,47

Таблица 2.9. Коэффициенты  $A_3$ ,  $B_3$  уравнения (2.7) для систем разбавитель – БМК – вода. Относительная погрешность определения коэффициентов  $A_3$  и  $B_3 \leq 5\%$ ;  $n=5$ ,  $P=0,95$

$x_2$	ГК		ТЛ		ТХМ		ИБМК	
	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$	$A_3$	$B_3$
1,0	1,10	0,37	1,10	0,37	1,10	0,37	1,10	0,37
0,9	1,28	0,34	1,68	0,23	1,37	0,33	1,51	0,33
0,8	1,47	0,32	1,80	0,23	1,51	0,31	1,97	0,21
0,7	1,81	0,23	1,78	0,20	1,44	0,32	1,84	0,23
0,6	1,96	0,20	1,49	0,27	1,42	0,31	1,71	0,27
0,5	1,94	0,19	1,38	0,30	1,20	0,37	1,51	0,32
0,4	1,81	0,21	1,23	0,33	1,19	0,33	1,29	0,39
0,3	1,69	0,22	1,13	0,34	0,96	0,39	1,19	0,41
0,2	1,72	0,14	0,92	0,39	0,90	0,38	1,12	0,40
0,1	1,64	0,15	0,60	0,49	0,67	0,43	1,12	0,42
0	-2,56	1,17	-1,59	1,18	-2,69	1,39	1,10	0,43

Таким образом, зависимость  $A_3=f(x_2)$  носит вид кривых насыщения (рис. 2.14), характерных, например, для изменения элюирующей силы бинарных растворов типа «гексан – полярный растворитель» [18] в НФХ. В этом варианте ЖХ имеет место распределение сорбата между полярной НФ и неполярной ПФ, в этом случае кривые насыщения обусловлены «активностью» более полярного компонента ПФ, взаимодействующего с твёрдой поверхностью сорбента и сорбатом. Напрашиваются очевидные аналогии. Поверхность твёрдого полярного сорбента насыщена более полярным компонентом элюента, который образует слой неподвижной жидкой фазы, сольватирующей сорбат и активные центры сорбента.

У поверхности раздела двух жидких фаз в случае ЖЖЭ также можно ожидать градиент концентрации более полярного компонента и наличие конкурентной сольватации фенолов, влияющей на их распределение между водой и органической фазой. Т.е. величину коэффициента  $A_3$  можно связать с экстрагирующей способностью бинарной системы растворителей. Наличие кривых насыщения позволяет заключить, что даже незначительная добавка кетона в неполярный растворитель резко увеличивает суммарную экстрагирующую способность.

Эмпирический коэффициент  $B_3$  в присутствии «активного» растворителя в бинарной смеси равен  $0,4 \div 0,5$  и в 2,5 раза выше в чистом неполярном растворителе (разбавителе). Данный коэффициент может характеризовать уменьшение гидрофобности фенола за счёт сольватирования его кетонами.

Для экстрагентов, состоящих из смеси двух кетонов, отсутствует начальный скачок величины эмпирических



коэффициентов на кривых насыщения  $A_3=f(x_2)$ , наблюдается плавное изменение с наличием максимума при  $x_2=0,8$ , что указывает на конкурирующее взаимодействие кетонов в образовании сольватов.

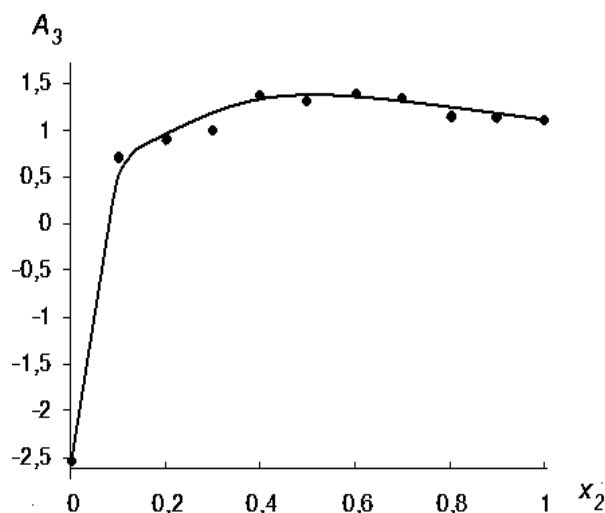


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента  $A_3$  уравнения (2.7) для системы ГК – ЦГ – вода от  $x_2$

Структура сольвата фенол – кетон разного строения практически одинакова по своим физико-химическим характеристикам, поэтому экстрагирующая способность кетонов практически одинакова. Углеводородные фрагменты, гидрофобизирующие молекулы кетонов, играют роль «поплавков», ухудшая растворимость кетона в воде. Роль разбавителя заключается в том, что за счёт гидрофобных дисперсионных взаимодействий с углеводородными радикалами и бензольным кольцом компонентов экстракционной системы и способствует переносу сольвата фенол – кетон в органическую фазу.

Таким образом, полученные эмпирические зависимости коэффициентов распределения фенолов разного строения от состава

бинарного экстрагента и гидрофобности фенолов позволяют в изученной серии ЭС количественно прогнозировать экстракционную способность бинарных смесей произвольного состава, учитывая особенности строения фенола.

### 2.3. Гидрофобно-гидрофильные экстракционные системы

*Гидрофобно-гидрофильные индивидуальные экстракционные системы.* Если вода частично растворяется в органическом растворителе, то при расслоении образуется вторая фаза, в одной фазе (экстрагенте) содержание органического растворителя  $\omega_1$  больше содержания воды  $\omega_2$ , в водной фазе – наоборот  $\omega_2 > \omega_1$ . В табл. 2.10 приведено содержание воды в равновесной фазе экстрагента. Оно достаточно большое, поэтому такой экстрагент надо рассматривать как бинарный растворитель «вода – растворитель». Эти системы можно рассматривать как смесь двух активных растворителей.

Алифатические и циклические кетоны нормального и изомерного строения, алифатические спирты и эфиры в миксотропном ряду расположены в непосредственной близости к фенолу [17], поэтому фенольные соединения полностью смешиваться с различными кетонами. Кетоны способны образовывать сольваты с фенолами, а также подвержены внутримолекулярным перегруппировкам, таким как таутомерное превращение кетон  $\rightleftharpoons$  енол [26,46,47]. Для повышения экстракционной способности органического растворителя, необходимо какое-либо внешнее воздействие, например, разбавление полярными (вода) и неполярными (углеводороды) растворителями [45,48], добавление

высаливателя. Испытанные гидрофобно-гидрофильные экстракционные системы могут содержать в органической фазе от 1,5 до 16 масс. % воды (табл.2.10).

Таблица 2.10. Состав и физико-химические свойства гидрофобно-гидрофильных бинарных систем органический растворитель – вода

Растворитель	Органическая фаза		$\log P^*$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_{12}$	$\sigma_{12}$	$\sigma_{\text{межф}}$
	$\omega_1$	$\omega_2$					
АЦА	84,55	15,45	0,24	23,0	30,96	29,2	42,56
АУЭ	86,5	13,5	-0,13	-	-	-	-
БА	99,5	0,5	1,20	5,1	5,48	24,6	47,16
БС	92,0	8,0	0,97	17,1	22,21	24,2	47,56
ВБС	89,0	11,0	0,87	16,4	23,51	23,0	48,76
ИБС	91,6	8,4	0,95	18,5	23,71	22,1	49,66
МА	91,5	8,5	-	6,68	13,0	23,8	47,96
МБК	98,7	1,3	1,69	14,6	15,46	24,6	47,16
МИБК	98,1	1,9	1,60	13,1	14,39	23,2	48,56
МИПК	97,38	2,62	1,27	17,1	18,77	23,9	47,86
МПК	97,5	2,5	-	16,3	17,92	24,2	47,56
МЦГ	98,3	1,7	1,99	17,3	18,38	32,4	39,36
МЭК	88,0	12,0	0,86	18,4	25,91	23,6	49,06
ЦГ	92,5	7,5	1,43	18,3	23,00	38,3	48,16
ЭА	92,5	7,5	0,29	6,02	11,64	23,0	48,76

В табл. 2.11 и 2.12 приведены экспериментальные данные по коэффициентам распределения фенолов в гидрофобно-гидрофильных ЭС.

При изучении ЖЖЭ фенолов кетонами различной структурой (с радикалами нормального, разветвленного и циклического строения) получено, что алифатические кетоны с разветвленными радикалами проявляют более высокую экстракционную способность, чем кетоны линейного строения. Это, вероятно, связано с пространственной конфигурацией изомерных кетонов, их большей совместимостью с водой, а значит, с увеличением содержания воды в органической фазе. По нашим наблюдениям, экстракция фенолов кетонами с

симметричными алкильными радикалами менее эффективна, чем ассиметричными.

Таблица 2.11. Коэффициенты распределения фенолов в системах водный раствор – бинарная смесь кетон – вода

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМ К	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦ А
I	88	70	75	30	50	60	77	75	51	34
II	45	35	40	15	24	26	16	40	30	16
III	52	44	48	18	27	30	20	53	45	18
IV	58	50	53	23	30	35	22	56	48	24
V	94	75	80	45	65	72	80	96	82	45
VI	98	85	90	65	72	82	90	110	85	56
VII	110	92	94	75	78	90	95	115	94	60
VIII	135	122	125	100	115	120	115	130	115	80
IX	155	140	145	125	130	135	125	150	135	90
X	170	145	150	135	145	155	135	160	145	110
XI	190	160	175	155	175	180	165	180	165	145
XII	230	180	200	175	190	210	186	220	180	160
XIII	260	240	245	200	230	225	230	250	210	180
XIV	300	260	270	220	250	245	260	270	230	200
XV	340	290	310	260	280	270	320	330	300	240
XVI	380	330	350	320	310	320	360	370	330	280

Этот эффект наблюдается при ЖЖЭ, например, метилпропилкетон и дипропилкетон. Достаточно высокие коэффициенты распределения получены в системах с циклогексаном. Это, вероятно, связано со структурой данного кетона. Циклический алкильный радикал не экранирует карбонильный кислород, участвующий в образовании сольватов фенол – кетон. Циклогексанон и метилциклогексанон практически не

подвергаются таутомерным превращениям в енолы, которые способны к внутримолекулярным водородным связям [21, 49].

Максимальное количество воды содержит равновесная органическая фаза на основе ацетилацетона и ацетоуксусного эфира. Ацетилацетон и ацетоуксусный эфир содержат в составе молекул 2 функциональные группы ацетилацетон – две кетонные группы, а ацетоуксусный эфир – кетонную и сложную эфирную.

Большее количество функциональных центров в молекуле экстрагента, способных к межмолекулярным взаимодействиям с гидроксильной группой фенольной группы должно было бы повышать экстракционную эффективность этих растворителей. Однако в системах с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром коэффициенты распределения фенолов немного ниже, чем в системах с метилэтилкетонам. По всей вероятности, это связано с тем, что енольные формы ацетилацетона и ацетоуксусного эфира характеризуются наличием внутримолекулярных водородных связей, для разрушения которых требуется дополнительные энергетические затраты [49].

Кетоформа превращается в енольную в результате перехода протона  $\text{CH}_2$ -группы к атому кислорода  $\text{C}=\text{O}$  групп. При этом енольная форма стабилизируется внутримолекулярной водородной связью (рис. 2.15, 2.16).

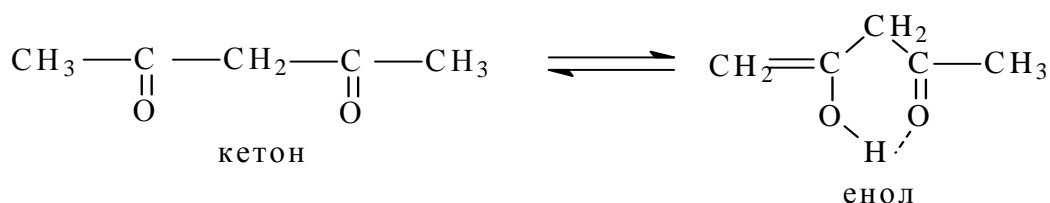


Рис. 2.15. Схема IV. Кето-енольное равновесие в растворе ацетилацетона

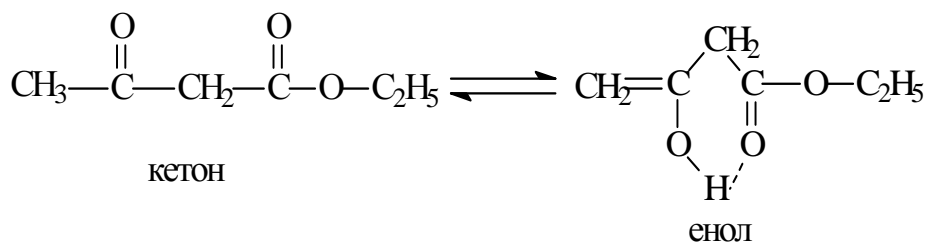


Рис. 2.16. Схема V. Кето-енольное равновесие в растворе ацетоуксусного эфира

Так как кетонная форма и циклическая енольная форма различаются по полярности, поэтому кето-енольное равновесие зависит от природы растворителя. В неполярных растворителях равновесие смещается в сторону кетона, а в полярных – в сторону енола.

По данным [49], в водных растворах ацетилацетона и ацетоуксусного эфира равновесие смещено в сторону образования енольной формы для ацетилацетона на 76,4 %, а для ацетоуксусного эфира на 7 %.

Чтобы увеличить эффективность взаимодействия -ОН группы фенола с протоноакцепторными и протонодонорными экстрагентами, обладающими при этом гидрофобными фрагментами, можно заменить кетоны сложными эфирами или спиртами, например бутиловыми.

Рассмотрим ЖЖЭ экстракцию фенолов в частично растворимых в воде бутиловых спиртах и сложных эфирах (алкилацетаты) (табл.2.12).

Во всех изученных ЭС вода – частично растворимый в воде спирт (1-бутанол, 2-бутанол, изобутанол) или сложный эфир (МА, ЭА, БА, АУЭ) наблюдается увеличение коэффициентов распределения фенолов с увеличением параметра гидрофобности  $\log P$  фенола, что

подтверждает общий механизм экстракции фенолов кетонами, спиртами и сложными эфирами.

Таблица 2.12 Коэффициенты распределения фенолов D в системах водный раствор – бинарная смесь спирт (или сложный эфир) – вода

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	27	29	32	49	42	36	39
II	18	20	21	37	32	30	26
III	20	23	26	39	35	31	29
IV	25	28	29	43	38	32	32
V	30	34	38	52	49	42	42
VI	32	36	42	53	51	44	45
VII	35	38	46	62	56	48	50
VIII	40	44	48	68	64	52	55
IX	45	52	57	73	69	65	60
X	50	58	67	90	85	73	65
XI	56	65	70	110	95	80	70
XII	67	74	80	115	100	87	75
XIII	75	80	85	125	110	95	83
XIV	90	110	120	140	130	120	95
XV	110	125	135	165	150	130	110
XVI	125	145	160	180	170	150	125

Однако следует отметить, что коэффициенты распределения фенолов в системах с кетонами значительно выше, чем в системах со спиртами и сложными эфирами. Вероятно, это связано с тем, что спирты и сложные эфиры образуют с фенолами менее прочные сольваты [19], чем сольваты с кетонами.

Для увеличения эффективности ЖЖЭ фенолов, частично растворимых в воде экстрагентов, как и в случае с гидрофобными ЭС, целесообразно применять высаливатели – хорошо растворимые в воде

неорганические соли. На концентрационных диаграммах вода – высаливатель – гидрофобно-гидрофильный растворитель (рис. 2.17) двухфазная область «жидкость-жидкость» примыкает к стороне равностороннего треугольника вода – растворитель, бинадальная кривая соединяет точки растворимости высаливателя в воде и воды в органическом растворителе.

Частично растворимые в воде органические растворители при расслоении системы образуют органическую фазу, практически не содержащую высаливателя, поэтому на диаграммах имеется только одна ветвь бинадали.

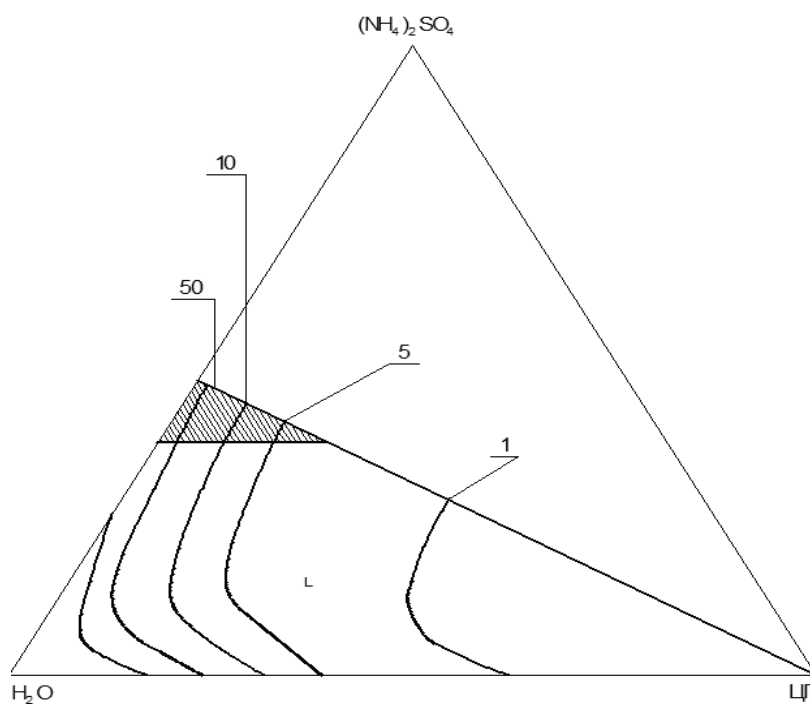


Рис. 2.17. Тройные концентрационные диаграммы вода –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – циклогексанон

Линия равновесия двух жидких фаз и кристаллов высаливателя проходит через точки растворимости высаливателя и органического



растворителя в воде. Изолинии равновесных объёмов фаз на диаграммах параллельны бинодальной кривой. Выявлено, что максимальное значение кратности концентрирования достигается в системах с высоким содержанием высаливателя в водной фазе, при этом органическая фаза минимально обогащена водой и её объём приближается к введённому объёму растворителя. Например, объём ацетилацетона, вводимого в водно-солевой раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  равняется объёму равновесной органической фазы. Площадь двухфазной системы определяется максимальной растворимостью в воде высаливателя (например  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). В табл. 14-27 Приложения приведены коэффициенты распределения фенолов  $D$  гидрофобно-гидрофильными растворителями в присутствии 6 высаливателей  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др. Относительная погрешность определения коэффициентов  $D \leq 10\%$ ;  $n=5$ ,  $P=0,95$ . Как отмечалось ранее, наибольшей высаливающей способностью для экстракционных систем зарекомендовали  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

### **2.3.1. Гидрофобно-гидрофильные бинарные экстракционные системы**

Смешанные растворители типа разбавитель – растворитель или смесь двух растворителей характеризуются большей экстракционной способностью. Рассмотрим следующие гидрофобно-гидрофильные бинарные смеси: гексан – ИПС, метилацетат – метилэтилкетон, этилацетат – бутиловый спирт, этилацетат – ацетон, этилацетат – ИПС. Применяемые сложные эфиры, спирты и кетоны частично или полностью растворяются в воде, поэтому ЖЖЭ фенолов изучали в присутствии различных высаливателей. Наиболее часто в качестве ПФ в нормально-фазовой ВЭЖХ применяют бинарные системы

гексан – ИПС, в которых содержание «активного» растворителя составляет  $\varphi_2=0,01\div0,10$  [50]. Определена экстракционная способность таких бинарных систем при извлечении фенола из насыщенных водно-солевых растворов (табл. 2.13).

Таблица 2.13. Состав и суммарная полярность  $P_{\text{сум}}^o$  бинарных систем и коэффициенты  $D$  фенола в ЭС гексан – ИПС – насыщенный водно-солевой раствор

ПФ		$D$		
$\varphi_2$	$P_{\text{сум}}^o$	NaCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,01	0,0158	16,3±0,15	16,32±1,50	160±13
0,02	0,022	20,5±0,20	17,88±1,65	170±16
0,04	0,027	26,2±0,30	20,30±1,95	200±20
0,05	0,0295	33,3±0,25	22,79±2,05	240±21
0,08	0,0396	42,9±0,45	25,09±2,67	300±24
0,10	0,047	51,5±0,37	28,46±2,35	360±32
0,34	0,117	72,4±0,81	34,44±2,96	500±46

Получено, что (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> является для данной системы более эффективным, а состав экстрагента может быть максимально приближен по составу ПФ, применяемой для ВЭЖХ фенольных антиоксидантов в нормально-фазовом режиме. Высаливающая способность неорганических солей, как было отмечено ранее, определяется не только природой катиона и аниона, но и величиной среднего молярного объёма. Карбонат калия характеризуется максимальной растворимостью в воде, однако при растворении повышается pH раствора (pH~10), которая способствует ионизации фенола в водном растворе, тем самым нарушается механизм сольватации фенолов.

Таблица 2.14. Коэффициенты распределения  $D_{I2}$  фенолов в системе бинарный растворитель (гексан – ИПС) в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\varphi_2$	фенол	<i>n</i> -крезол	<i>n</i> -этилфенол	<i>n</i> -пропил-фенол	<i>n</i> -бутил-фенол
1,0	590±45	710±65	740±56	780±35	810±65
0,9	620±47	740±68	770±58	810±67	850±68
0,8	640±48	780±62	820±63	860±74	900±75
0,7	680±45	800±68	840±68	880±65	950±77
0,6	700±51	820±71	890±72	940±74	990±80
0,5	730±52	850±74	930±75	990±78	1200±95
0,4	680±43	730±65	790±65	810±65	890±64
0,3	500±35	580±43	630±55	690±56	710±53
0,2	310±25	350±28	370±25	410±35	450±34
0,1	100±10	150±12	180±10	200±15	210±14
0	1,2±0,1	10±0,5	20±2	70±6	95±7

Рассмотрим, как изменяется экстрагирующая способность гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей при различных составах бинарных смесей. В табл.2.14 и табл. 28-31 (приложение) приведены составы и физико-химические свойства гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей и коэффициенты  $D_{I2}$  некоторых фенолов в них.

Получено, что наиболее эффективной бинарной смесью является бинарная смесь гексан – ИПС, состав которой 1:1. При этом наблюдается закономерное увеличение коэффициентов распределения фенолов с увеличением параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов (рис. 2.18).

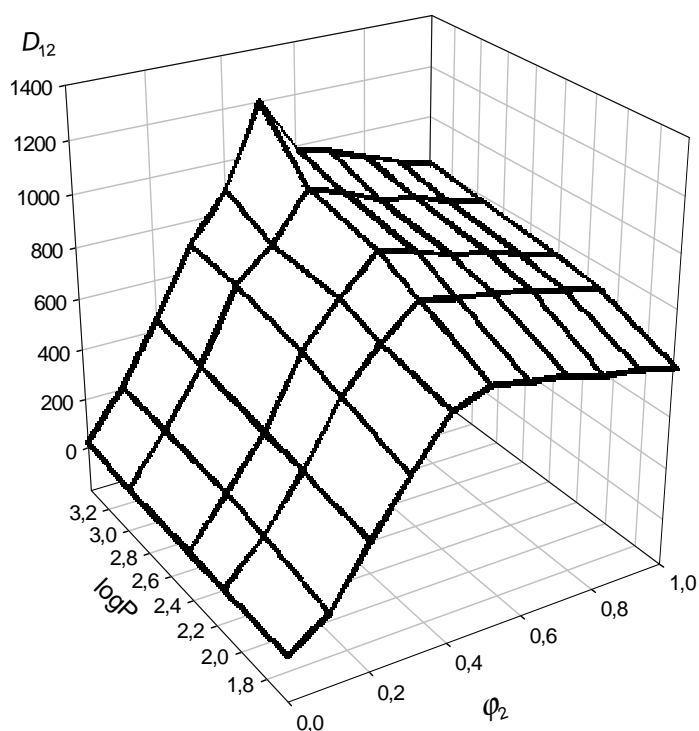


Рис. 2.18 Зависимость коэффициентов распределения фенолов  $D_{I2}$  от  $\varphi_2$  для бинарной смеси: ГК – ИПС – водно-солевой раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и параметра  $\log P$  фенолов

Повышение коэффициентов  $D$  фенолов наблюдается и в других бинарных системах (рис. 2.19-2.22).

Следует отметить, что синергетический эффект в гидрофобно-гидрофильных бинарных системах наблюдается в диапазоне  $\varphi_2 = 0,2 \div 0,8$  в зависимости от природы растворителей, составляющих данную бинарную смесь. Зависимости  $D=f(\varphi_2)$  носят сложный характер и описаны с помощью уравнения (2.6), а полученные эмпирические коэффициенты  $A_2$  и  $B_2$  приведены в табл. 2.15.

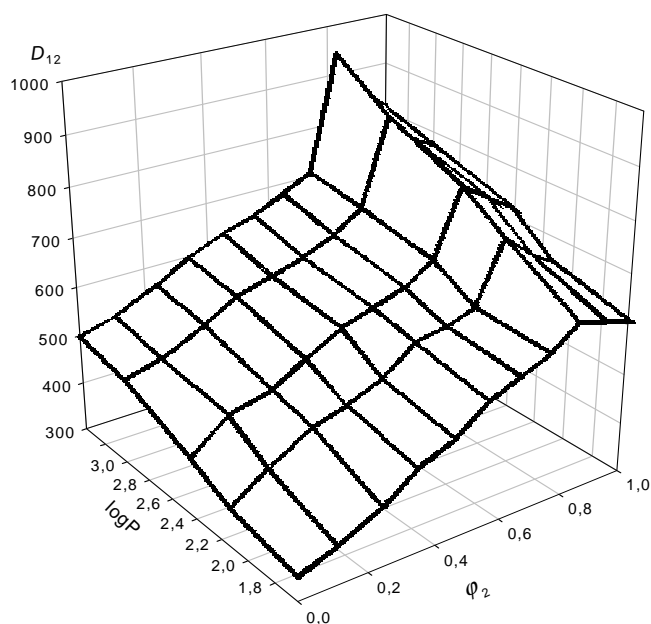


Рис. 2.19. Зависимость коэффициента распределения фенолов  $D_{12}$  от  $\varphi_2$  для бинарной смеси: МА – МЭК – водно-солевой раствор NaCl и параметра  $\log P$  фенолов

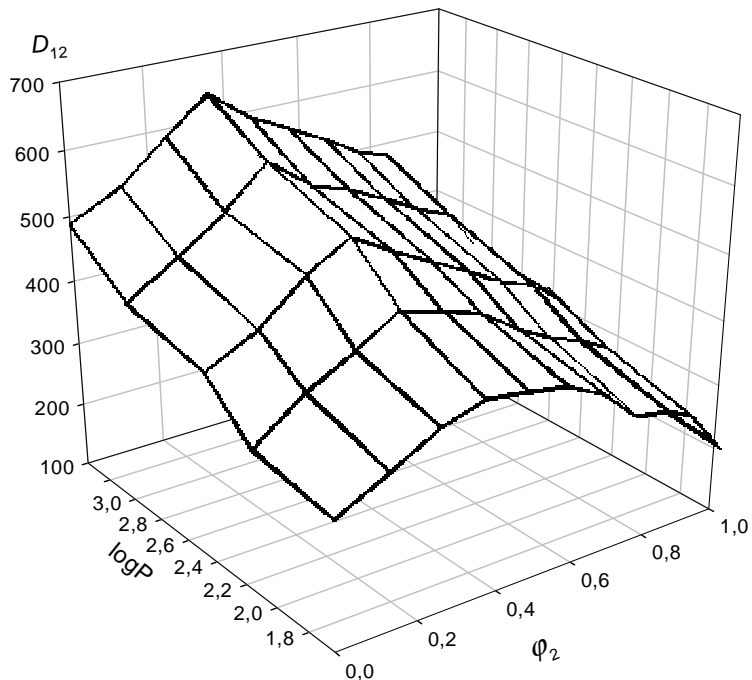


Рис. 2.20. Зависимость коэффициента распределения фенолов  $D_{12}$  от  $\varphi_2$  для бинарной смеси: ЭА – БС – водно-солевой раствор NaCl и параметра  $\log P$  фенолов

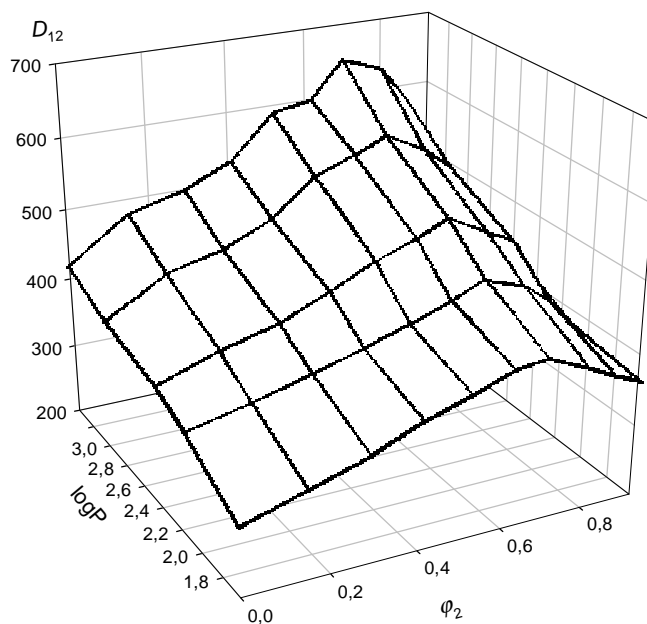


Рис. 2.21. Зависимость коэффициента  $D_{12}$  распределения фенолов от  $\phi_2$  для бинарной смеси: ЭА – АЦ – водно-солевой раствор NaCl и параметра  $\log P$  фенолов

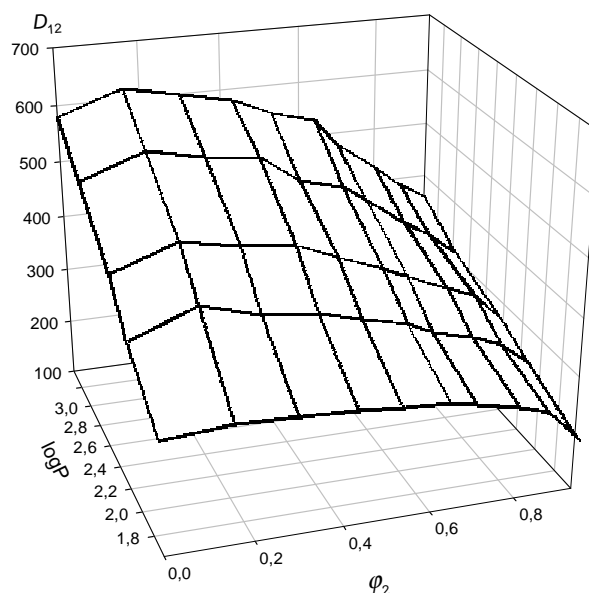


Рис. 2.22. Зависимость коэффициента распределения фенолов  $D_{12}$  от  $\phi_2$  для бинарных смесей: ЭА – ИПС – водно-солевой раствор NaCl и параметра  $\log P$  фенолов

Таким образом, наблюдаемые синергетические эффекты в гидрофобно-гидрофильных системах, как и в гидрофобных бинарных системах, адекватно описываются уравнением (2.6). Можно заключить, что абсолютное увеличение коэффициентов  $D$  фенолов определяется гидрофобностью (структурой) фенола, а максимум эффекта – составом смешанного растворителя.

Таблица 2.15. Коэффициенты  $A_2$  и  $B_2$  уравнения (2.6) для различных бинарных систем в присутствии высаливателей

Бинарная система	Фенол	$A_2$	$B_2$	$R$
гексан – ИПС – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Фенол	$-2,16 \pm 0,09$	$3,26 \pm 0,18$	0,991
	<i>n</i> -крезол	$-2,48 \pm 0,13$	$3,97 \pm 0,21$	0,981
	<i>n</i> -этилфенол	$-2,55 \pm 0,16$	$3,25 \pm 0,22$	0,986
	<i>n</i> -пропилфенол	$-2,32 \pm 0,10$	$4,05 \pm 0,19$	0,997
	<i>n</i> -бутилфенол	$-2,73 \pm 0,15$	$3,49 \pm 0,15$	0,996
ЭА – МЭК – NaCl	Фенол	$-2,91 \pm 0,11$	$3,98 \pm 0,17$	0,981
	<i>n</i> -крезол	$-2,82 \pm 0,13$	$3,85 \pm 0,21$	0,995
	<i>n</i> -этилфенол	$-2,86 \pm 0,12$	$3,74 \pm 0,20$	0,987
	<i>n</i> -пропилфенол	$-2,65 \pm 0,10$	$3,67 \pm 0,17$	0,984
	<i>n</i> -бутилфенол	$-2,75 \pm 0,15$	$3,37 \pm 0,19$	0,972
ЭА – БС – NaCl	Фенол	$-2,81 \pm 0,10$	$3,91 \pm 0,25$	0,945
	<i>n</i> -крезол	$-2,58 \pm 0,16$	$3,79 \pm 0,28$	0,976
	<i>n</i> -этилфенол	$-2,17 \pm 0,16$	$3,86 \pm 0,21$	0,965
	<i>n</i> -пропилфенол	$-2,99 \pm 0,15$	$3,90 \pm 0,25$	0,982
	<i>n</i> -бутилфенол	$-2,93 \pm 0,10$	$3,31 \pm 0,23$	0,991

## 2.4. Гидрофильные экстракционные системы

В качестве гидрофильных экстракционных систем предложено применять растворимые в воде растворители – спирты, кетоны, эфиры, ацетонитрил, которые в присутствии высаливателей образуют изолированную органическую, а точнее насыщенную водой органическую фазу.

Применяемые гидрофильные бинарные смеси обладают достаточно высокой донорной силой [19], проницаемостью и другими физическими свойствами [17,18], влияющими на подвижность фенолов и на их способность к межмолекулярным взаимодействиям. Эти взаимодействия являются более сложными по сравнению с процессами, протекающими в гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных растворителях, поэтому приходится учитывать влияние всех компонентов смеси друг на друга и оценивать вклад каждого из активных компонентов смеси в процесс сольватации извлекаемого вещества.

При изучении сольватации извлекаемых фенолов из водно-солевых растворов гидрофильными бинарными смесями следует принимать во внимание ступенчатый характер сольватации.

Можно предположить, что количественное содержание воды в органической фазе по-разному влияет на процессы сольватации фенолов органическими растворителями. При содержании органического растворителя в фазе экстрагента до 60 об. % структура воды не нарушается и молекулы фенолов заполняют пустоты каркаса из ассоциированных молекул воды или связывают концевые молекулы линейных цепей [51], а увеличение содержания органического растворителя в органической фазе приводит к разрушению первоначальных структур воды в гидрофильных бинарных системах.

На рис. 2.23 приведена построенная экспериментально тройная концентрационная диаграмма вода – высаливатель – гидрофильный растворитель, по которой можно определять концентрации компонентов в двухфазных гетерогенных жидких системах.



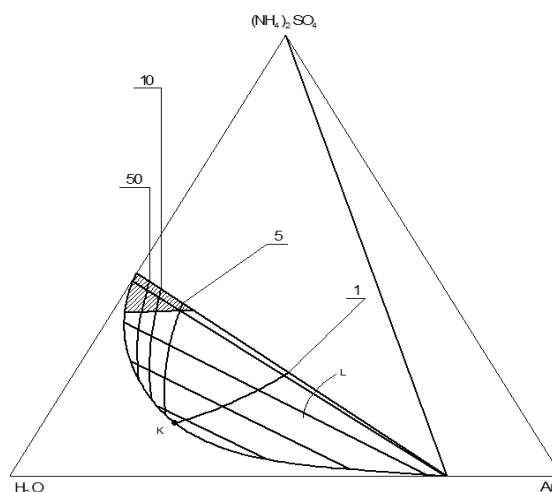


Рис. 2.23. Тройная концентрационная диаграмма вода –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – ацетон

Найдено, что площадь двухфазной области на диаграммах вода – высаливатель – гидрофильный растворитель зависит от природы электролита. В присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  площадь двухфазной области больше, чем при применении  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , т.к. эффективность высаливателя определяется величиной среднего молярного объёма высаливателя.

На тройных диаграммах вода – высаливатель – гидрофильный растворитель наблюдаются две ветви бинодали, разделённые критической точкой (к), в которой состав сопряженных растворов одинаков.

Изолинии соотношений равновесных объёмов фаз на диаграммах с гидрофильными экстрагентами ориентированы в сторону критической точки. По трём экспериментально проведённым коннодам и точке их пересечения можно установить состав в любой фигуративной точке системы.

Состав сопряженных растворов зависит от сродства к воде растворителя и высаливателя (рис. 2.24). Так, в системах с N-метилпирролидоном органическая фаза содержит до 75 масс. % воды (в присутствии  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ). В присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  отмечено более низкое содержание воды в органической фазе N-метилпирролидона и в равновесном водном растворе при одинаковых соотношениях объёмов фаз.

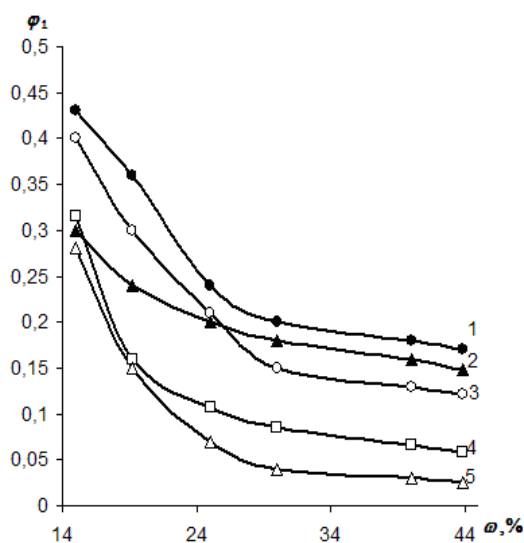


Рис. 2.24. Зависимость содержания  $\varphi_1$  объёмной доли воды от  $\omega, \%$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в водно-солевом растворе: 1 – АЦ, 2 – ДО, 3 – ИПС, 4 – АН, 5 – пропанол

Аналогичные закономерности наблюдаются в системах с пропиловыми спиртами, диацетоновым спиртом, ацетоном, ацетонитрилом, диоксаном и 4-бутиролактоном.

Таким образом, концентрация воды в обеих фазах нелинейно зависит от содержания растворителя в равновесных фазах. В водной фазе при увеличении содержания воды концентрация органического растворителя возрастает. Эта зависимость регулируется снижением содержания высаливателя в системе. В органической фазе с увеличением концентрации неводного растворителя  $\varphi_1$  уменьшается. Изменяя концентрацию высаливателя в водной фазе можно регулировать состав бинарной гидрофильной ЭС.

Проанализируем, как влияет состав органических фаз и зависящие от этого состава физико-химические свойства ЭС на величины коэффициентов  $D$  фенолов. В табл. 2.16 приведены коэффициенты  $D$  в серии гидрофильных бинарных систем.

Таблица 2.16. Состав и коэффициенты  $D$  в системе гидрофильная бинарная фаза в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $\text{Li}_2\text{SO}_4^*$

$\varphi_2$	Фенолы				
	фенол	<i>n</i> -крезол	<i>n</i> -этил-фенол	<i>n</i> -пропил-фенол	<i>n</i> -бутилфенол
вода – ацетон					
0,83	950±65	1200±75	1270±82	1350±83	1550±94
0,82	980±68	1300±80	1400±85	1600±86	1800±95
0,80	1000±85	1450±85	1600±88	1900±87	2000±110
0,76	1010±90	1500±88	1650±92	1950±90	2010±120
0,64 <sup>*</sup>	720±52	780±55	810±58	865±64	910±73
0,63 <sup>*</sup>	750±55	800±58	830±61	900±65	950±75
0,60 <sup>*</sup>	800±58	830±63	870±62	940±68	970±78
0,56 <sup>*</sup>	810±61	840±67	880±65	950±72	980±83
вода – 4-бутиролактон					
0,78	1350±95	1500±98	1580±110	1630±120	1720±130
0,75	1380±100	1630±110	1690±115	1750±125	1780±135
0,73	1410±110	1680±120	1730±125	1780±130	1800±140
0,62	1430±115	1750±125	1790±135	1820±145	1850±145
0,44 <sup>*</sup>	890±55	932±87	980±80	1076±85	1200±100
0,42 <sup>*</sup>	940±65	960±93	1100±95	1250±97	1350±110
0,40 <sup>*</sup>	950±66	970±95	1150±110	1300±100	1400±115
вода – N-метилпирролидон					
0,56	1510±95	1670±125	1710±127	1780±140	1840±155
0,55	1600±110	1720±130	1750±135	1830±145	1890±160
0,50	1620±115	1740±140	1780±140	1850±150	1900±165
0,41	1640±120	1760±145	1800±145	1870±155	1920±170
0,37 <sup>*</sup>	920±85	980±86	1090±95	1236±100	1357±110

Продолжение табл. 2.16					
0,32°	930±90	1000±95	1200±100	1310±110	1380±115
0,30°	980±85	1100±90	1250±95	1380±100	1420±110

вода – пропанол

0,98	570±45	680±52	690±55	725±58	756±62
0,97	590±47	700±55	720±58	750±61	790±66
0,94	620±49	730±58	750±60	790±64	820±69
0,83	640±51	750±62	770±62	820±65	850±71
0,82	670±56	770±65	790±64	850±66	880±73
0,81	690±58	780±68	820±66	890±68	900±75
0,80	720±60	820±70	850±68	920±72	940±77

вода – ИПС

0,90	590±35	710±65	740±68	780±70	810±71
0,87	630±40	750±66	770±72	820±72	850±73
0,84	650±42	770±68	790±75	840±75	870±77
0,76	690±45	820±72	850±76	880±77	890±79
0,72	720±48	850±73	880±78	920±78	940±83
0,70	760±52	880±75	920±83	950±83	990±85
0,68	790±55	930±77	960±85	990±85	1100±95

вода – трет.бутанол

0,90	590±45	680±55	720±60	765±65	790±67
0,86	600±50	740±58	770±64	820±68	860±69
0,78	690±55	780±62	840±68	890±72	900±72
0,72	730±58	830±65	890±70	930±75	980±75

вода – диоксан

0,96	515±35	567±42	597±45	632±46	678±48
0,87	550±38	580±45	630±46	660±47	730±50
0,78	580±41	620±46	670±48	710±49	750±52
0,75	630±43	680±48	720±50	760±50	790±54
0,64	640±45	690±50	730±51	770±52	810±56

вода – ацетонитрил

0,941	890±62	980±65	1220±100	1380±130	1490±135
-------	--------	--------	----------	----------	----------

Продолжение табл. 2.16

0,936	950±65	1200±70	1350±110	1420±135	1530±140
0,915	1100±78	1350±72	1460±115	1580±140	1670±145
0,870	1300±85	1450±75	1560±120	1670±145	1780±150
0,840	1340±90	1530±77	1620±125	1710±150	1800±155
0,685	1370±95	1600±82	1650±125	1740±155	1820±160

На рис. 2.25-2.28 приведены примеры трёхмерных диаграмм, в которых отражены зависимости коэффициентов  $D$  от объёмной доли гидрофильного растворителя ( $\varphi_2$ ) и параметра гидрофобности Ганча - Лео  $\log P$  фенолов.

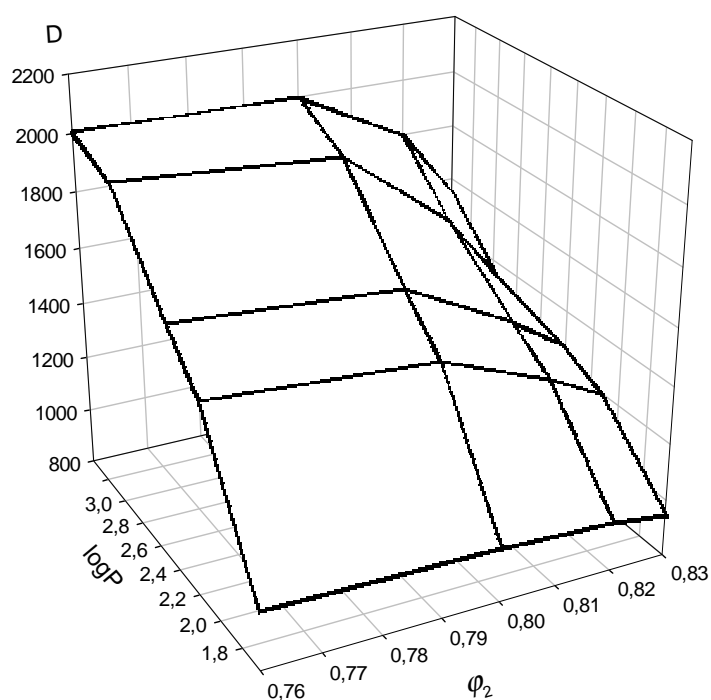


Рис. 2.25. Зависимость коэффициента  $D$  фенолов от  $\varphi_2$  растворителя для бинарных смесей: вода – АЦ и параметра гидрофобности Ганча - Лео  $\log P$  фенолов

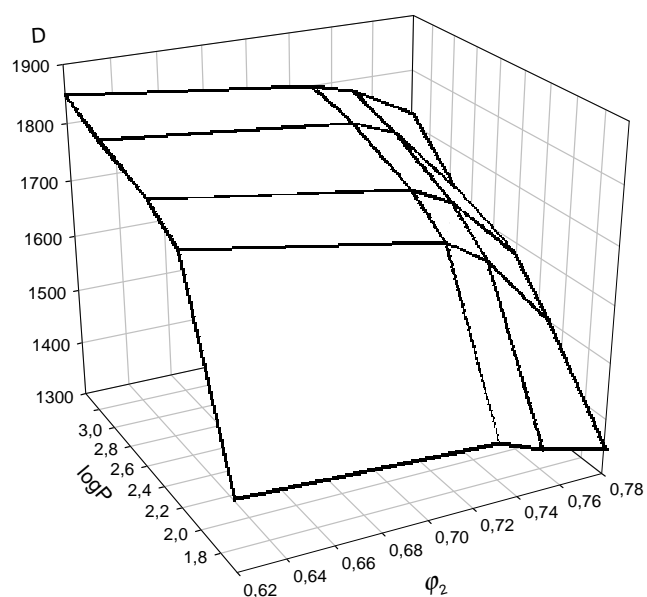


Рис. 2.26. Зависимость коэффициента  $D$  фенолов от  $\phi_2$  растворителя для бинарных смесей: вода – БЛ и параметра гидрофобности Ганча - Лео  $\log P$  фенолов

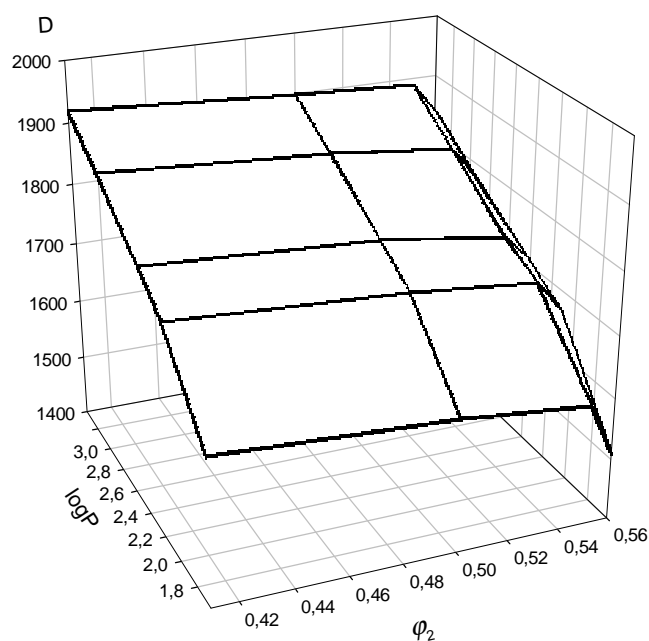


Рис. 2.27. Зависимость коэффициента  $D$  фенолов от  $\phi_2$  растворителя для бинарных смесей: вода – МП и параметра гидрофобности Ганча - Лео  $\log P$  фенолов

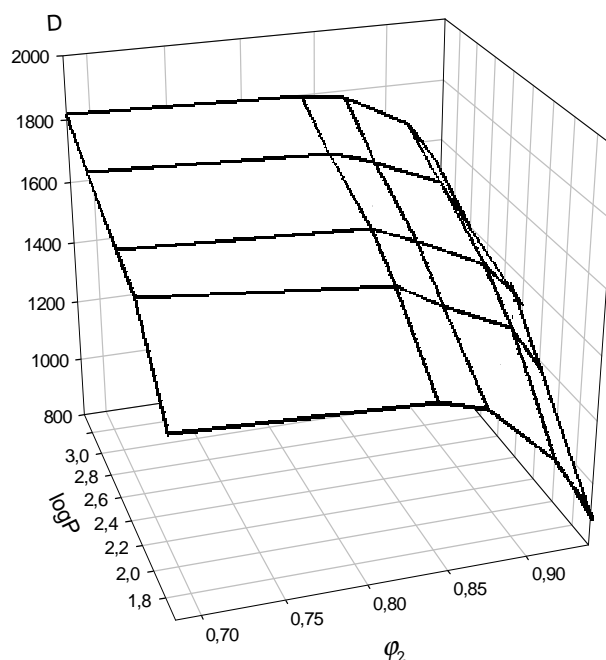


Рис. 2.28. Зависимость коэффициента  $D$  фенолов от  $\phi_2$  растворителя для бинарных смесей: вода – АН и параметра гидрофобности Ганча - Лео  $\log P$  фенолов

Зависимости  $D = f(\phi_2)$  для гидрофильных бинарных смесей вода – гидрофильный растворитель представляют вид кривых насыщения. Добавка даже небольшого количества воды в бинарной системе резко повышают величины коэффициентов  $D$  фенола. Например, коэффициент  $D$  фенола в системе вода –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  – ацетон при увеличении содержания воды от 15 до 45 об. % коэффициенты распределения фенолов увеличиваются в 2-5 раз. Аналогичные зависимости наблюдаются при ЖЖЭ фенолов другими гидрофильными бинарными системами.

Увеличение гидрофобности алкилфенолов способствует их миграции из водно-солевых в водно-органическую фазу, самый низкий коэффициент  $D$  имеет незамещённый фенол.

Остановимся подробнее на системе вода – ацетонитрил, как наиболее важной для ОФ ВЭЖХ. Разделение на 2 фазы в ЭС ацетонитрил - водно-солевой раствор происходит в том случае, если концентрация высаливателя в водно-солевом растворе находится в интервале от 16 до 43 мас. %. При более низких концентрациях  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в водном растворе органическая фаза не образуется (рис. 2.24).

В табл. 2.16. и 2.17 приведены коэффициенты  $D$  и степени извлечения  $R$  некоторых фенолов. Величины коэффициентов  $D$  в наиболее насыщенных водой ЭС возрастают в 1,8-2,5 раза по сравнению с безводным экстрагентом, особенно сильно возрастает величина  $D$  для пирокатехина. Очевидно, что этот эффект вызван увеличением растворимости двухатомных фенолов в более полярном смешанном растворителе.

Таблица 2.17 Коэффициенты  $D$  и степень извлечения  $R, \%$  фенолов в системе вода – ацетонитрил ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

$\varphi_2$	гидрохинон		Пирокатехин		резорцин	
	$D$	$R, \%$	$D$	$R, \%$	$D$	$R, \%$
0,685	410±25	98	365±18	97	270±15	96
0,840	400±20	97	320±17	97	260±14	96
0,870	370±18	97	275±16	96	250±13	96
0,915	330±16	97	205±15	95	195±12	95
0,936	265±15	96	180±14	95	150±11	94
0,941	230±13	96	165±13	94	110±10	92

Таким образом, при экстракции гидрофильных фенолов наблюдается синергетический эффект от увеличения воды в полярном бинарном экстрагенте.



### Глава 3. Влияние физико-химических свойств на эффективность индивидуальных и бинарных экстракционных систем

В ЖЖЭ, как и в ЖХ, происходит распределение анализата между двумя жидкими фазами, которое определяется комплексом четырёх типов межмолекулярных взаимодействий: дисперсионного, индукционного, донорно-акцепторного (включая образование водородной связи) и диэлектрического (образование сольватов). Суммарный эффект всех типов взаимодействий определяет полярность растворителя, а преимущественное проявление какого-либо из них – селективность.

Для того чтобы выявить факторы, влияющие на величину коэффициента  $D$ , на возникновение синергетических эффектов, изучены изотермы свойств бинарных систем, характеризующих их полярность (суммарная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_{12}$ , обобщенный параметр полярности  $P_{\text{сум}}^o$ ) и поверхностную энергию (суммарное поверхностное и межфазное натяжение –  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{\text{мефаз}}$ , суммарный коэффициент проницаемости  $\psi_{12}$ ).

#### 3.1. Диэлектрическая проницаемость и суммарная полярность

Рассмотрим диэлектрические свойства бинарных растворителей. В работах [52,53,54] отмечено, что изотермы бинарных растворителей адекватно описываются полиномиальным уравнением, в котором 2 эмпирических коэффициента заменены значениями  $\varepsilon_r$  чистых растворителей:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + n \cdot \varepsilon_1 \cdot \varphi_2 + (\varepsilon_2 - n \cdot \varepsilon_1 - \varepsilon_1) \cdot \varphi_2^2, \quad (3.1)$$

где  $\varepsilon_{12}$  – диэлектрическая проницаемость бинарной смеси;  $\varepsilon_1$  – диэлектрическая проницаемость менее полярного растворителя;  $\varepsilon_2$  – диэлектрическая проницаемость более полярного растворителя или воды;  $\varphi_2$  – объёмная доля более полярного растворителя или воды;  $n$  – эмпирический коэффициент, характеризующий бинарную смесь (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Значения коэффициентов  $n$  уравнения (3.1) для изотерм диэлектрической проницаемости бинарных смесей,  $\varphi_2=0-1$  [17]

Бинарная система	$n$	Бинарная система	$n$
ацетон – метанол	0,5	этилацетат – метанол	4,1
CCl <sub>4</sub> – хлороформ	1,0	хлороформ – ацетон	5,0
диоксан – хлороформ	1,0	диэтиловый эфир – метанол	6,0
гексан – этилацетат	1,1	тетрагидрофуран – вода	6,8
ИПС – вода	1,3	гексан – этанол	7,5
ацетонитрил – вода	1,4	бензол – метанол	11,0
метанол – вода	1,8	гексан – нитробензол	11,0
октан-1-ол – метанол	2,0	гексан – бензонитрил	11,0
этанол – вода	2,5	уксусная кислота – вода	19,0
гексан – ИПС	3,0	диоксан – вода	24,0
ацетон – вода	3,3		

Изотермы  $\varepsilon_{12}=f(\varphi_2)$  для бинарных смесей нелинейны, они выражены монотонно вогнутыми или выпуклыми кривыми. Характер кривых зависит от степени взаимодействия растворителей между собой, от способности их к ассоциации и самоассоциации, от соотношения этих конкурирующих процессов.

По данным [17,18], максимальные различия рассчитанных значений  $\varepsilon_{12}$  от экспериментально измеренных составляет 0,5-10 %,

следовательно, целесообразно учитывать неаддитивность  $\varepsilon_r$  от состава бинарных систем.

Для выявления возможных причин возникновения эффектов синергизма в величинах  $D$  и прогноза экстракционной способности бинарных смесей изучали влияние диэлектрической проницаемости на величину  $D$ .

На рис. 3.1 приведена трёхмерная диаграмма зависимости коэффициентов  $D$  фенола от диэлектрической проницаемости полученной бинарной органической фазы. Из этой диаграммы можно заключить, что увеличение  $\varepsilon_r$  бинарной смеси действительно повышает экстракционную способность бинарной системы, т.е. насыщение водой органического растворителя благоприятствует диффузии фенолов из водной (или водно-солевой) фазы в органическую. Прослеживается тенденция – гидрофобные фенолы лучше извлекаются бинарными ЭС, чем низшие двухатомные фенолы.

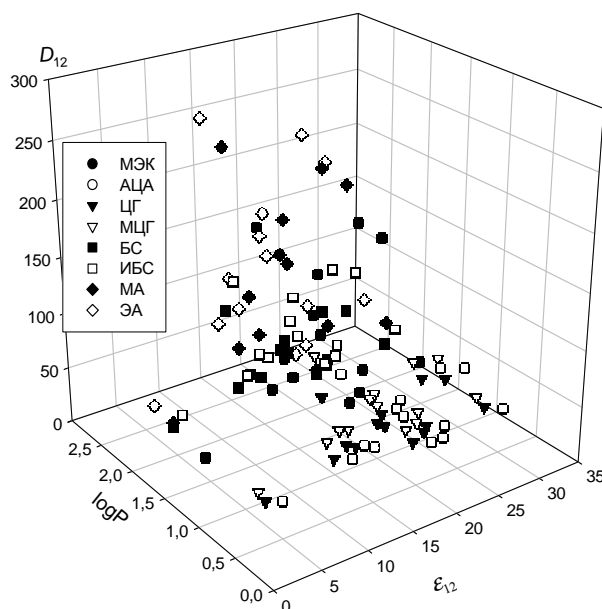


Рис. 3.1. Зависимость коэффициентов  $D_{12}$  фенолов от параметра гидрофобности  $\log P$  фенолов и диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{12}$  бинарной смеси

При этом даже незначительное содержание воды в органической фазе заметно повышает диэлектрическую проницаемость бинарной смеси и, как следствие, величину коэффициента  $D$  фенола.

Экстрагирующая способность бинарного растворителя в первом приближении линейно коррелирует с его суммарной полярностью (рис. 3.2, табл. 3.2), описываемые уравнением типа [55]:

$$\log D_{12} = a + b \log P_{\text{сум}}^0, \quad (3.2)$$

где  $a$ ,  $b$  – эмпирические коэффициенты приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Эмпирические коэффициенты  $a$ ,  $b$  в уравнении (3.2)

Высаливатель	$a$	$B$	$R$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$3,32 \pm 0,33$	$0,63 \pm 0,03$	0,941
NaCl	$2,66 \pm 0,21$	$0,78 \pm 0,02$	0,922
$\text{K}_2\text{CO}_3$	$1,95 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,02$	0,944

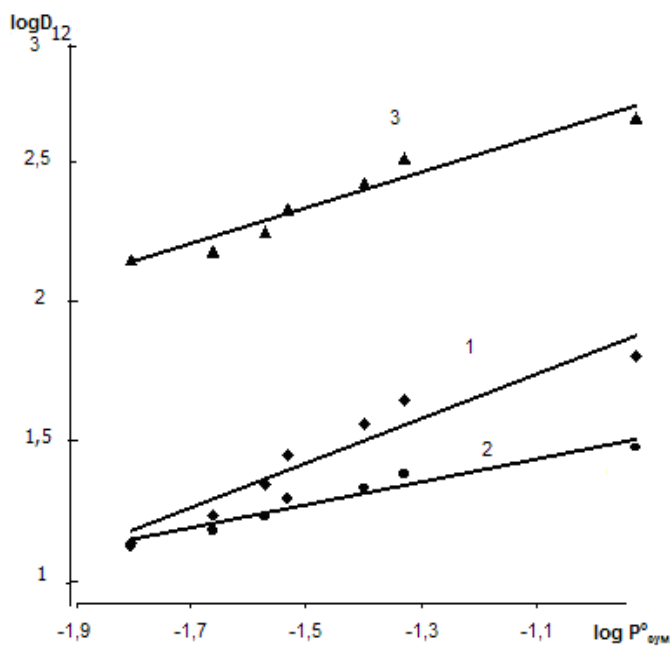


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента  $D_{12}$  фенола от суммарной полярности  $P_{\text{сум}}^0$  бинарной смеси гексан – ИПС в присутствии различных высаливателей: 1 – NaCl; 2 –  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; 3 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Таким образом, экстрагирующая способность бинарного растворителя коррелирует с его элюирующей способностью. Повышение полярности бинарной смеси в 10 раз приводит к увеличению коэффициентов распределения  $D_{12}$  в 5 раз. Корреляционный анализ показал, что обобщенный критерий полярности для бинарной смеси  $P^o_{\text{сум}}$  в диапазоне  $0,01 \div 0,10$ , включающий в себя несколько физико-химических парциальных параметров полярности, даёт более тесные линейные корреляции « $\log D$  – параметр полярности», чем любой другой из парциальных параметров ( $\epsilon_r$ ,  $E_T$ ,  $\delta_T$  и др.) [52-56], взятых в отдельности. Поэтому этот обобщенный параметр можно использовать не только для оценки элюирующей силы, но и для оценки эффектов растворителей в ЖЖЭ, т.е. для выявления, при каких значениях полярности растворителей наблюдаются синергетические эффекты.

### 3.2. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение является мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое. Для подвижных жидкостей поверхностное натяжение характеризует избыток свободной энергии в поверхностном слое по сравнению со свободной энергией в объёме. Величина  $\sigma$  определяется характером межмолекулярных сил, размером и геометрией молекул, их ориентацией в поверхностном слое, т.е. природой растворителя, его поверхностной активностью или поверхностной активностью находящихся в нём других веществ.

Поверхностное натяжение смешанных растворителей также зависит от состава нелинейно, проявляя в большей или меньшей

степени отклонения от аддитивности – от долей до десятков процентов [57]. Данные по влиянию состава бинарных смесей на величину  $\sigma$  в литературе по ЖЖЭ и гибридными методами анализа (например, ВЭЖХ) практически не обсуждались. Вместе с тем, эти данные могут быть использованы не только для ЖХ бинарными ПФ, но и при изучении ЖЖЭ с применением этих бинарных смесей.

Анализ изотерм двойных систем «состав –  $\sigma_{12}$ », приведённых в работе [56], указывает на то, что для многих бинарных смесей органических растворителей легко просматривается неидеальность изотерм, выраженная отклонениями экспериментальных значений  $\sigma_{12}$  от рассчитанных по аддитивной схеме. Зависимости  $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$  имеют вид вогнутой или выпуклой кривой, некоторые изотермы имеют минимум или максимум, для ряда бинарных систем наблюдается S-образный характер кривых. Подобный характер отклонений от аддитивности имеет место в изотермах плотности и показателя преломления бинарных жидкостей [58]. Аналогии вытекают из приближенных зависимостей (3.3 и 3.4) поверхностного натяжения от показателя преломления и от объёмных свойств [59].

$$\sigma = \left( \frac{P}{R_D} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^4, \quad (3.3)$$

где  $P$  – парахор,  $R_D$  – мольная рефракция,  $n$  – показатель преломления.

$$\sigma = \left[ \frac{P(\rho_{жс} - \rho_n)}{M} \right]^4, \quad (3.4)$$

где  $P$  – парахор,  $M$  – молекулярная масса,  $\rho_{жс}$  и  $\rho_n$  – плотности жидкости и пара над жидкостью.

В соответствии с формулой Лорентца - Лоренца [21]  $n$  зависит от числа частиц в единице объёма. В системах со сжатием  $\Delta n$  обычно положительны, а при расширении отрицательны, следовательно, для

одинаковых бинарных систем должны наблюдаться симбатные  $\Delta\pi$  и  $\Delta\sigma$ .

В связи с тем, что плотность линейно связана формулой Лорентца - Лоренца с функцией показателя преломления, при нахождении эмпирических зависимостей  $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$  применены параболические функции, аналогичные описанным в [58, 60] для показателя преломления и плотности.

$$\sigma_{12}=\sigma_1+A\sigma_1\varphi_2+(\sigma_2-A\sigma_1-\sigma_1)\varphi_2^2, \quad (3.5)$$

где  $A$  – эмпирический коэффициент (табл. 3.3); граничные условия: при  $\varphi_2=0$   $\sigma_{12}=\sigma_1$ ; при  $\varphi_2=1$   $\sigma_{12}=\sigma_2$ .

Найдено, что уравнение (3.5) адекватно аппроксимирует изотермы  $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$  для некоторых гидрофобно-гидрофильных систем, коэффициент корреляции  $R=0,996-0,974$ . Однако для гидрофильных систем уравнение (3.5) менее пригодно ( $R=0,982-0,909$ ).

Компьютерный анализ показал, что изотермы поверхностного натяжения бинарных систем, как гидрофобно-гидрофильных, так и гидрофильных  $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$ , предпочтительней описывать модифицированным полиномом 3-й степени:

$$\sigma_{12}=\sigma_1+B\sigma_1\varphi_2+(C\sigma_2-B\sigma_1-\sigma_1)\varphi_2^2+(\sigma_2-C\sigma_2)\varphi_2^3, \quad (3.6)$$

где  $B$  и  $C$  – эмпирические коэффициенты (табл. 3.3).

В уравнении (3.6) учтены те же граничные условия, что и в (3.5), а именно при  $\varphi_2=0$   $\sigma_{12}=\sigma_1$ ; при  $\varphi_2=1$   $\sigma_{12}=\sigma_2$ . Такие условия позволяют уменьшить в 2 раза число эмпирических коэффициентов с неявным физическим смыслом.

Экспериментальные значения  $\sigma_{12}$  получены методом максимального давления в пузырьке воздуха на приборе Ребиндера [255], данные для систем 7-15 в табл. 3.3 заимствовали из литературы [61].

Сопоставление их с данными табл. 3.3 показывает, что для эмпирических коэффициентов  $A$  уравнения (3.5) и  $B$  уравнения (3.6) в системах «вода – органическая фаза» прослеживается тенденция принимать более отрицательные значения при увеличении радиуса гирации (вращения)  $R_G$  и критерия гидрофобности Ганча - Лео  $\log P$ , т.е. на величину  $A$  и  $B$  определённое влияние имеет гидрофобность и поверхностная активность органического растворителя. Эти тенденции не наблюдаются для рассмотренных гидрофобно-гидрофильных бинарных систем.

Таблица 3.3. Поверхностное натяжение индивидуальных растворителей ( $\sigma$ , мН/м) и значения эмпирических коэффициентов  $A$  уравнения (3.5),  $B$  и  $C$  уравнения (3.6) для определения  $\sigma_{12}$  по изотермам поверхностного натяжения для бинарных смесей растворителей

Система	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$A$	$R$	$B$	$C$	$R$
ГК – АЦ	17,99	23,40	-0,181	0,996	-0,018	0,749	0,999
ГК – ДЭЭ	17,99	17,17	-0,134	0,941	-0,213	1,166	0,986
ГК – ИПС	17,99	16,98	-0,456	0,994	-0,529	1,156	0,999
ГК – ХФ	17,99	24,15	0,395	0,974	-0,098	1,735	0,999
ГК – ЭС	17,99	18,85	-0,265	0,991	-0,195	0,868	0,998
ГК – ЭА	17,99	19,56	-0,228	0,981	-0,381	1,281	0,999
циклогексан – 3-пентанол	23,78	22,04	-0,169	0,999	-0,172	1,007	0,999
циклогексан – хлорбензол	24,98	33,26	0,153	0,998	0,242	0,866	0,999
бензол – АЦ	28,30	23,50	-0,165	0,994	-0,106	0,854	0,996
$CCl_4$ – ДО	26,84	33,97	0,376	0,999	0,407	0,953	0,999
$CCl_4$ – ЭА	26,80	23,80	-0,123	0,975	-0,043	0,821	0,983
$CCl_4$ – бензол	26,80	28,30	0,084	0,941	0,022	1,118	0,966
$CCl_4$ – ТЛ	26,70	28,54	0,110	0,999	0,104	1,012	0,999
ЭС – ДМСО	21,80	42,65	0,230	0,996	0,630	0,590	0,999
МС – АЦ	22,10	23,20	0,210	0,837	0,293	0,842	0,893
МС – АН	22,39	27,86	-0,052	0,952	0,364	0,360	0,987
вода – АН	71,76	27,86	-1,714	0,934	-2,906	7,138	0,995
вода – ИПС	71,76	16,98	-2,163	0,909	-3,886	15,56	0,993
вода – МС	71,76	22,12	-1,533	0,982	-2,245	5,625	0,999
вода – ЭЛ	71,76	18,85	-1,935	0,959	-3,021	9,265	0,994



Таблица 3.4. Критерии Ганча - Лео ( $\log P$ ) и радиусы гирации  $R_G$  для некоторых растворителей

Модификатор	$\log P$	$R_G$ , нм	Модификатор	$\log P$	$R_G$ , нм
1,4-диоксан	-0,31	18,7	Ацетон	0,20	17,4
метанол	-0,27	12,1	Этилацетат	0,29	21,3
этанол	0,07	15,7	диэтиловый эфир	0,76	22,4
ацетонитрил	0,17	-	3-пентанол	1,36	20,6
ИПС	0,38	17,6	хлороформ	1,67	14,7

Аддитивную зависимость  $\sigma_{12}$  от объёмной доли  $\varphi_2$  можно выразить уравнением:

$$\sigma_{\text{адд}} = \sigma_2 \cdot \varphi_2 + \sigma_1 (1 - \varphi_2) \quad (3.7)$$

Рассмотрим отклонения  $\sigma_{12}$  от  $\sigma_{\text{адд}}$ , найденные по уравнению:

$$\delta = (1 - \sigma_{12}/\sigma_{\text{адд}}) 100 \quad (3.8)$$

Как видно из табл. 3.3 и рис. 3.2 в водно-спиртовых бинарных смесях наблюдаются максимальные отклонения  $\sigma$  от аддитивных величин в области, близкой к  $\varphi_2=0,40$ . Их положение обусловлено, в конечном итоге, стехиометрией ассоциатов и конкуренцией гомо- и гетеромежмолекулярных взаимодействий двух растворителей.

В гидрофобно-гидрофильных бинарных смесях (рис. 3.3), где на характер изотерм влияет, вероятно, степень диссоциации гомомежмолекулярных ассоциатов более полярного растворителя, не взаимодействующего с разбавителем, максимальные отклонения от аддитивности также наблюдаются в составах, близких к эквихорическим ( $\varphi_2 \approx 0,40 \div 0,60$ ).

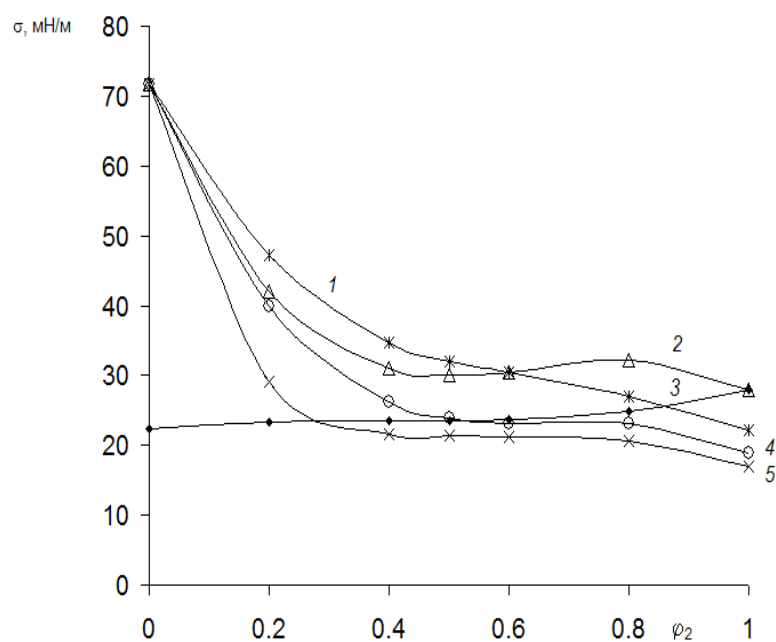


Рис. 3.2. Зависимость  $\sigma_{12}$  от  $\varphi_2$  бинарных гидрофильных системах «вода – органический растворитель»: 1 – АН, 2 – метанол, 3 – этанол, 4 – ИПС

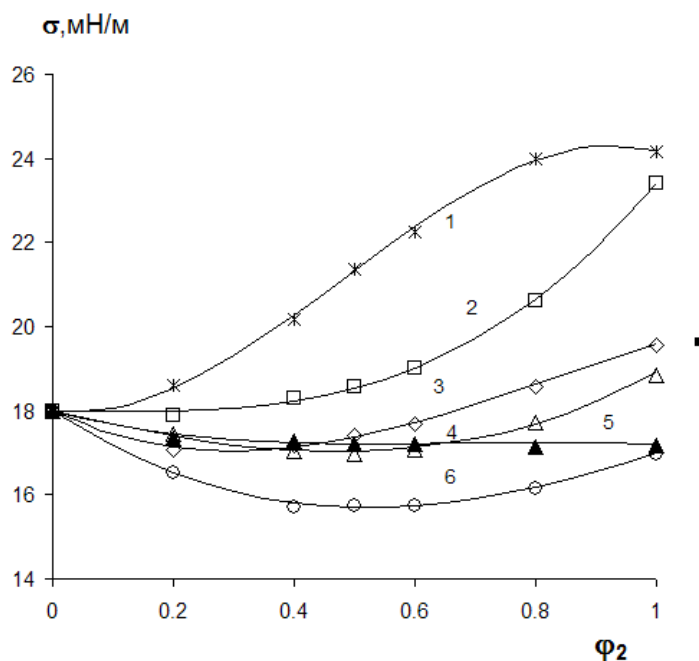


Рис.3.3. Зависимость  $\sigma_{12}$  от  $\varphi_2$  в бинарных гидрофобно-гидрофильных системах «гексан – растворитель»: 1 –  $\text{CHCl}_3$ , 2 – АЦ, 3 – ЭА, 4 – ЭС, 5 – диэтиловый эфир, 6 – ИПС

В системах, содержащих галогеналканы и бензол, могут иметь место S-образные изотермы  $\delta=f(\varphi_2)$ , т.е. наблюдаются два слабо выраженных экстремума – максимум и минимум (табл. 3.5 и рис. 3.4).

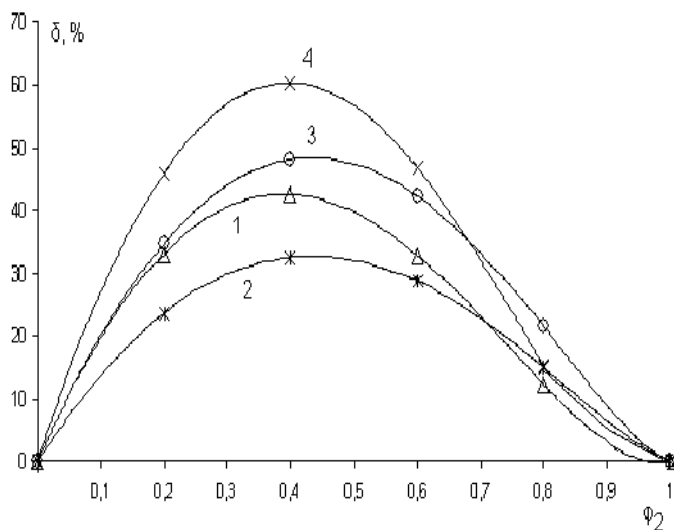


Рис. 3.4. Зависимость величины отклонения  $\delta$  (%) от  $\varphi_2$  гидрофильных системах «вода – растворитель»: 1 – АН, 2 – МС, 3 – ЭС, 4 – ИПС

Таблица 3.5. Максимальные отклонения  $\delta$  для различных бинарных систем при 298 К

Бинарная система	$\delta$ , %	$\varphi_2$
Гексан – ацетон	10,6	0,55
Гексан – диэтиловый эфир	2,6	0,36
Гексан – ИПС	10,3	0,46
Гексан – хлороформ	3,7; -4,5	0,18; 0,77
Гексан – этанол	7,7	0,55
Гексан – этилацетат	8,0	0,38
Бензол - ацетон*	-0,7; 0,6	0,23; 0,81
$\text{CCl}_4$ – 1,4-диоксан (293 К)*	-2,6	0,41
$\text{CCl}_4$ – этилацетат*	-0,6; 1,0	0,19; 0,77
$\text{CCl}_4$ – бензол*	0,2; -1,1	0,12; 0,71
Этанол – ДМСО (293 К)*	12,5	0,55
Метанол – ацетон (293 К)*	-4,2	0,39
Метанол – ацетонитрил	7,9	0,68
Вода – ацетонитрил	42,6	0,39
Вода – ИПС	60,3	0,40
Вода – метанол	32,8	0,43
Вода – этанол	48,5	0,43

\* Расчёты проведены по литературным данным [294].

### 3.3. Коэффициент проницаемости

В типичных бинарных системах для ВЭЖХ, которые могут быть использованы не только как ПФ, но и как ЭС, изучали также коэффициенты проницаемости  $\psi_{12} = \sigma_{12}/\eta_{12}$ , где  $\eta_{12}$  – динамическая вязкость бинарных систем. Поверхностное натяжение и вязкость гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных бинарных растворителей позволяют определить зависимость постоянной потока  $\chi$  от коэффициента проницаемости (3.9), представляющего собой частное  $\sigma/\eta$ .

$$\chi = 2k_0 d_p (\sigma/\eta), \quad (3.9)$$

где  $k_0$  – параметр проницаемости, зависящий от структуры внешних пор,  $d_p$  – диаметр частиц сорбента,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\eta$  – вязкость растворителя, использованного в качестве экстрагента в ЖЖЭ или подвижной фазы ВЭЖХ.

Коэффициент проницаемости характеризует постоянную потока жидкости через капилляр. Он позволяет прогнозировать расстояния, проходимые фронтом конкретного растворителя за определенное время в пористом слое. Если значение  $\chi$  определено экспериментально, а  $\sigma$  и  $\eta$  растворителя известны, в этом случае может быть рассчитано произведение  $k_0 d_p$ .

Для изотерм вязкости бинарных смесей характерны отклонения от аддитивности, особенно сильно выраженные для гидрофильных бинарных смесей. Эти изотермы носят несколько иной характер, чем изотермы поверхностного натяжения, и они с высокой степенью аппроксимации рассчитаны по уравнению [62]:

$$\eta_{12} = \{ \eta_1 + [\eta_2(1+A+B) - \eta_1]\varphi_2 / (1+A\varphi_2+B\varphi_2^2) \}, \quad (3.10)$$

где  $\eta_{12}$  – вязкость бинарной смеси,  $\eta_1$  – вязкость гидрофильного растворителя,  $\eta_2$  – вязкость воды,  $A$ ,  $B$  – эмпирические коэффициенты (табл. 4.31); граничные условия при  $\varphi_2 = 1$   $\eta_{12} = \eta_2$ ; при  $\varphi_2 = 0$   $\eta_{12} = \eta_1$ .

В табл. 3.6 приведены эмпирические коэффициенты для расчёта  $\eta_{12}$  при произвольном составе для ряда бинарных систем, используемых, в первую очередь, в ВЭЖХ.

Таблица 3.6 Вязкость индивидуальных растворителей ( $\eta$ , мПа·с) и значения эмпирических коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения (3.10) для определения  $\eta_{12}$  по изотермам вязкости для бинарных смесей растворителей

Бинарная система	$\eta_1$	$\eta_2$	$A$	$B$
гексан – ацетон	0,299	0,304	19,50±1,5	0,10±0,01
гексан – ИПС	0,299	2,058	-1,70±0,15	0,80±0,05
гексан – хлороформ	0,299	0,540	1,10±0,10	-0,50±0,05
гексан – этанол	0,299	1,078	-1,20±0,10	0,50±0,05
вода – ацетонитрил	0,894	0,340	-1,20±0,10	1,60±0,15
вода – ИПС	0,894	2,058	-1,80±0,15	2,00±0,20
вода – метанол	0,894	0,546	-2,10±0,20	1,70±0,15
вода – этанол	0,894	1,078	-2,40±0,20	2,30±0,20

Коэффициент проницаемости  $\psi_{12}$  для рассматриваемых бинарных систем аналогичен зависимостям  $\sigma_{12}=f(\varphi_2)$  и хорошо аппроксимируется полиномом 3-й степени:

$$\psi_{12} = \psi_1 + A\psi_1\varphi_2 + (B\psi_2 - A\psi_1 - \psi_1)\varphi_2^2 + (\psi_2 - B\psi_2)\varphi_2^3, \quad (3.11)$$

где  $A$  и  $B$  – эмпирические коэффициенты (табл. 3.7).

Очевидно, что для изотерм, полученных на основе экспериментальных данных по поверхностному натяжению и вязкости бинарных смесей, совершенно непригодны аддитивные формулы расчёта  $\psi_{12} = \psi_2\varphi_2 + \psi_1(1-\varphi_2)$ . Этот вывод, в первую очередь, касается гидрофильных бинарных систем, применяемых в обращённо-фазовой жидкостной хроматографии. В гидрофобно-гидрофильных

системах  $\psi_{12}$  максимально, как правило, для систем с низким содержанием модификатора (рис. 3.5).

Таблица 3.7. Коэффициенты проницаемости индивидуальных растворителей ( $\psi$ , м/с) и значения эмпирических коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения (3.11) для изотерм коэффициента проницаемости для бинарных смесей растворителей

Бинарная система	$\psi_1$	$\psi_2$	$A$	$B$
гексан – ацетон	60,17	76,97	-0,95	1,04
гексан – ИПС	60,17	8,25	-1,45	-0,88
гексан – хлороформ	60,17	44,72	-1,18	1,83
гексан – этанол	60,17	17,49	-1,44	1,55
вода – ацетонитрил	80,27	81,94	-3,09	2,58
вода – ИПС	80,27	8,25	-4,89	39,45
вода – метанол	80,63	40,51	-3,19	3,23
вода – этанол	80,63	17,49	-4,41	15,37

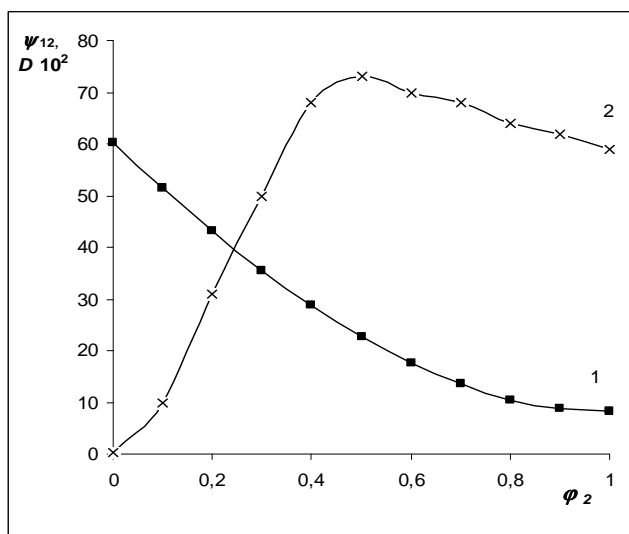


Рис. 3.7. Изотерма зависимости коэффициента проницаемости  $\psi_{12}$  бинарной смеси ГК – ИПС (1) и коэффициента  $D$  фенола (2) от объёмной доли  $\phi_2$  ИПС

На рис. 3.5 и 3.6 представлены рассчитанные изотермы  $\psi_{12}=f(\phi_2)$  для гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных смесей растворителей. Как видно из рис. 3.6, величины  $\psi_{12}$  в гидрофильных смесях существенно падают в интервале  $\phi_2=0\div 0,40$ , затем могут

возрастать. Если для смеси вода – ацетонитрил при  $\varphi_2 > 0,40$  проницаемость снова возрастает, проходя через минимум, то для водно-спиртовых смесей с высоким содержанием спирта проницаемость остается в 3-9 раз ниже, чем для чистой воды.

В табл. 3.8 и 3.9 приведены составы и физико-химические свойства некоторые гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных бинарных фаз, зарекомендовавших себя как эффективные экстрагенты в ЖЖЭ и подвижные фазы в ВЭЖХ при анализе фенолов. Физико-химические свойства полученных бинарных смесей рассчитаны по уравнениям, приведённым ранее и в [18]. Сопоставление данных табл. 3.8 и 3.9 позволяют сделать следующие заключения: для проявления синергетических эффектов характерны оптимальные данные полярности  $\varepsilon_r = 30 \div 40$ ,  $P^o_{\text{сум}} = 5 \div 6$ , поверхностное натяжение  $\sigma_{12} = 20 \div 30$ . Сопоставление коэффициентов  $D_{I2}$  фенола и коэффициента проницаемости  $\psi_{12}$  показывает, что в гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных бинарных ЭС наблюдаются тенденции увеличения коэффициентов  $D_{I2}$  с уменьшением коэффициента проницаемости равновесной органической фазы  $\psi_{12}$  (рис. 3.7, 3.8). В обоих случаях наблюдается эффект насыщения для коэффициентов  $D_{I2}$ .

Таблица 3.8. Состав и физико-химические свойства гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей

$\varphi_2$	$\rho_{12}$	$\varepsilon_{12}$	$\eta_{12}$	$\sigma_{12}$	$\psi_{12}$	$P^o_{\text{сум}}$
Гексан – хлороформ						
0,2	0,8153	2,29	0,3423	18,52	49,38	0,9
0,45	1,0191	2,92	0,3956	20,78	43,60	1,91
0,55	1,0603	3,06	0,4067	21,31	43,20	2,1
0,5	1,1016	3,20	0,4180	21,83	42,98	2,3

Продолжение табл. 3.8.						
0,65	1,1847	3,51	0,4418	22,82	42,98	2,7
0,8	1,3104	3,99	0,4805	23,92	43,67	3,3
Гексан – ИПС						
0,1	0,6687	2,5601	0,3519	17,15	51,65	0,49
0,2	0,6822	3,4724	0,4052	16,51	43,64	0,86
0,3	0,6955	4,6169	0,4823	16,07	36,20	1,24
0,4	0,7086	5,9936	0,5841	15,79	29,43	1,62
0,5	0,7213	7,6025	0,7211	15,68	23,44	2,00
0,6	0,7338	9,4436	0,9070	15,72	18,61	2,38
0,7	0,7460	11,5169	1,2338	15,88	14,13	2,76
0,8	0,7579	13,8224	1,4669	16,16	10,99	3,14
0,9	0,7695	16,3601	1,8231	16,52	9,01	3,52

Таблица 3.9. Состав и физико-химические свойства гидрофильных бинарных смесей

$m_1$	$m_2$	$\varphi_2$	$\rho_{12}$	$\varepsilon_{12}$	$\eta_{12}$	$\sigma_{12}$	$\psi_{12}$	$P_{\text{сум}}^0$
Вода – ацетонитрил								
0,07	0,93	0,94	0,8024	39,74	0,420	30,28	74,62	6,06
0,08	0,92	0,93	0,8052	40,36	0,434	30,61	73,40	6,11
0,11	0,89	0,92	0,8080	40,97	0,447	30,83	72,19	6,15
0,16	0,84	0,87	0,8218	43,98	0,517	31,77	66,21	6,38
0,18	0,82	0,84	0,8300	45,72	0,560	32,06	62,72	6,51
0,34	0,66	0,68	0,8709	54,38	0,778	31,39	46,23	7,21
Вода – ИПС								
0,12	0,88	0,90	0,8077	21,04	2,045	16,70	8,17	4,53
0,17	0,83	0,87	0,8169	22,01	2,033	17,06	8,39	4,72
0,20	0,80	0,84	0,8226	23,04	2,019	20,29	10,05	4,91
0,30	0,70	0,76	0,8458	26,11	1,973	18,92	9,59	5,41
0,34	0,66	0,72	0,8544	27,82	1,945	18,90	9,71	5,66
0,37	0,63	0,70	0,8609	28,72	1,930	18,79	9,73	5,79
0,48	0,52	0,59	0,8850	34,18	1,832	17,75	9,69	6,48
0,49	0,51	0,58	0,8869	34,72	1,823	17,65	9,68	6,55
0,60	0,40	0,47	0,9107	41,15	1,698	17,38	10,23	7,24



Таким образом, нами установлено, что концентрация воды и органического растворителя в сопряженных растворах существенно влияет на экстракционные характеристики фенолов, не только коэффициенты распределения, но и степень их извлечения зависят от содержания воды в органической фазе.

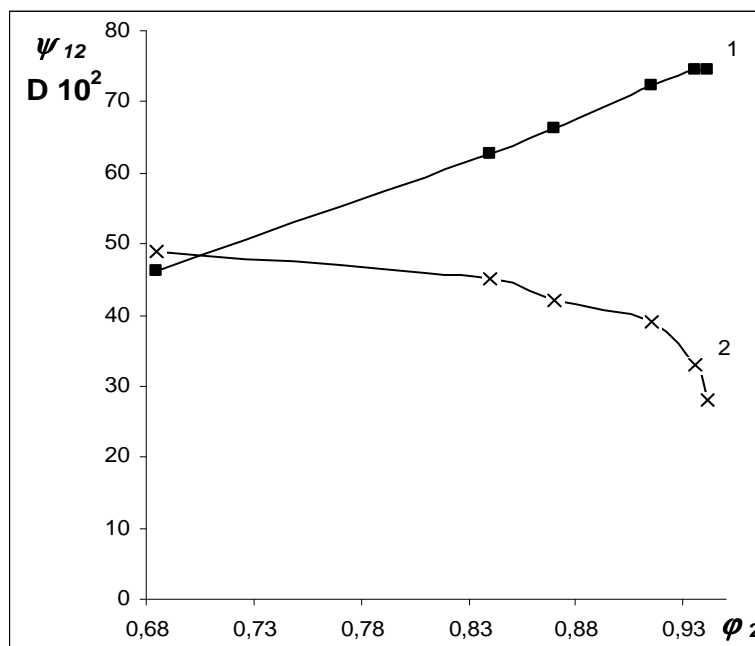


Рис.3.8. Изотерма зависимости коэффициента проницаемости  $\psi_{12}$  бинарной смеси вода – АН (1) и коэффициента  $D$  фенола (2) от объёмной доли  $\phi_2$  АН

### 3.4. Межфазное натяжение

Данные по межфазному натяжению представляют большой интерес для возможной трактовки механизмов распределения фенолов. Теоретически и экспериментально обоснованные экстракционные бинарные составы, близкие к составам ПФ в хроматографических методах, перспективны для осуществления пробоподготовки в хроматографическом анализе фенолов,

содержащихся в водных или органических средах, а также в твёрдых полимерных материалах.

В качестве модельной ЭС выбрали систему гексан – хлороформ – водно-солевой раствор. Смесь гексана с ХФ является одной из применяемых в качестве ПФ на силикагеле нормально-фазовой и ТСХ и ВЭЖХ алкил- и хлорфенолов [61]. Рассмотрим влияние природы алкилфенолов на характер изотерм межфазного натяжения и коэффициенты распределения в изученных экстракционных системах.

В случае поверхностного натяжения на границе жидкость – жидкость, наличие над слоем первой жидкости слоя другой, не смешивающейся с ней жидкости, приводит к понижению межфазного поверхностного натяжения, поскольку молекулы второй жидкости притягивают к себе молекулы первой и таким образом уменьшают действие некомпенсированных сил на поверхности первой жидкости. Понижение межфазного поверхностного натяжения, очевидно, тем значительнее, чем меньше различие в полярностях обеих жидкостей [63].

Жидкости, близкие по полярности, смешиваются друг с другом во всех отношениях, и поэтому поверхностное натяжение между ними равно нулю. Если жидкости не смешиваются или ограниченно растворимы друг в друге, то межфазное натяжение, как правило, равно разности между двумя поверхностными натяжениями не смешивающихся жидкостей.

Экспериментальные значения поверхностного натяжения  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$ , где  $\sigma_A$  – поверхностное натяжение смесей гексан – хлороформ, а  $\sigma_B$  – поверхностное натяжение водно-солевого раствора, определяли методом Ребиндера [64].

На рис. 3.9 приведены результаты измерений поверхностного и межфазного натяжения для системы, в которой отсутствует добавка фенола, а на рис. 3.10-3.14 даны измерения для систем с добавлением некоторых алкилфенолов.

Из экспериментальных данных видно, что при отсутствии в системе фенольных добавок для межфазного натяжения характерен вогнутый вид изотерм  $\sigma_{AB} = f(\varphi_2)$ , добавление в систему того или иного фенола приводит к изменению характера изотерм, в частности, меняется знак отклонения от аддитивной зависимости, изотермы приобретают вид выпуклых кривых.

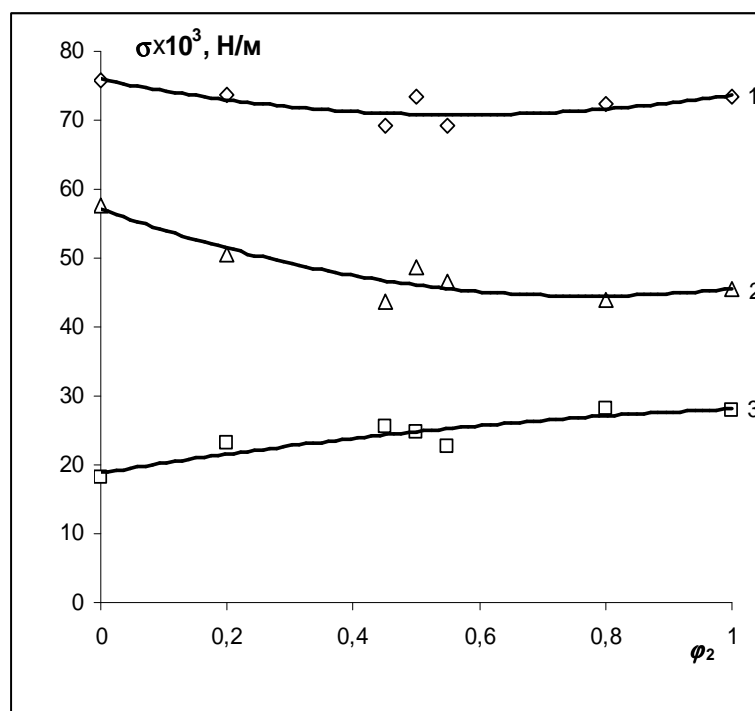


Рис. 3.9. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения для ЭС ГК – ХФ – водно-солевой раствор: 1 –  $\sigma_B$ , 2 –  $\sigma_{AB}$ , 3 –  $\sigma_A$ ,  $\varphi_2$  – объёмная доля ХФ в смеси ГК – ХФ

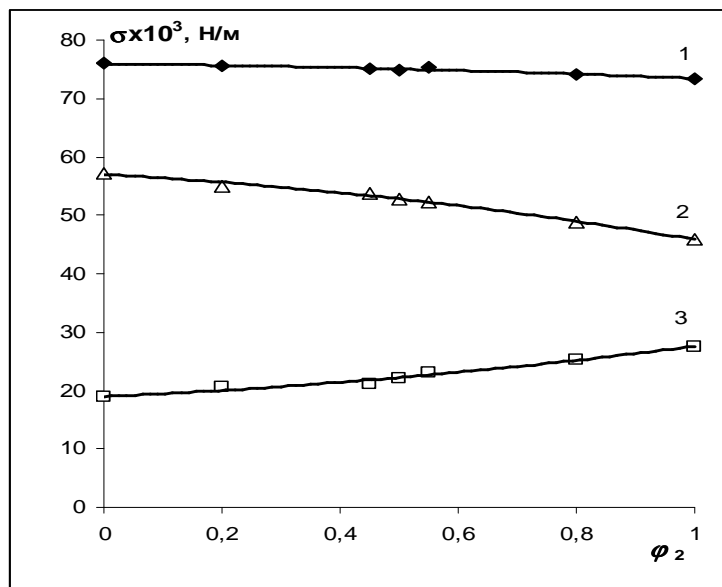


Рис. 3.10 Изотермы поверхностного и межфазного натяжения для ЭС ГК – ХФ – водно-солевой раствор: 1 –  $\sigma_B$ , 2 –  $\sigma_{AB}$ , 3 –  $\sigma_A$ ,  $\varphi_2$  – объёмная доля хлороформа в системе ГК – ХФ; в присутствии фенола

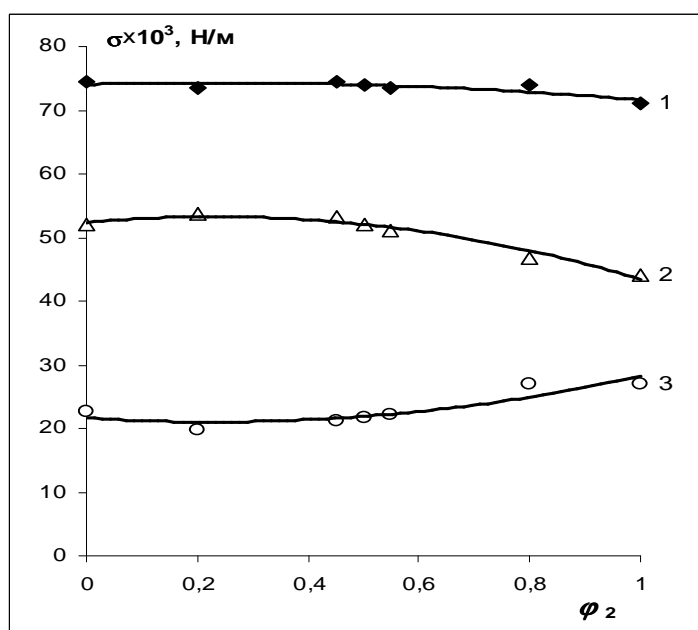


Рис. 3.11. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения для ЭС ГК – ХФ – водно-солевой раствор: 1 –  $\sigma_B$ , 2 –  $\sigma_{AB}$ , 3 –  $\sigma_A$ ,  $\varphi_2$  – объёмная доля хлороформа в системе ГК – ХФ; в присутствии о-крезола

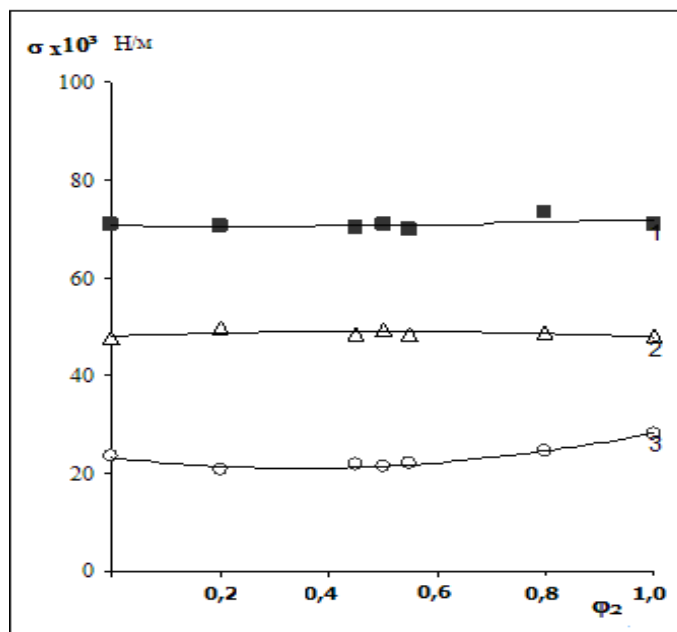


Рис. 3.12. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения для двухфазной системы ГК – ХФ – водно-солевой раствор: 1 –  $\sigma_B$ , 2 –  $\sigma_{AB}$ , 3 –  $\sigma_A$ ,  $\phi_2$  – объёмная доля хлороформа в системе ГК – ХФ; в присутствии *m*-крезола

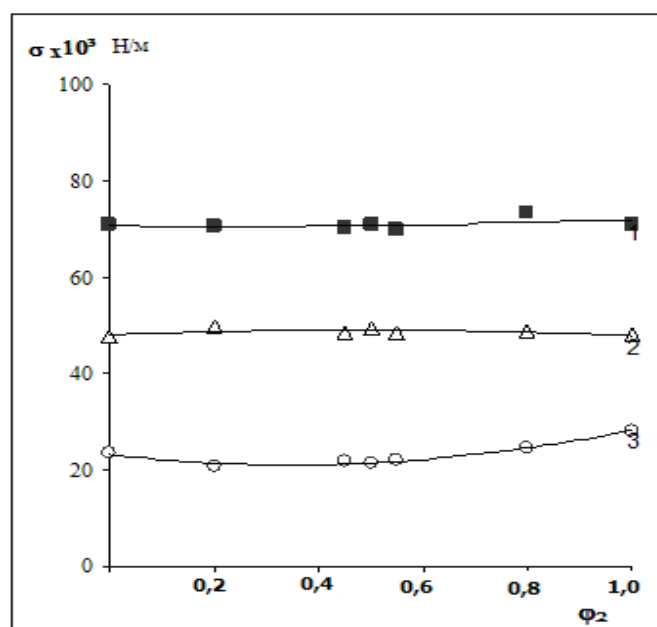


Рис. 3.13. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения для двухфазной системы ГК – ХФ – водно-солевой раствор: 1 –  $\sigma_B$ , 2 –  $\sigma_{AB}$ , 3 –  $\sigma_A$ ,  $\phi_2$  – объёмная доля хлороформа в системе ГК – ХФ; в присутствии *n*-крезола

Зависимость  $\sigma_{AB}=f(\varphi_2)$  для неполярных смесей неэлектролитов аппроксимируется линейной зависимостью (рис.3.15) , а для полярных смесей неэлектролитов изотермы приобретают выраженный нелинейный характер (рис.3.16).

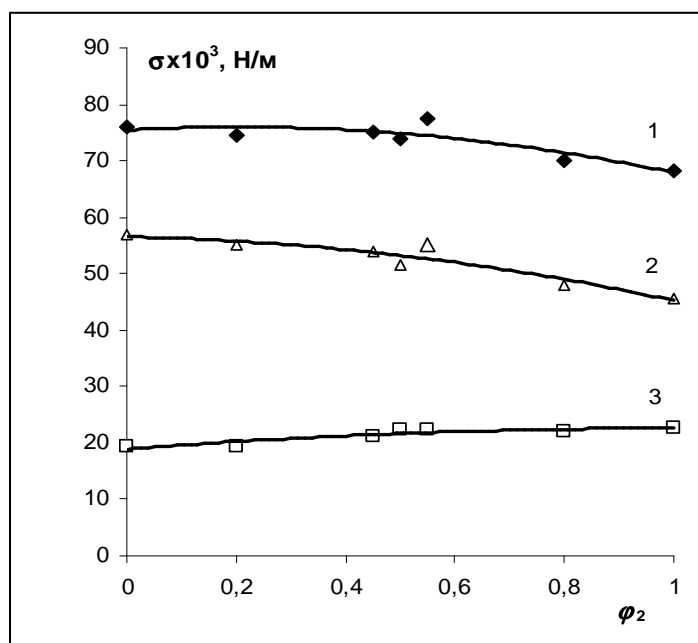


Рис. 3.14. Изотермы поверхностного и межфазного натяжения для двухфазной системы ГК – ХФ – водно-солевой раствор: 1 –  $\sigma_B$ , 2 –  $\sigma_{AB}$ , 3 –  $\sigma_A$ ,  $\varphi_2$  – объёмная доля хлороформа в системе ГК – ХФ; в присутствии ионола

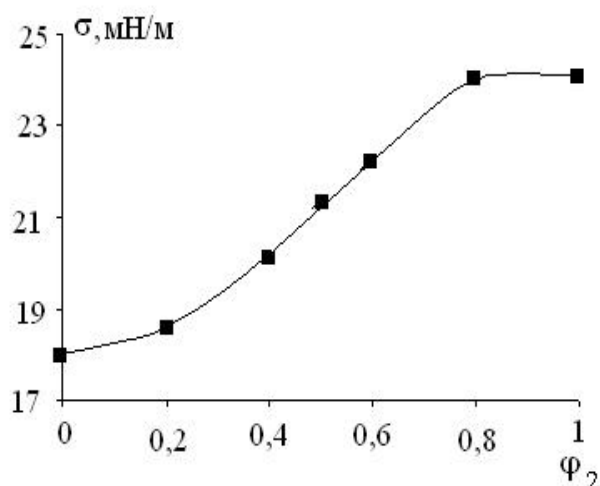


Рис.3.15 Зависимость  $\sigma_{12}$  от  $\varphi_2$  в бинарной системе: «гексан – хлороформ» при 298 К

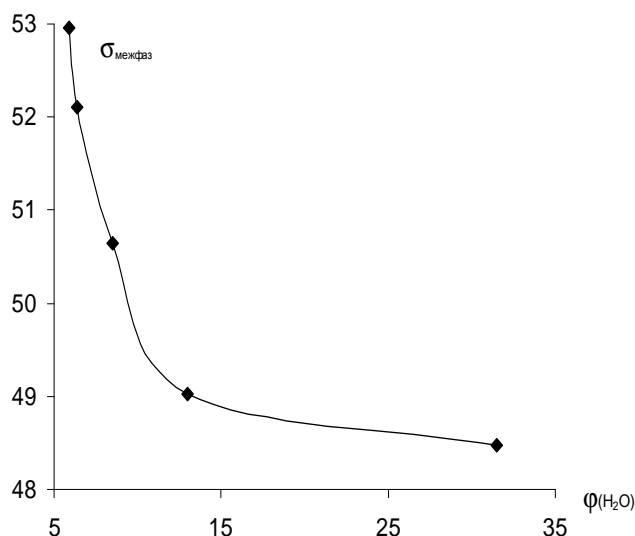


Рис. 3.16. Зависимость  $\sigma_{12}$  от  $\phi\text{H}_2\text{O}$  воды на границе водно-солевой раствор – обводненный ацетонитрил

Для количественного описания найденных изотерм использовали модифицированные биномиальные зависимости типа:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + A\sigma_1\phi_2 + (\sigma_2 - A\sigma_1 - \sigma_1)\phi_2^2, \quad (3.12)$$

где  $\sigma_{12}$  – межфазное натяжение на границе раздела «водно-солевой раствор – бинарная смесь»  $\sigma_{AB}$  для бинарной смеси;  $\sigma_1$  – межфазное натяжение на границе раздела «водно-солевой раствор – разбавитель»;  $\sigma_2$  – межфазное натяжение на границе «водно-солевой раствор – «активный» растворитель»;  $A$  – эмпирический коэффициент (табл. 3.10).

Можно предположить применимость этого уравнения и для разности поверхностных натяжений  $\sigma_{AB} = \sigma_B - \sigma_A$ . Действительно, как следует из данных в табл. 3.10, уравнение (3.12) описывает экспериментальные кривые с хорошим коэффициентом корреляции  $R=0,93-0,99$ .

Согласно правилу Ребиндера [63] на поверхности раздела фаз водно-солевой раствор – гексан-хлороформ дифильная молекула *m*-крезола ориентируется так, чтобы компенсировался скачок

полярности и межфазное натяжение существенно снижается. На рис. 3.17 представлена схема ориентации молекулы *м*-крезола на межфазной границе водно-солевой раствор – гексан-хлороформ.

Таблица 3.10. Межфазные натяжения на границах раздела фаз ( $\sigma_{AB}$ , мН/м) и значения эмпирического коэффициента  $A$  в уравнении (3.12) для определения  $\sigma_{12}$  по изотермам межфазного натяжения в системах гексан – хлороформ – алкилфенол – водно-солевой раствор

Аналит	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$A$	$R$
без фенола	57,63	45,57	$-0,595 \pm 0,063$	0,9320
Фенол	57,24	45,88	$-0,112 \pm 0,014$	0,9948
о-крезол	51,97	44,11	$0,159 \pm 0,031$	0,9764
м-крезол	47,66	47,99	$0,099 \pm 0,019$	0,7944
п-крезол	55,51	43,71	$-0,080 \pm 0,025$	0,9836
о-третбутилфенол	63,02	46,10	$-0,152 \pm 0,030$	0,9892
Ионол	56,90	45,50	$-0,126 \pm 0,026$	0,9893

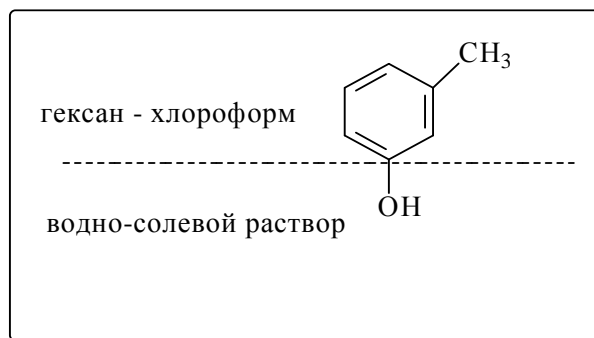


Рис. 3.17. Схема ориентации молекулы *м*-крезола на межфазной границе водно-солевой раствор – гексан-хлороформ

Межмолекулярные взаимодействия изменяются в направлении, перпендикулярном к поверхности раздела фаз и происходят на расстоянии в несколько молекулярных слоев. В результате диффузии поверхностный слой содержит молекулы аналита, концентрация которого изменяется по толщине пограничного слоя. Из уравнений Шишковского [63] и Малова [63] следует, что для распределяемого



вещества характерно предельное значение концентрации в поверхностном слое. На рис. 3.18 представлены зависимости межфазного натяжения от концентрации аналита в экстракционной системе. Из этих зависимостей следует, что с увеличением концентрации аналита межфазное натяжение резко уменьшается во всех изученных экстракционных системах в диапазоне концентраций *m*-крезола 0-0,2 мг/мл, после чего наблюдается эффект насыщения.

Основной характеристикой извлекаемого соединения является его поверхностная активность – крутизна начального участка изотермы  $\sigma_{AB}=f(c)$ . Получено, что максимальная поверхностная активность *m*-крезола наблюдается в экстракционной системе гексан-хлороформ (1:1) – водно-солевой раствор, а предельное насыщение поверхностного слоя *m*-крезолом достигается при концентрациях 0,2 мг/мл на границе органической фазы.

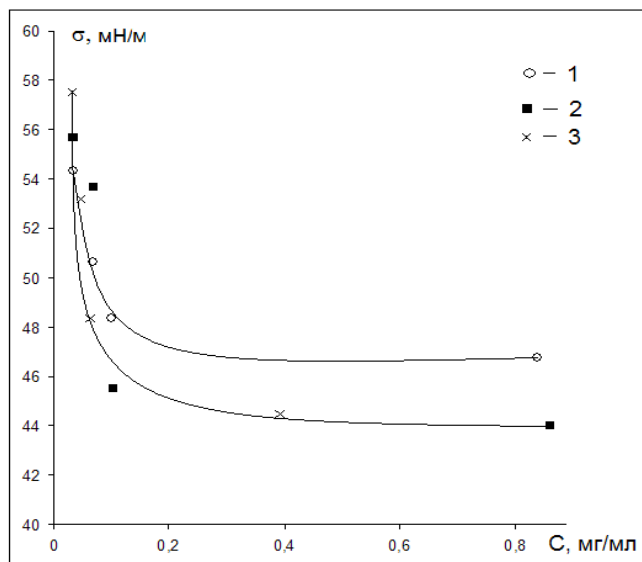


Рис. 3.18. Зависимость межфазного натяжения от концентрации *m*-крезола для систем: 1) гексан – *m*-крезол – водно-солевой раствор; 2) хлороформ – *m*-крезол – водно-солевой раствор; 3) гексан - хлороформ (1:1) – *m*-крезол – водно-солевой раствор

Характер изменения межфазного натяжения в смешанной системе гексан-хлороформ (1:1) показывает, что из поверхностного слоя вытесняется практически полностью гексан, так как межфазное натяжение становится таким же как для системы с чистым хлороформом. Эмпирическое правило Траубе [63] устанавливает, что в гомологическом ряду извлекаемых соединений поверхностная активность любого последующего члена ряда больше, чем у предыдущего. Вид изотерм межфазного натяжения изученных алкилфенолов представлен на рис. 3.10-3.14, максимальной поверхностной активностью характеризуется наиболее гидрофобный алкилфенолов – ионол.

Повышенная поверхностная активность ионола связана с объёмным размером и поверхностной ориентацией молекулы относительно плоскости межфазной границы. Величина предельной концентрации извлекаемого алкилфенола определяется количеством «посадочных площадок молекул» [63], поэтому насыщение поверхностных слоев ионолом достигается при более низких концентрациях.

Рассмотрим отклонения  $\sigma_{12}$  от  $\sigma_{add}$ , найденные по уравнениям (3.7 и 3.8). Как видно из табл. 3.11, максимальные отклонения от аддитивности для  $\sigma_{AB}$  наблюдаются в области  $\varphi_2 = 0,50 \div 0,53$  и составляют величину 2-8%. Ожидалось обнаружение зависимости величины отклонений  $\delta$  от гидрофобности фенолов. К сожалению, между величиной  $\delta$  и  $\log P$  фенолов корреляции не выявлены. Это можно объяснить тем, что в опытах не удалось добиться одинаковой концентрации фенолов в изучаемых системах. В то же время величина  $\delta$  позволяет выявить наличие синергетического эффекта в смешанных растворителях.

Таблица 3.11. Максимальное отклонение  $\delta$  от аддитивности для межфазного натяжения  $\sigma_{AB}$  в системах ГК – ХФ – алкилфенол – водно-солевой раствор

Аналит	$\varphi_2$	$\delta$
без фенола	0,53	10,8
фенол	0,53	-2,4
о-крезол	0,53	-8,4
м-крезол	0,50	-2,3
п-крезол	0,53	-3,7
о-третбутилфенол	0,53	-3,4
ионол	0,53	-2,1

Следует отметить, что в отличие от поверхностного натяжения между органической фазой и воздухом, где при добавлении фенолов наблюдается уменьшение поверхностного натяжения, добавка фенолов в случае ЭС ГК – ХФ – водно-солевой раствор приводит к увеличению  $\sigma_{AB}$ , это явление обладает синергетизмом. Можно предположить, что найденное нелинейное (неаддитивное) изменение  $\sigma_{AB}$  для смешанных систем отчасти обуславливает аналогичное изменение коэффициентов межфазного распределения фенолов, в соответствии с принципом Ле Шателье, согласно которому равновесные процессы смещаются в сторону уменьшения внешнего воздействия, то есть отмечаемое неаддитивное увеличение  $\sigma_{AB}$  в близких к эквиобъемному составу системах сопровождается увеличением в них коэффициентов распределения фенолов  $D$ . Нелинейный характер изменения  $\sigma_{AB}$  в бинарной ЭС в присутствии фенолов с максимумом отклонения от аддитивности, близком к максимуму синергетического эффекта в коэффициентах  $D$  указывает на важность изучения избыточной поверхностной энергии для понимания механизмов возникновения синергизма в экстракционной способности смешанных растворителей.

## **Глава 4. Информационно-поисковая система для оптимизации экстракционно-инструментальных методик определения фенолов**

В главе обсуждена совместимость экстракционных систем, применяемых в жидкостно-жидкостной экстракции с потенциометрическим, кондуктометрическим, вольтамперометрическим, спектрофотометрическим и жидкостнохроматографическим методами определения фенолов. Проанализированы физико-химические свойства (поверхностное и межфазное натяжение, коэффициент проницаемости, диэлектрическая проницаемость, вязкость, плотность, показатель преломления и др.) 250 гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных одинарных и бинарных систем, зарекомендовавших себя как эффективные экстрагенты в жидкостно-жидкостной экстракции применительно для пробоподготовки и определения электрохимическими, спектрофотометрическими и хроматографическими методами.

### **4.1. Оптимизация методик по обобщенным критериям**

Авторами составлена электронная база данных, включающая не только экстракционные и аналитические свойства систем растворителей, но и коэффициенты распределения фенолов между водной (водно-солевой) и органической фазой. Определены критерии оптимальности и правила поиска оптимальных решений, которые положены в основу прототипа информационно-поисковой системы (ИПС), позволяющей оценивать оптимальность той или иной экстракционной системы в решении конкретных аналитических задач.

Критерий оптимальности – признак, на основании которого производится сравнительная оценка возможных решений (альтернатив) и выбор наилучшего. Содержание критерия оптимальности объективно обусловлено многими факторами: экономическими и техническими аспектами, масштабами решений (отрасль производства, отдельное предприятие, цеховая лаборатория или, скажем, конкретная аналитическая задача). Принцип оптимальности заимствован из математического программирования и теории управления. Он активно используется в экономической и инженерной науках. Однако настало время широкого внедрения этого принципа в практику химического анализа. Критерий оптимальности призван помочь обосновать решение. Практическая задача обоснования решения при выборе экстрагента для экстракционно-инструментальных методик определения фенолов заключается в необходимости выбора наилучшего варианта, обеспечивающего достижение вполне определённого, т. е. заданного результата при минимальном расходе ресурсов и максимальном обеспечении ряда граничных условий, предъявляемых к растворителям нормативами по технике безопасности лабораторных работ и правилами эксплуатации измерительного прибора [65-68]. В этом случае возникает необходимость в формировании критерия оптимальности, который облегчит сравнительную оценку альтернатив. В качестве такого критерия можно использовать величину, которая, как и отдельные показатели, измеряется в дискретной шкале. Для дискретной оценки используем не порядковую, а метрическую шкалу, которая, в отличие от порядковой, допускает оценку "расстояния" между двумя соседними порядками (рангами), т. е. позволяет установить количественно, насколько одна альтернатива лучше другой.

Показатель, выраженный в метрической шкале, может представлять собой число, выражающее стоимость экстрагента в условных единицах, его физико-химические и эксплуатационные свойства, характеризующие пожарную и экологическую опасность, выраженные в характерных для них размерностях.

В экономической практике часто сравнивают альтернативы, различающиеся конечными результатами и затратами типа "лучше и дороже", "хуже и дешевле". Причём результаты характеризуются несколькими показателями. Задачи подобного типа называют задачами векторной оптимизации. При этом компонентами вектора являются показатели, характеризующие степень достижения отдельных целей.

Объективная необходимость сравнивать варианты по нескольким несоизмеримым показателям является основной причиной трудностей, которые нужно преодолеть при формировании критерия оптимальности. Нельзя считать лучшим вариант, при котором один показатель невозможно дальше увеличивать, не уменьшая значения хотя бы одного из остальных (так называемый оптимум или максимум по Вильфредо Парето). Коэффициент оптимальности должен быть таким, чтобы в общем случае можно было сравнивать варианты, когда один из показателей (одна из компонент вектора) возрастает, а другой уменьшается. Главным требованием, которому должен отвечать обобщенный критерий, является возможность обеспечить оценку вариантов, исходя из поставленной цели.

Формирование критерия оптимальности – главный вопрос сравнительной оценки альтернатив. При этом основным методологическим принципом является системный подход к оценке возможных решений, сущность которого заключается в том, что

целесообразность тех или иных изменений объекта определяется с учётом его взаимосвязей, исходя из интересов системы, составной частью которой является рассматриваемый объект. В нашем случае система – рабочее место оператора в лаборатории и измерительный прибор. Объект – экстрагент, применяемый на стадии пробоподготовки в экстракционно-инструментальной методике.

Конкретное содержание критерия оптимальности выбирали экспертным путем после рассмотрения общих целей и установления степени соответствия различных сочетаний значений показателей, характеризующих объект, целям, которые стоят перед системой. Применение обобщенного критерия облегчает обоснование выбора экстрагента, а также выявление преимуществ и недостатков альтернативных вариантов. Однако окончательный выбор осуществляется руководителем, ответственным за принятие решения.

Одним из часто используемых в экономических расчётах и удобным для наших целей является обобщенный критерий, рассчитываемый по формуле:

$$R_E = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^w), \quad (4.1)$$

где  $R_E$  – значение критерия для  $s$ -го экстрагента,  $a_i$  – коэффициент веса для  $i$ -го показателя,  $x_i^s$  – величина  $i$ -го показателя для  $s$ -го варианта экстрагента,  $x_i^w$  – нормирующее значение для  $i$ -го показателя (свойства гипотетического растворителя, имеющего оптимальное значение  $i$ -го показателя),  $m$  – количество показателей.

В качестве нормирующего значения для  $i$ -го параметра  $x_i^w$  в уравнении (4.1) на основе экспертного заключения взяли оптимальные значения, характерные для некоторых растворителей из анализируемой выборки. Поскольку в многопараметрической

векторной оптимизации одни критерии максимизируются, другие, наоборот, минимизируются, следует учитывать эти векторы. Перед частными критериями, которые максимизируются, в уравнении (4.1) ставится знак плюс, а перед минимизируемыми критериями – минус.

Таким образом, применение обобщённых критериев типа  $R_E$  позволяет легко и с помощью типового программного обеспечения, например MS Excel, проводить выборку растворителей из базы данных и количественно сопоставлять технические достоинства растворителей при заданных нормирующих значениях параметров и весовых коэффициентах.

При выборе растворителей, пригодных к применению в качестве экстрагентов фенолов для последующего массового анализа с помощью рутинных спектрофотометрических и жидкостнохроматографических методик, требуется выполнить целый набор граничных условий. Во-первых, растворитель должен иметь сравнительно невысокую стоимость, так как при ЖЖЭ расход экстрагента достаточно велик. Растворитель должен быть прозрачен в диапазоне, близком к аналитическим длинам волн (в нашем случае, 270-280 нм). Немаловажным фактором является химическая и пожарная безопасность экстрагента. Этот фактор можно охарактеризовать величинами предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК), температурами вспышки ( $T_{всп}$ ), самовоспламенения ( $T_{свп}$ ) и кипения ( $T_{кип}$ ), давлением пара над растворителем ( $P_{пар}$ ). В качестве экстракционной способности можно взять экспериментальные данные по коэффициенту распределения фенола  $D$  между водным (или водно-солевым) раствором и органическим растворителем.



За редким исключением, компонентами экстрагентов служат легковоспламеняющиеся и весьма токсичные органические жидкости. С повышенной пожарной опасностью и химической вредностью экстрагентов аналитики вынуждены мириться из-за хорошей растворимости в них органических аналитов. Природа не создала «универсального» индивидуального растворителя, сочетающего в себе безвредность, хорошие технико-эксплуатационные свойства и высокую экстракционную способность. Поэтому для решения поставленной задачи оценивали не только индивидуальные, но и смешанные растворители, в том числе гидрофильные, которые образуют собственную органическую (насыщенную водой) фазу только при введении в водную фазу большого количества высаливателей.

Сопоставлять одновременно несколько параметров и оценивать преимущества или недостатки разных сольвентов сложно даже на качественном уровне. Использован известный алгоритм поиска оптимального решения с помощью обобщенного критерия  $R_E$  [69], в который включили 8 наиболее значимых по мнению экспертов параметров, приведенных в табл. 4.1.

Чем ниже соответствующие температуры (вспышки, самовоспламенения и кипения), чем ниже ПДК и выше давление пара, тем более опасен экстрагент с точки зрения техники безопасности. Чем дешевле экстрагент, чем лучше он извлекает из водной (или водно-солевой) фазы фенол, тем более пригоден для экстракции; чем он прозрачней в УФ-свете, тем лучше подходит для УФ-спектрофотометрического детектирования. Обобщённый критерий позволяет количественно сравнивать совокупность

указанных параметров при выборе экстрагентов, проводить рейтинг их технико-эксплуатационных свойств.

Таблица 4.1. Свойства и рейтинг растворителей для ЖЖЭ фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в ОФ ВЭЖХ (В – вода)

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	T <sub>всп</sub> , °C	T <sub>свп</sub> , °C	P <sub>пар</sub> , мм рт. ст.	T <sub>кип</sub> , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг R <sub>E</sub>
В:ИПС(0,3:0,7)	23	1000	18	475	21	87	205	790	50,6
В:ИПС (0,28:0,72)	23	1000	18	470	21	86	205	760	50,5
В:ИПС (0,24:0,76)	23	1000	16	460	22	86	205	720	50,5
В:ИПС (0,2:0,8)	24	1000	15	450	26	86	205	690	50,5
В:АН (0,42:0,68)	35	50	35	530	65	95	195	1370	50,5
ДАС	2	100	64	643	54	169	250	610	50,4
В:ИПС (0,4:0,6)	22	1000	20	460	20	88	205	590	50,4
В:ИПС (0,16:0,84)	24	1000	14	420	26	84	205	650	50,4
В:ИПС (0,17:0,87)	24	1000	13	410	28	84	205	630	50,4
В:ИПС (0,1:0,9)	24	1000	13	410	28	84	205	630	50,4
В:АН (0,16:0,84)	37	38	18	510	74	92	195	1340	50,4
В:АН (0,13:0,87)	37	35	17	510	76	90	195	1300	50,3
В:АН (0,1:0,9)	38	30	15	500	80	87	195	1100	50,2
В:ТБС (0,4:0,6)	32	190	11	540	31	90	215	730	50,1
В:АН (0,07:0,93)	38	25	12	500	82	85	195	950	50,1
В:ТБС (0,3:0,7)	35	170	13	510	36	89	215	690	50,1
В:АН (0,06:0,94)	39	20	10	500	85	83	195	890	50,1
В:ДО (0,36:0,64)	37	40	20	400	20	100	200	640	50,0
В:ТБС (0,24:0,76)	36	150	14	500	36	86	215	600	50,0

Продолжение табл. 4.1									
ЭА:ИПС (0,2:0,8)	34	800	8	405	40	90	230	250	50,0
В:ТБС (0,1:0,9)	39	120	15	490	37	86	215	590	50,0
В:ДО (0,25:0,75)	40	35	15	370	21	100	220	630	49,9
ЭА:ИПС (0,3:0,7)	35	700	5	415	45	95	230	265	49,9
В:ДО (0,4:0,6)	36	20	10	350	23	101	220	515	49,9
В:ДО (0,22:0,78)	41	23	12	350	22	100	220	580	49,9
ЭА:ИПС (0,4:0,6)	39	600	4	425	50	100	230	280	49,9
В:ДО (0,13:0,87)	43	23	10	330	23	100	220	550	49,8
ЭА:ИПС (0,5:0,5)	42	500	1	435	55	104	230	290	49,8
В:ДО (0,04:0,96)	46	20	7	310	25	100	220	515	49,8
ЭА:ИПС (0,6:0,4)	46	400	0	445	60	110	230	295	49,7
ЭА:ИПС (0,7:0,3)	49	300	-2	455	63	115	230	300	49,7
Граничные условия	<50	>5	>-20	>200	<100	>70	<250	>250	
Норма, $x_i^w$	20	300	25	440	45	100	230	500	
Вектор оптимизации	min	max	max	max	min	max	min	max	
Коэффициент веса, $a_i$	0,2	0,1	0,0	0,0	0,05	0,05	0,15	0,3	

Данные о свойствах индивидуальных растворителей взяли в работах [17,18,70]. Менее доступна информация о физико-химических свойствах смешанных растворителей. Известно, что в целом они изменяются не аддитивно в зависимости от состава [18]. Зависимости могут быть с положительными и отрицательными отклонениями, с экстремумами, S-образной формы.

Вместе с тем, при отсутствии химических реакций и сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами смешанного

сольвента, эти отклонения, как правило, не превышают нескольких процентов. Поэтому в расчётах параметров бинарных растворителей приняли допущение, что в первом приближении они изменяются аддитивно от объёмной доли компонентов. Например, давление пара рассчитывали по закону Дальтона, согласно которому общее давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений компонентов. Коэффициенты веса  $a_i$  в уравнении (4.1) для частных критериев определяли с помощью пяти экспертов балльным методом, алгоритм которого подробно описан в [69]. Отметим, что ПДК воды в табл. 4.1 условно приняли для возможности проведения количественных расчётов равной  $1000 \text{ мг/м}^3$ . В нижних строках табл. 4.1 приведены граничные условия для частных параметров, лимитирующие область поиска оптимального решения, нормирующие значения  $x_i^w$ , векторы оптимизации и коэффициенты веса, найденные экспертным путем. Нами ставилась задача максимально адаптировать экстрагент к спектрофотометрическому и электрохимическому детектированию как самостоятельным методам анализа и как способам детектирования в гибридном методе – ОФ ВЭЖХ с УФ- и амперометрическим детектором.

Как видно из табл. 4.1 и 4.2, максимальный коэффициент веса  $a_i$  при поиске оптимального решения в выборе экстрагента к спектрофотометрической и хроматографической методикам присвоен экстракционной способности ( $a_i=0,3$ ), т.е. значению коэффициента распределения фенола  $D$ . Несколько ниже вес у стоимости растворителя ( $a_i=0,2$ ) и его прозрачности в УФ-свете ( $a_i=0,15$ ). Критерии безопасности, каждый по отдельности, имеют небольшой вес, однако в сумме их вес равен весу экстракционной способности.

Таблица 4.2. Свойства и рейтинг растворителей для ЖЖЭ фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в НФ ВЭЖХ

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	T <sub>всп</sub> , °C	T <sub>свп</sub> , °C	P <sub>пар</sub> , мм. рт. ст.	T <sub>кип</sub> , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг R <sub>E</sub>
ГК:ИПС 0,1:0,9	26	900	5	390	37	80	200	620	0,30
ГК:ИПС (0,2:0,8)	27	850	3	380	40	79	200	640	0,27
ГК:ИПС (0,3:0,7)	27	750	-3	370	55	78	200	680	0,23
ГК:ИПС (0,4:0,6)	28	700	-4	350	65	76	200	700	0,19
ГК:ИПС (0,6:0,4)	30	550	-6	300	73	71	200	680	0,09
ГК:ИПС (0,7:0,3)	31	500	-11	270	72	68	200	500	-0,06
ГК:ИПС (0,8:0,2)	32	450	-15	265	70	60	200	310	-0,21
2-Бутанол	23	150	24	400	18	100	220	300	-0,07
ЭА	60	100	-9	470	74	126	256	683	-0,36
Бутилацетат	60	100	-9	470	18	100	256	590	-0,37
ЭА:БС (0,3:0,7)	38	60	14	450	20	120	256	300	-0,29
ЭА:БС (0,4:0,6)	41	80	11	450	35	120	256	350	-0,31
ЭА:БС (0,5:0,5)	44	105	10	450	39	120	256	380	-0,32
ЭА:БС (0,6:0,4)	47	135	5	450	45	120	256	390	-0,35
ЭА:БС (0,7:0,3)	50	150	0	450	50	120	256	400	-0,38
Граничные условия	≤60	>5	>-20	>200	<100	>70	≤250	>250	
Коэффициент веса, a <sub>i</sub>	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,3	

При рейтинге растворителей для выделения и концентрирования фенола на стадии экстракционной пробоподготовки в НФ ВЭЖХ (табл. 4.2) векторы оптимизации и коэффициенты веса всех параметров оставили такими же, как и для варианта ОФ ВЭЖХ, однако сделали менее жесткими граничные условия по стоимости и порогу прозрачности, иначе практически не осталось бы подходящей выборки растворителей для обсуждения результатов. При оценке экстрагентов для электрохимических методов детектирования обнулили коэффициент веса прозрачности растворителя в УФ свете и перераспределили его в пользу стоимости и экстракционной способности (табл.4.3).

Таблица 4.3. Свойства и рейтинг растворителей для ЖЖЭ фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в ОФ ВЭЖХ с амперометрическим детектором

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	T <sub>всп</sub> , °C	T <sub>свп</sub> , °C	P <sub>пар</sub> , мм рт.ст.	T <sub>кип</sub> , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг R <sub>E</sub>
В:ИПС									
(0,24:0,76)	23,3	1000	16	460	22	86	205	720	50,5
В:ИПС (0,2:0,8)	23,5	1000	15	450	26	86	205	690	50,5
В:АН (0,42:0,68)	35,1	50	35	530	65	95	195	1370	50,5
В:ИПС(0,4:0,6)	22,4	1000	20	460	20	88	205	590	50,4
В:ИПС									
(0,16:0,84)	23,7	1000	13,9	420	26	84	205	650	50,4
В:ИПС									
(0,17:0,87)	23,9	1000	12,5	410	28	84	205	630	50,4
В:ИПС (0,1:0,9)	23,9	1000	12,5	410	28	84	205	630	50,4
В:АН (0,16:0,84)	36,5	38	18	510	74	92	195	1340	50,4
В:АН (0,13:0,87)	37,1	35	17	510	76	90	195	1300	50,3
В:АН (0,1:0,9)	37,7	30	15	500	80	87	195	1100	50,2
В:ТБС (0,4:0,6)	32,4	190	11	540	31	90	215	730	50,1
В:АН (0,07:0,93)	38,5	25	12	500	82	85	195	950	50,1
В:ТБС (0,3:0,7)	34,6	170	12,5	510	36	89	215	690	50,1
В:АН (0,06:0,94)	38,6	20	10	500	85	83	195	890	50,1
В:ДО (0,36:0,64)	36,8	40	20	400	20	100	200	640	50,0
В:ТБС									
(0,24:0,76)	35,9	150	14	500	36	86	215	600	50,0
В:ТБС (0,1:0,9)	39,0	120	15	490	37	86	215	590	50,0
В:ДО (0,25:0,75)	39,8	35	15	370	21	100	220	630	49,9
В:ДО (0,4:0,6)	35,7	20	10	350	23	101	220	515	49,9
В:ДО (0,22:0,78)	40,7	23	12	350	22	100	220	580	49,9
В:ДО (0,13:0,87)	43,1	23	10	330	23	100	220	550	49,8
В:ДО (0,04:0,96)	45,6	20	7	310	25	100	220	515	49,8
Коэффициент веса, $a_i$	0,25	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0	0,35	

Все расчёты проводили с помощью разработанной в табличном процессоре MS Excel XP рабочей книге. Чтобы отсеять заведомо неприемлемые свойства, в базе данных производили выборку растворителей по граничным условиям, используя опцию автофильтра. Граничные условия устанавливали также экспертным путём.

В табл. 4.1 даны итоги расчётов обобщённого критерия для растворителей с максимально высокими значениями  $R_E$  для ОФ ВЭЖХ. Выяснилось, что при подборе наилучшего ассортимента экстрагентов первостепенное значение имеет даже не величина обобщенного критерия, а граничные условия. В результате отсева мы получили в качестве оптимальных экстрагентов смеси ИПС, ацетонитрила и диоксана с водой, «работающие» только в присутствии высаливателей.

В числе оптимальных экстрагентов особо хочется выделить азеотропную смесь ацетонитрила с водой, которая легко возвращается на повторное использование простой перегонкой. Смеси этилацетата и ИПС могут использоваться не только в обращённо-, но и в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ на стадии пробоподготовки.

Как видно из табл. 4.2, в рейтинг гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных экстрагентов, пригодных для УФ-детектирования фенола в пробе, не попали различные кетоны, их смеси с разбавителем, ароматические и галогенпроизводные углеводородов, лактоны и лактамы и ряд других растворителей в качестве экстрагентов [14, 15].

В качестве основных причин является высокая стоимость растворителей при умеренной экстракционной способности и сравнительно большой оптической плотности, уменьшающей чувствительность определения фенолов в УФ-диапазоне детектирования.

В целом, рейтинг этих растворителей на 2 порядка хуже по величине  $R_E$ , чем рейтинг гидрофобных растворителей. Этот рейтинг привел к определённому «закрытию», из него можно заключить, что

применение гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных экстрагентов, а также НФ ВЭЖХ в массовых анализах фенола и его производных нецелесообразно, если не считать частных задач для контроля высокогидрофобных алкилфенолов в гидрофобных матрицах.

Что касается экстрагентов для пробоподготовки к электрохимическим методам детектирования, отметим, что наибольший рейтинг получили практически те же гидрофильные растворители, что и растворители для ОФ ВЭЖХ (табл.4.3), это смеси ацетонитрила, ИПС и диоксана с водой. Для электрохимических детекторов важна электропроводность растворителей, их смешиваемость с буферными растворами и растворами некоторых солей.

Экстракционные системы на основе ацетонитрила, диоксана и ИПС успешно испытаны в стадии пробоподготовки в усовершенствованных методиках, в которых состав экстракционной системы максимально приближен к рабочему составу растворителей, применяемых в качестве раствора пробы или в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ.

#### **4.2. Оптимизация методик по обобщённым целевым функциям**

Применение обобщённых целевых функций описано ранее Рудаковым О.Б. для подборки оптимальной подвижной фазы для ВЭЖХ. При нахождении рейтинга оптимальности испытанных ПФ для рутинных методик измерения массовой доли фенолов методом



микроколоночной ВЭЖХ использовали обобщённую целевую функцию:

$$F_{об} = \sum_{k=1}^s a_k \frac{F_k}{F_k^{норм}} \rightarrow \max, \quad (4.2)$$

где  $F_{об}$  – значения обобщенной целевой функции для  $s$ -той ПФ,  $a_k$  – статистически обоснованный весовой коэффициент  $k$ -той целевой функции  $F_k$ ,  $F_k^{норм}$  – нормирующее значение для  $F_k$ ,  $s$  – число составляющих (частных) целевых функций.

При этом перед составляющими целевыми функциями, которые максимизируются, становится знак «плюс», перед минимизируемыми – знак «минус».

Значения  $F_k^{норм}$  принимается при максимизации  $k$ -той целевой функции  $F_k^{норм} = F_k^{max}$  при минимизации  $F_k^{норм} = F_k^{min}$ . Например, если оптимизируется оптическая плотность ПФ, величина  $F_k^{норм}$  равна минимальному значению функции оптической плотности от концентрации компонентов [71-73].

Для поиска оптимального решения по обобщенной целевой функции (6.2) применили табличный процессор Excel, входящий в пакет программ Microsoft Office XP. За основу расчётов методом многопараметрической оптимизации по обобщённой целевой функции взяли алгоритм решения из [74,75].

Найдем обобщенные целевые функции для ВЭЖХ фенолов и установим граничные условия с учетом наших разработок.

В табл. 4.4 приведены оптимизируемые параметры, граничные условия и весовые коэффициенты  $a_i$  уравнения (4.2). Последние найдены с помощью 5 экспертов по методу парных сравнений [76].

Таблица 4.4. Оптимизируемые параметры подвижной фазы

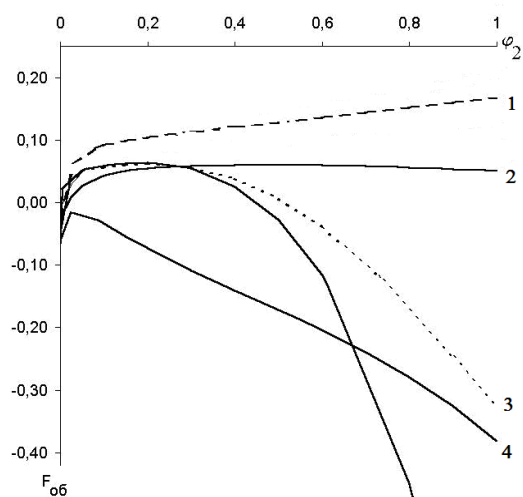
Параметр ПФ	$F_k^{норм}$	Вид частной составляющей функции $F_k$	Граничные условия	$a_i$
Предел прозрачности в УФ- свете, нм	Min	$\lambda_{12}^* = \{\lambda_1 + [\lambda_2^*(1+A+B) - \lambda_1^* \varphi_2] / (1+A\varphi_2+B\varphi_2^2)\}$	$<254$	0,08
Оптическая плотность при 254 нм	Min	$A_{12} = A_1 + \alpha A_1 \varphi_2 + (A_2 - \alpha A_1 - A_1) \varphi_2^2$	$\leq 0,5$	0,16
Плотность, г/мл	Max	$\rho_{12} = \rho_1 + \alpha \rho_1 \varphi_2 + (\rho_2 - \alpha \rho_1 - \rho_1) \varphi_2^2$	$\geq 0,6$	0,14
Вязкость, сп	Min	$\eta_{12} = \{\eta_1 + [\eta_2(1+A+B) - \eta_1] \varphi_2\} / (1+A\varphi_2+B\varphi_2^2)$	$\leq 0,08$	0,09
Температура кипения, °С	Max	$T_{12} = \{T_1 + [T_2(1+A+B) - T_1] \varphi_2\} / (1+A\varphi_2+B\varphi_2^2)$	$\geq 60$	0,11
Растворимость фенола	Max	$L_{12} = L_2 \varphi_2 + L_1(1-\varphi_2)$	$\geq 0,5$	0,15
Полярность	Min	$P_{12}^0 = P_2^0 \varphi_2 + P_1^0(1-\varphi_2)$	$\geq 0,025$	0,12
Стоимость, у.е./л	Min	$S_{12} = S_2 \varphi_2 + S_1(1-\varphi_2)$	$\leq 40$	0,07
ПДК, мг/м³	Max	$c_{12} = c_2 \varphi_2 + c_1(1-\varphi_2)$	$\leq 50$	0,07

Граничные условия назначены с учётом применения микроколоночного хроматографа «Милихром». Максимальное значение  $F_{об}$ , удовлетворяющее граничным условиям, не обязательно совпадает с действительным максимумом этой функции. Абсолютные значения  $F_{об}$  зависят от числа составляющих целевых функций, от того, сколько из них максимизируется или минимизируется, от вариаций весовых коэффициентов, от принятых граничных условий.

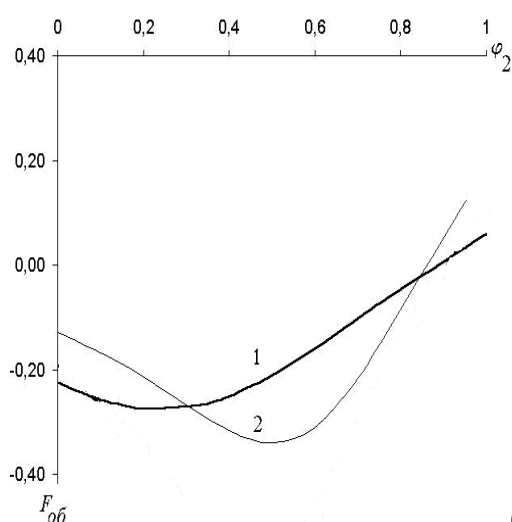
Поиск оптимального решения показал, для 7 бинарных систем по 8 предложенным параметрам и заданным условиям найдены  $F_i$  и  $F_{об}$  (рис. 4.1, 4.2 и табл. 4.5). Теперь можно ответить на вопрос, какой из апробированных систем следует отдать предпочтение при разработке методики анализа.

Таблица 4.5. Одна из 7 систем, в которой провели поиск  $F_{об}$  для микроколоночной НФ ВЭЖХ алкилфенолов

Система	$\varphi_2$	$T_{кип}$	$\rho$	$\eta$	УФ	у.е./л	ПДК	$\varepsilon^\circ$	Раст.
Гексан - этилацетат	0	68,8	0,655	0,30	195	33,9	300	0,01*	0,5
	0,03	69,0	0,658	0,30	197	33,8	297	0,23	0,5
	0,08	69,5	0,664	0,31	200	33,6	292	0,30	0,5
	0,1	69,6	0,666	0,31	201	33,5	290	0,31	0,6
	0,15	70,0	0,672	0,32	204	33,3	285	0,33	0,6
	0,2	70,5	0,678	0,33	207	33,1	280	0,34	0,6
	0,3	71,3	0,690	0,34	213	32,7	270	0,36	0,7
	0,4	72,1	0,702	0,35	219	32,3	260	0,38	0,7
	0,5	73,0	0,715	0,36	225	31,9	250	0,40	0,8
	0,8	75,4	0,754	0,40	242	30,7	220	0,46	0,9
	0,9	76,3	0,767	0,41	248	30,3	210	0,48	1,0
	1	77,1	0,781	0,43	254	29,9	200	0,50	1,0
$F_k^{норм}$		77,1	0,781	0,30	195	29,9	300	0,50	1,0
Коэффициенты веса		0,15	0,05	0,2	0,1	0,05	0,05	0,2	0,2
Граничные условия	Min:	60	0,650	0,28	195	25	100	0,2	0,5
	Max:	100	1,400	0,8	230	55	1200	0,3	1
$F_{об}$		$F_1$	$F_2$	$F_3$	$F_4$	$F_5$	$F_6$	$F_7$	$F_8$
0,09		0,14	0,04	-0,21	-0,10	-0,06	0,05	0,12	0,11



а)



б)

Рис. 4.1. Обобщенные целевые функции для системы алкилфенолы – «Милихром» (УФ) – бинарные ПФ: а) гексан – растворитель: 1 – этилацетат; 2 – хлороформ; 3 – этанол; 4 – диоксан; 5 – ИПС; б) вода – растворитель: 1 – ацетонитрил; 2 – метанол

Как видно из рис. 4.1,  $F_{об}$  на отдельных участках изменяется медленно, оптимальное решение регулируется в таком случае наложенными граничными условиями. Дальнейшая процедура оптимизации методики сопряжена с улучшением селективности разделения. По значениям  $F_{об}$  оцениваем преимущества изоэлюотропных составов. При заданной элюирующей силе предпочтение отдается составу с максимальным значением  $F_{об}$ . Если лучшая селективность обеспечивается не оптимальной по ряду критериев ПФ, следует применять методологию последовательных уступок. Наиболее широкий диапазон значений  $\varphi_2$ , удовлетворяющих граничным условиям, дала ПФ вода – ацетонитрил (рис. 1.б),  $\varphi_2=0,75\div0,90$  ( $F_{об}=0,01$ ). В то же время ПФ вода – метанол дала более узкий разрешенный диапазон, но с более высоким максимумом целевой функции ( $F_{об}=0,09$ ).

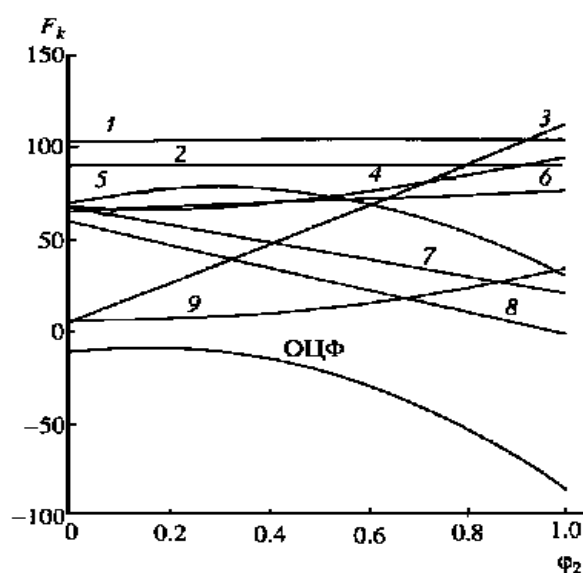


Рис.4.2. Обобщённая  $F_{об}$  и составляющие целевые функции  $F_k$  для микроколоночной ВЭЖХ эвгенола для ПФ гексан – ИПС: 1 – предел прозрачности; 2 – растворимость; 3 – полярность; 4 –  $T_{кип}$ ; 5 – оптическая плотность при 250 нм; 6 – плотность; 7 – стоимость; 8 – ПДК; 9 – вязкость

Рис. 4.1-4.2 дают общее представление о том, как выглядят типичные обобщённые функции и частные целевые для нормально- и обращённо-фазовых вариантов ВЭЖХ. Визуализация этих функций

позволяет оператору легко сделать экспертную оценку качества методики и оценить возможности ее улучшения.

Полученные результаты обобщённого критерия  $R_E$  и обобщённой целевой функции  $F_{об}$  испытанных бинарных ЭС позволяют спрогнозировать выбор эффективного экстрагента для извлечения фенолов из различных объектов окружающей среды и разработать методики определения фенолов различными инструментальными методами анализа.

## **Глава 5. Экстракционно-инструментальные способы определения фенолов**

В главе описаны разработанные нами новые способы определения микроколичеств фенола и его производных в различных средах и материалах, в которых, в первую очередь, усовершенствована стадия пробоподготовки аналитов, с целью повышения чувствительности, надежности, экспрессности методики и уменьшения трудозатрат и себестоимости методики выполнения измерений в целом.

### **5.1. Экстракционно-спектрофотометрические методики**

Разработанные экстракционно-спектрофотометрические методики определения фенолов в водных (или водно-солевых), а также неводных растворах включают стадию пробоподготовки методом ЖЖЭ. При выборе экстрагента фенола и его производных руководствовались рейтингом растворителей, приведённом в табл. 4.1. Так, для извлечения фенолов из водных растворов наиболее

проходящими оказались гидрофильные бинарные системы: вода – ИПС, вода – ацетонитрил, вода – диоксан, вода – *трет*-бутанол в присутствии высаливателей  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Экстракционно-спектрофотометрический и экстракционно-сорбционно-спектрофотометрический [77] (Патент РФ №2324675) способы определения фенолов в водных растворах реализованы по блок-схемам, которых приведены на рис. 5.1 и 5.2.

В табл. 5.1 приведены результаты определения фенола и крезолов в анализируемой водной пробе после ЖЖЭ бинарной смесью на примере одной из эффективной гидрофильной бинарной смеси вода – *трет*-бутанол в присутствии высаливателя.

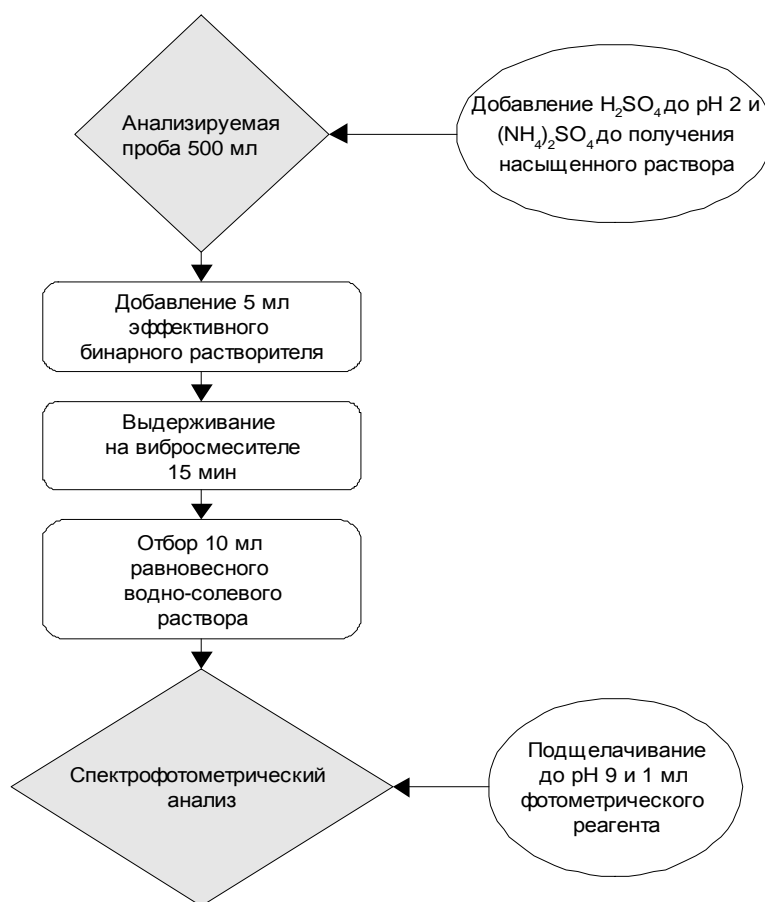


Рис. 5.1. Блок-схема экстракционно-спектрофотометрического определения фенолов в водных пробах

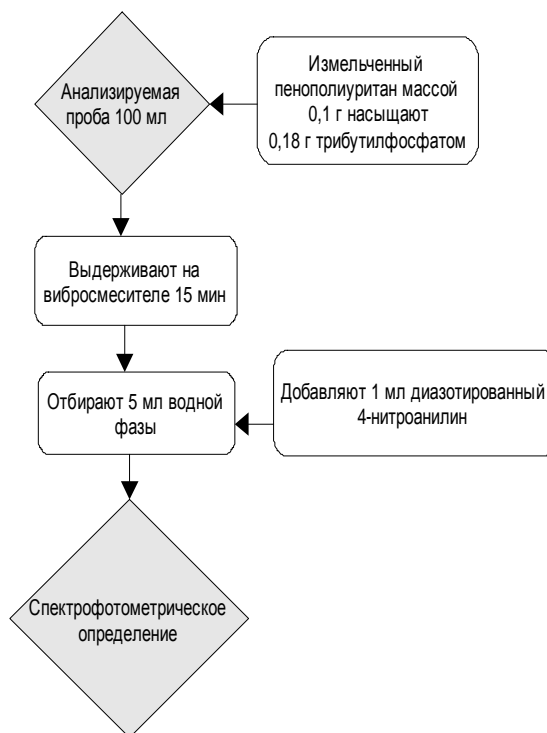


Рис. 5.2. Блок-схема экстракционно-сорбционного концентрирования и спектрофотометрического определения резорцина

Таблица 5.1 Результаты экстракционно-спектрофотометрического определения фенолов в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л				Найдено, мг/л	W,%
фенол	Крезолы			сумма	
	<i>о</i> -	<i>м</i> -	<i>п</i> -		
1,00	1,00	1,00	1,00	4,00±0,07	7,8
0,10	0,10	0,10	0,10	0,39±0,01	8,4
0,01	0,01	0,01	0,01	0,04±0,03	10,2

Правильность разработанных способов определения фенолов в водных растворах оценены методом «введено-найденно», предел обнаружения  $10^{-2}$  мг/л, способ неселективен (возможно определение только фенольного индекса), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10 %, продолжительность единичного анализа 30-45 мин.

Экстракционно-сорбционная система вода – пенополиуретан – трибутилфосфат характеризуется высокой эффективностью, однако она не совместима с подвижными фазами в нормально-фазовой и обращено-фазовой ВЭЖХ.

## 5.2. Экстракционно-электрохимические методики

Потенциометрическое определение слабых кислот, в том числе фенолов, возможно только в среде неводного растворителя. В качестве среды для титрования фенолов применимы как гидрофобно-гидрофильные, так и гидрофильные бинарные растворители.

Потенциалы полунейтрализации, рассчитанные по кривым потенциометрического титрования фенолов в среде вода – гидрофильный растворитель растворами КОН и  $[(CH_3)_4N]OH$  в ИПС[78] (табл. 5.2), позволяют оценить кислотные свойства титруемых соединений и разработать приёмы их отдельного определения в водных растворах.

Таблица 5.2. Значения ΔППН фенолов в различных экстрактах

Аналит	pK <sub>a</sub>	ΔППН, мВ				
		В:АЦ	В:МЭК	В:МП	В:АН	ДМФ
Фенол	9,99	275	285	300	295	315
Крезолы	10,27	290	300	320	310	330
п-этилфенол	10,3	350	360	380	370	390
п-трет-бутилфенол	10,23	430	440	460	450	470
о-,о'-ди-трет-бутилфенол	11,70	-	-	530	-	535
2,4,6-три-трет-бутилфенол	12,23	-	-	560	-	565
Ионол	12,19	-	-	590	-	610



Кислотный характер фенолов существенно зависит от характера и положения заместителя. Так, объёмные *трет*-бутильные радикалы в *орто*-положениях, как правило, резко изменяют кислотные свойства фенолов за счёт экранирования гидроксильной группы (*орто*-эффект). Присутствие метильного и *трет*-бутильного радикалов в *пара*-положении также снижают кислотные свойства пространственно-затруднённых фенолов (ионол, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол).

Кетоны (ацетон, метилэтилкетон, циклогексанон, ацетилацетон) хорошо подходят в качестве среды для потенциометрического титрования, характеризуются максимальной продолжительностью относительной шкалы кислотности [79], что позволяет получать чёткие скачки при титровании слабых кислот (алкилфенолы) и отдельно определять их при совместном присутствии.

N-метилпирролидон – более основной растворитель, чем кетоны, поэтому в его среде возможно титрование очень слабых кислот (пространственно-затруднённые фенолы).

На рис. 5.3 приведена дифференциальная кривая потенциометрического титрования таких соединений. Анализ интегральных и дифференциальных кривых потенциометрического титрования фенолов в различных бинарных экстрактах позволил разработать несколько экстракционно-потенциометрических способов определения фенолов.

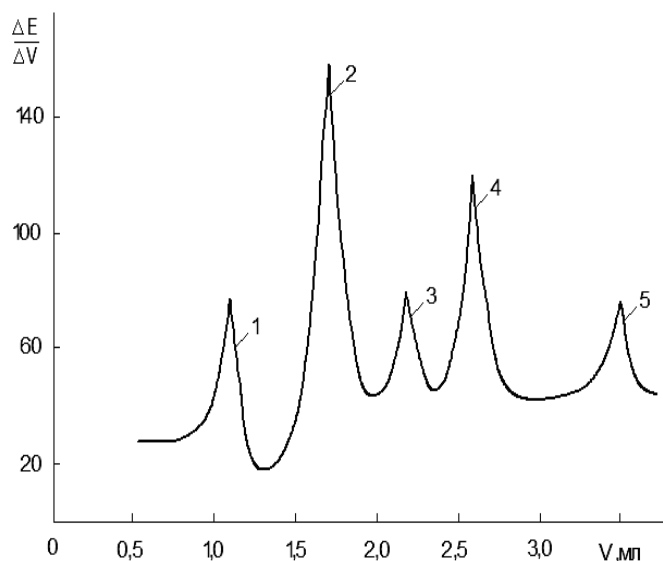


Рис. 5.3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования 4-*трет*-бутилфенола (1), 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (2), 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (3) и ионола (4) раствором КОН в ИПС (0,1 моль/л) в среде N-метилпирролидона

*Экстракционно-потенциометрическое определение фенолов по кислотно-основному механизму.* Разработаны 5 экстракционно-потенциометрических методик определения фенолов в водных растворах, блок-схема которых приведена на рис. 5.4.

В табл. 5.3 приведены результаты определения фенола и крезолов в анализируемой водной пробе после ЖЖЭ бинарной смесью гексан – ЦГ в присутствии высаливателя.

Таблица 5.3. Результаты определения фенолов в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л				Найдено, мг/л		W, %
фенол	крезолы			фенол	крезолы	
	о-	м-	п-			
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0±0,08	3,0±0,07	7,8
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1±0,008	0,3±0,009	8,4
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01±0,02	0,03±0,03	10,2

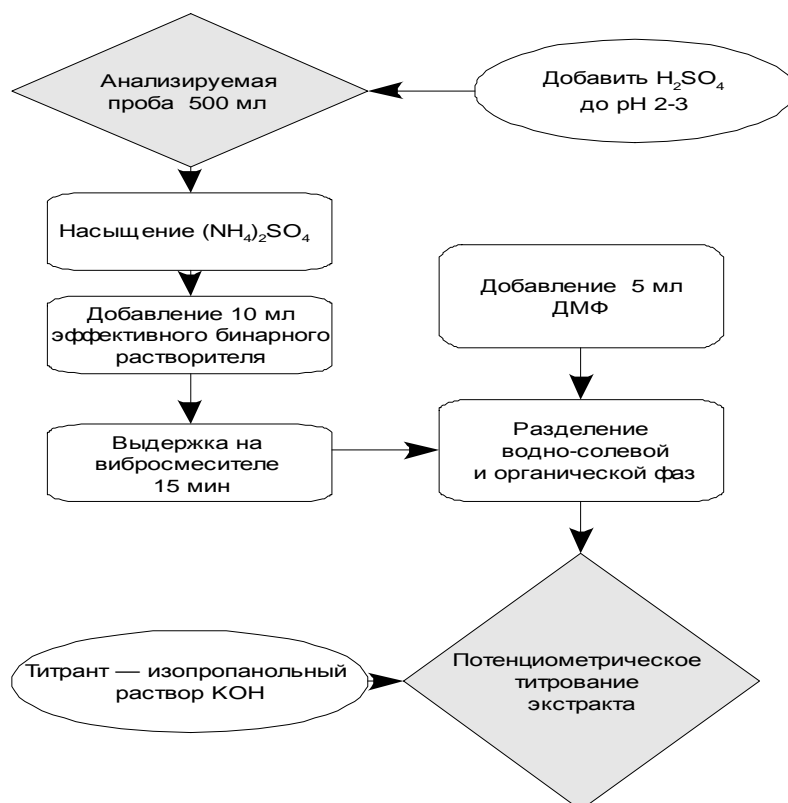


Рис. 5.4. Блок-схема экстракционно-потенциометрического определения фенолов в водных пробах

*Экстракционно-потенциометрическая методика определения фенола и крезолов с применением в качестве экстракта и неводной среды для потенциометрического титрования фенола и крезолов бинарной смеси гексан – ЦГ в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  апробирована при анализе модельных смесей и подтверждена патентом РФ [80].*

Таблица 5.4. Результаты определения фенола (1), *n*-крезола (2), 2,4-динитрофенола (3) и 2-метил-4,6-динитрофенола (4) в водных растворах  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
1-4	1	2	3	4	
1,00	1,00±0,040	0,98±0,090	0,99±0,070	1,00±0,050	8,4
0,10	0,10±0,020	0,09±0,010	0,09±0,020	0,10±0,010	8,9
0,01	0,01±0,002	0,01±0,003	0,01±0,001	0,01±0,003	10,2

В табл. 5.4 приведены результаты определения фенола, *n*-крезола и нитрофенолов в водных растворах, после ЖЖЭ из водно-солевых растворов бинарной смесью вода – ацетон, в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и последующего потенциометрического титрования ацетонового экстракта. Экстракционно-потенциометрическая методика отдельного определения фенола, крезола и нитрофенолов в ацетоновом бинарном экстракте подтверждена патентом РФ [81].

В табл. 5.5 приведены результаты определения пространственно-затруднённых фенолов в водных растворах. Экстракционно-потенциометрическая методика включает ЖЖЭ гидрофильной бинарной смесью вода – *N*-метилпирролидон в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и последующее отдельное определение фенола, 4-*трет*-бутилфенола, 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, ионола и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола методом потенциометрического титрования экстракта.

Таблица 5.5. Результаты определения фенола (I), 4-*трет*-бутилфенола(II), 2,6-ди-*трет*-бутилфенола(III), 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола(IV) и ионола(V) в водных растворах; введено 2,50 (А) и 1,00 (Б);  $n=5$ ,  $P=0,95$

Найдено, мг/л						W, %
	I	II	III	IV	V	
А	2,48±0,12	2,48±0,14	2,46±0,11	2,50±0,12	2,47±0,18	6,6
Б	0,96±0,02	0,97±0,03	0,99±0,02	0,98±0,04	1,00±0,02	10,8

Методика раздельного определения фенола и формальдегида в очищенных сточных водах включает стадию ЖЖЭ ацетилацетоном в присутствии высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , фенол определяют путём потенциометрического титрования экстракта, а формальдегид – методом спектрофотометрии при добавлении к экстракту раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  (рис. 5.5).

Таблица 5.6. Результаты определения фенола и формальдегида в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л		Найдено, мг/л			
фенол	формальдегид	фенол	$S_r$	формальдегид	$S_r$
0,100	0,100	$0,100 \pm 0,005$	0,043	$0,100 \pm 0,004$	0,034
0,100	0,010	$0,100 \pm 0,004$	0,034	$0,010 \pm 0,001$	0,086
0,010	0,100	$0,010 \pm 0,001$	0,086	$0,100 \pm 0,005$	0,043

В табл. 5.6 приведены результаты раздельного определения фенола и формальдегида в анализируемой водной пробе экстракционно-потенциометрическим и экстракционно-спектрофотометрическим способами с применением в качестве экстрагента ацетилацетона. Определению фенола не мешают анилин, нитроанилины, динитроанилины, другие вещества основного характера. При определении формальдегида в присутствии железа (III) получены завышенные результаты.

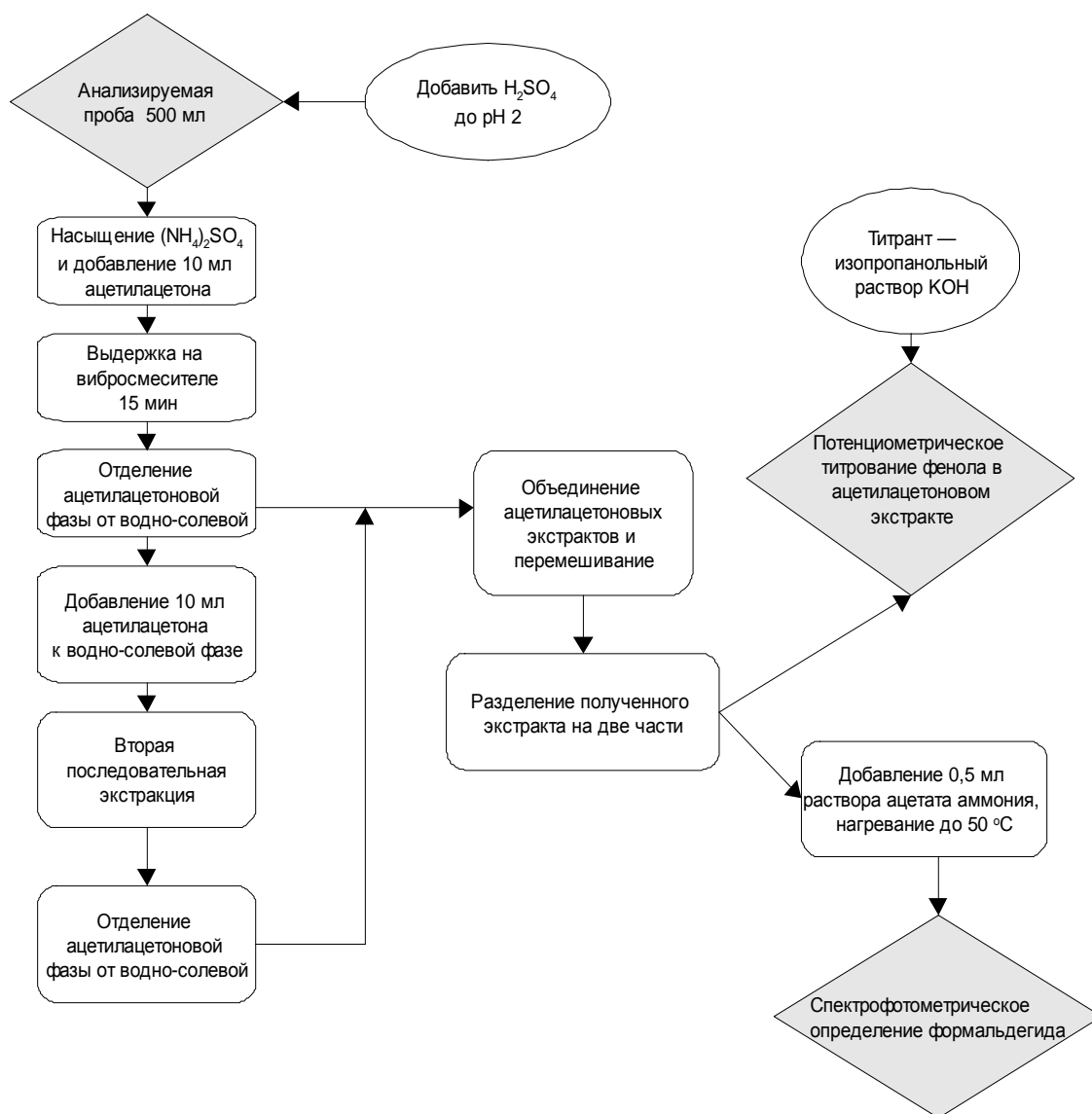


Рис. 5.5. Блок-схема раздельного определения фенола и формальдегида в водных пробах

Методика успешно апробирована при анализе сточных вод АООТ Липецкой металлургической компании «Свободный Сокол» и анализе смывных вод от отделочных строительных материалов и подтверждена патентом РФ [82].

Экстракционно-потенциометрические методики определения фенолов в водных растворах с применением в качестве экстрагентов

эффективных бинарных гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных бинарных смесей в присутствии высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  характеризуются низкими пределами обнаружения ( $10^{-2}$  мг/л), селективностью (возможно определение от 2 до 5 различных фенолов), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10 %, продолжительность единичного анализа 30-45 мин.

*Экстракционно-потенциометрическое определение фенола по окислительно-восстановительному механизму.* Теория потенциометрического титрования по окислительно-восстановительному механизму в неводных средах не достигла уровня развития теории кислотно-основного титрования [79]. Основной трудностью остается выбор растворителя (среды для титрования). При окислении *n*-крезола в зависимости от применения окислителя, pH среды и температуры образуются различные продукты реакции [61]. N-метилпирролидон и 4-бутиролактон не мешают потенциометрическому титрованию *n*-крезола по окислительно-восстановительному механизму и рекомендуются, как среда для потенциометрического титрования *n*-крезола  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

*Методика определения n-крезола в присутствии фенола и o- и m-изомеров в водных средах* (см. схему рис. 5.6). Методика апробирована на водных растворах, содержащих фенол и изомеры крезоло; установлено, что 10-кратный избыток фенола и o- и m-изомеров не мешают определению *n*-крезола; предел обнаружения  $4 \cdot 10^{-2}$  мг/л, продолжительность анализа 45 мин; методика подтверждена патентом РФ [83].

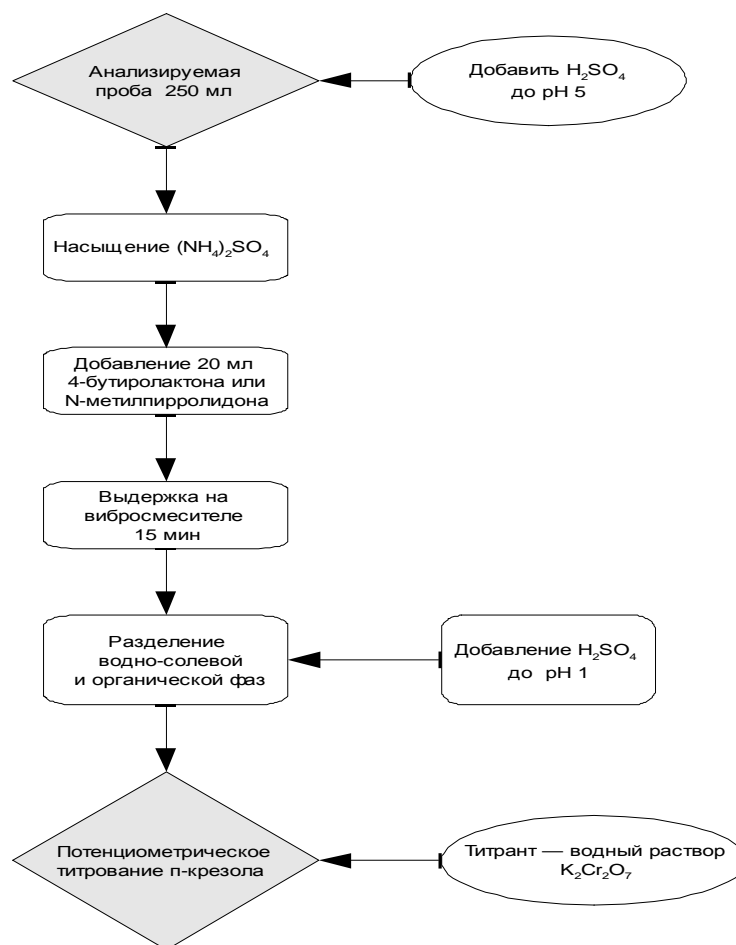


Рис. 5.6. Блок-схема экстракционно-потенциметрического определения *p*-крезола в водных пробах

Таблица 5.7. Результаты определения *p*-крезола в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л				Найдено п-крезол, мг/л	S <sub>r</sub>	W, %
фенол	крезолы					
	о-	м-	п-			
4,00	4,00	4,00	4,00	4,00±0,27	0,058	6,7
0,40	0,40	0,40	0,40	0,40±0,03	0,076	8,6
0,04	0,04	0,04	0,04	0,04±0,003	0,085	9,8

*Экстракционно-кондуктометрическое определение фенолов по кислотно-основному механизму. Изучены условия*



кондуктометрического титрования фенола, *n*-крезола, *n*-этилфенола в фазе экстрагента раствором КОН в воде или ИПС. Неограниченно смешивающиеся с водой ацетон, *N*-метилпирролидон и 4-бутиролактон образуют самостоятельную фазу, содержащую большое количество воды, поэтому необходимо добавлять к экстракту диметилформамид. При титровании фенола, *n*-крезола и *n*-этилфенола чёткие кривые получены в среде с частично растворимыми в воде кетонами. В среде метилэтилкетона возможно раздельное титрование фенола и *n*-алкилфенолов.

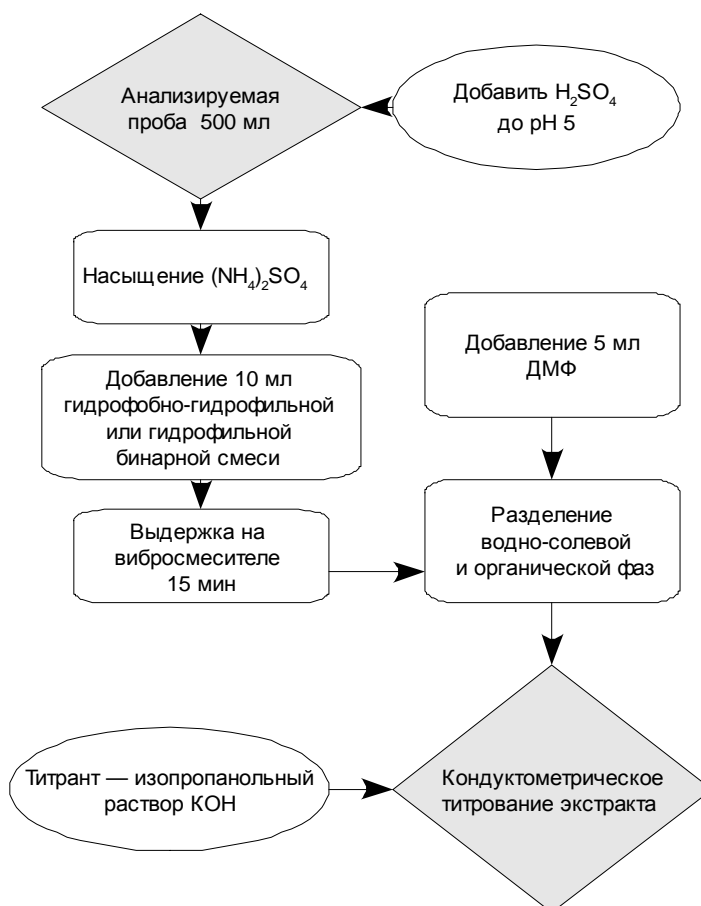


Рис. 5.7. Блок-схема экстракционно-кондуктометрического определения фенолов в водных пробах

На основе изученных условий кондуктометрического определения фенолов в неводных средах по кислотно-основному механизму нами разработаны две экстракционно-кондуктометрические методики определения фенолов (рис. 5.7).

В табл. 5.8 приведены результаты определения фенола и *p*-крезола в анализируемой водной пробе после ЖЖЭ метилэтилкетонем в присутствии высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а в табл. 5.9 приведены результаты определения фенолов в воде после ЖЖЭ диацетоновым спиртом [84] в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Таблица 5.8. Результаты определения фенола и *n*-крезола в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л		Найдено, мг/л		W, %
фенол	<i>p</i> -крезол	Фенол	<i>p</i> -крезол	
1,0	1,0	1,0±0,05	1,0±0,06	5,0
5,0	5,0	5,0±0,21	5,0±0,20	4,3
10,0	10,0	9,9±0,36	9,8±0,35	3,7

Таблица 5.9. Результаты определения фенола и крезолов в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л				Найдено, мг/л		S <sub>г</sub>	W, %
I	Крезолы			Фенол	крезолы		
	о-	м-	п-				
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00±0,05	3,00±0,15	0,07	5,0
5,00	5,00	5,00	5,00	5,00±0,21	15,00±0,51	0,29	4,3
10,00	10,00	10,00	10,00	10,00±0,36	30,00±0,76	0,50	3,7

Разработанные экстракционно-кондуктометрические методики определения фенола и крезолов характеризуются низкими пределами обнаружения  $10^{-3}$  мг/л; возможно раздельное определение фенола и

крезолов, суммарная ошибка определения не превышает 10 %, продолжительность единичного анализа не превышает 30-45 мин.

*Определение фенолов в водном растворе вольтамперометрическим методом.* Вольтамперометрические методы характеризуются высокой чувствительностью, широким интервалом определяемых концентраций ( $10^{-1}$ - $10^{-4}$  мг/л), селективностью, не требуют дорогостоящего оборудования [11]. Вольтамперометрически определяют вещества, способные окисляться на аноде. Окисление, например, *n*-крезола в неионизированном виде на аноде протекает с потерей двух электронов и образованием феноксониевых ионов [85]. Изучены условия вольтамперометрического определения *n*-крезола в экстрактах на основе неограниченно и частично смешивающихся с водой растворителей. Анализ кривых вольтамперометрического определения *n*-крезола в среде ИПС, циклогексанона и ПЭГ-2000 (рис. 5.8, 5.9) позволяет заключить, что минимальный потенциал полуволны при окислении *n*-крезола и максимальный диффузионный ток характерны для экстрактов на основе ПЭГ-2000. Присутствующая в органической фазе вода и высаливатель положительно влияют на результаты определения *n*-крезола.

Кроме того, ПЭГ-2000 не токсичен, его применение улучшает условия анализа. Водорастворимые полимеры образуют самостоятельную фазу при введении в систему большого количества высаливателей. Вязкость водных растворов ПЭГ-2000 и скорость расслаивания фаз существенно зависят от молекулярной массы применяемого гликоля. Увеличение концентрации полимера в системе снижает коэффициенты концентрирования. С увеличением концентрации полимера и уменьшением содержания высаливателя

скорость расслаивания фаз снижается. Наиболее эффективное извлечение *n*-крезола достигается в присутствии  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

На основании изученных условий вольтамперометрического определения фенолов в неводных экстрактах нами разработаны 2 экстракционно-вольтамперометрические методики определения фенолов. Предложен способ вольтамперометрического определения *n*-крезола в экстрактах на основе ПЭГ-2000 (рис. 5.10).

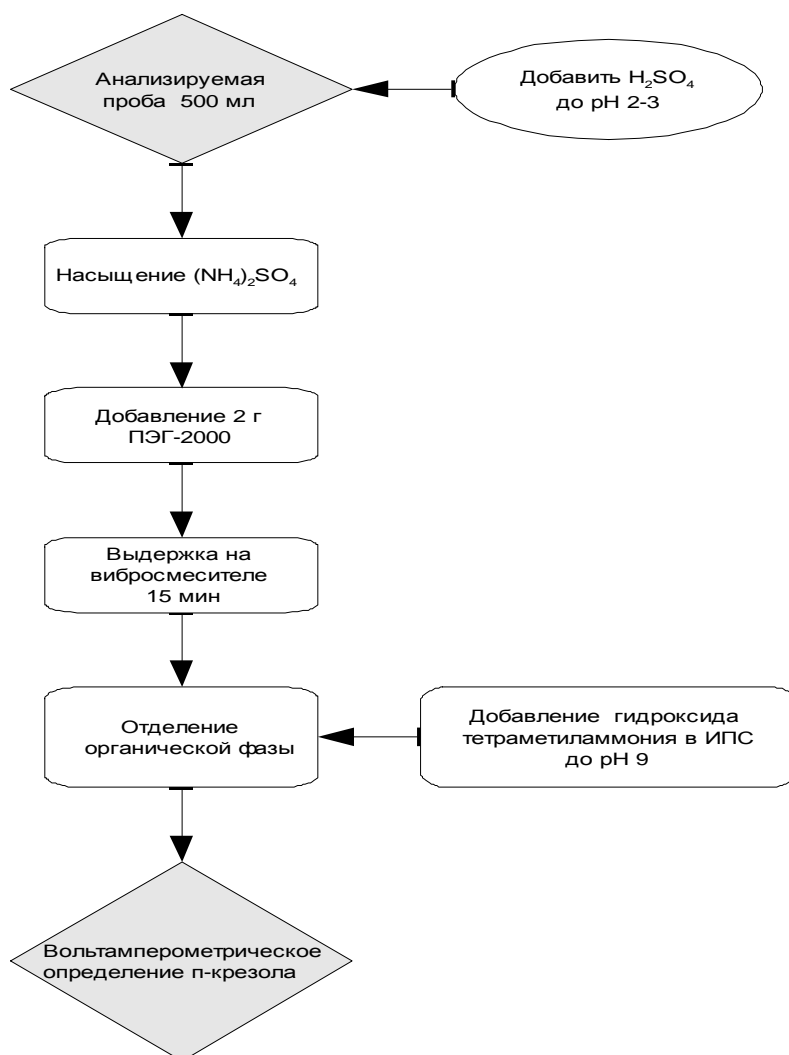


Рис. 5.10. Блок-схема экстракционно-вольтамперометрического определения *n*-крезола в водных пробах

Полученный экстракт подщелачивали раствором гидроксида тетраметиламмония в ИПС до pH 9, помещали в электрохимическую ячейку ВЭД-1 и осуществляли определение.

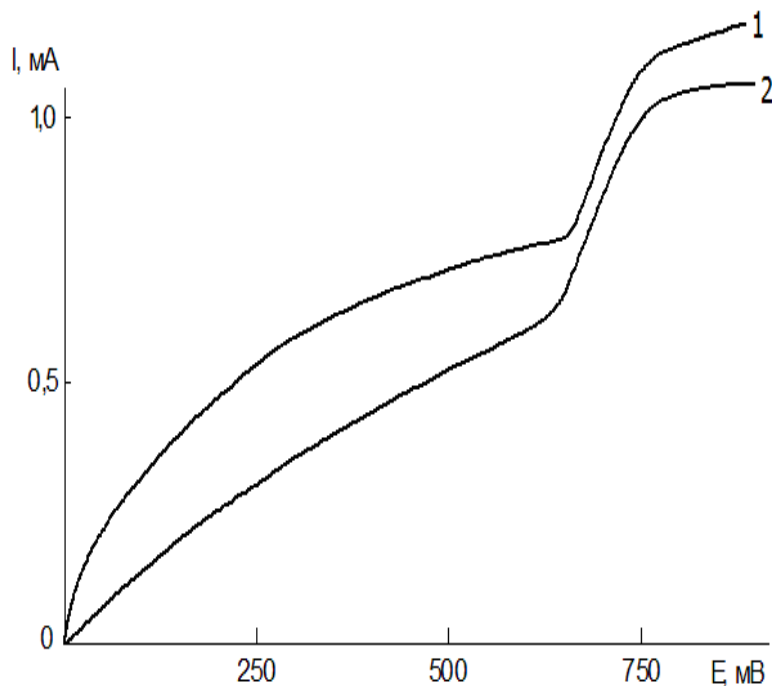


Рис. 5.8. Вольтамперометрические кривые *n*-крезола в различных экстрактах: ИПС (1), ЦГ(2)

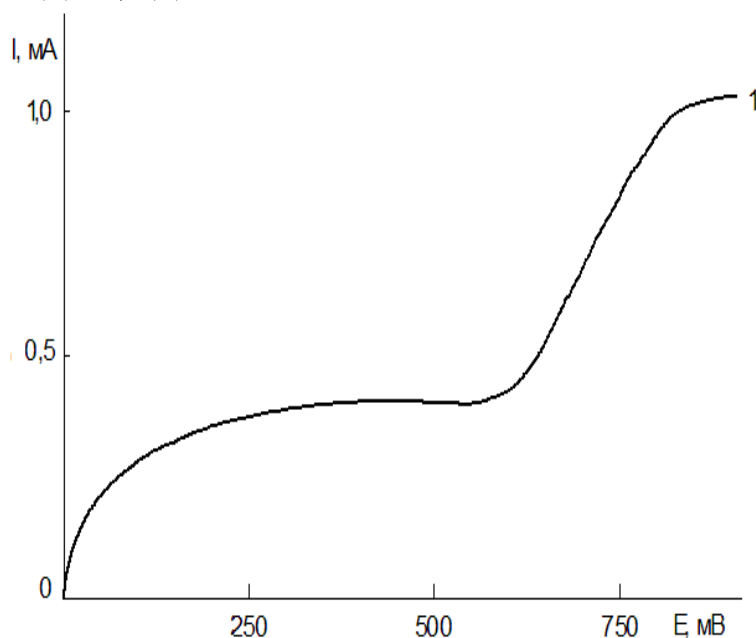


Рис. 5.9. Вольтамперометрические кривые *n*-крезола в различных экстрактах ПЭГ-2000 (1)

Фенол, *орто*- и *мета*-изомеры крезола (100-кратный избыток) не мешают определению *п*-крезола. Правильность разработанной методики оценена методом «введено-найдено» (табл. 5.10), предел обнаружения  $10^{-2}$  мг/л, методика апробирована на модельных растворах и подтверждена патентом РФ [86].

Таблица 5.10 Результаты вольтамперометрического определения *п*-крезола в водных растворах;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мкг/л				Найдено п-крезол, мг/л	W, %
фенол	Крезолы				
	о-	м-	п-		
10,0	10,0	10,0	10,0	9,8±0,98	10,0
100,0	100,0	100,0	10,0	9,7±0,95	9,8
1000,0	1000,0	1000,0	10,0	10,0±0,96	9,6

*Методика определения гидрохинона и метола.* Гидрохинон используется как антиоксидант для каучуков, ингибитор полимеризации виниловых мономеров, в проявителях фотоматериалов. При обработке фотоматериалов используют фиксажные растворы, попадают в сточные воды фотолабораторий и предприятий фотографической промышленности [87,88].

Отработанные проявители содержат восстановители различной активности – метол (сернокислая соль *п*-метиламинофенола) и гидрохинон. Даже с учётом максимального разбавления концентрация этих веществ значительно превосходит ПДК для сброса в коллекторы и водоемы. Так, по данным служб Роспотребнадзора, сбросы предприятий фотохимического профиля могут превышать для гидрохинона в 1150 раз, для метола в 37 раз [89].

Эти соединения являются опасными экотоксикантами, которые обладают высокой восстановительной способностью и могут привести

к значительному нарушению кислородного режима. В то же время ПДК метола (3 мг/л) и гидрохинона (0,1 мг/л) между собой различаются на порядок, что обуславливает необходимость их селективного определения в очищенных сточных водах.

Для решения аналитической задачи разработана методика определения гидрохинона и метола в кислых растворах без предварительного отделения сопутствующих веществ [90]. Для решения аналитической задачи применяли вольтамперометрический метод, включающий стадию предварительного экстракционного концентрирования с использованием в качестве экстрагента диоксана, а в качестве высаливателей опробованы  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Модельные смеси водной пробы по составу максимально приближены к очищенным сточным водам предприятий по производству киноплёнок [88].

В присутствии  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  не достигается необходимой полноты извлечения гидрохинона, фенола и формальдегида из водно-солевых растворов. На рис. 5.11 дана блок-схема экстракционно-вольтамперометрического способа определения гидрохинона и метола в очищенных сточных водах.

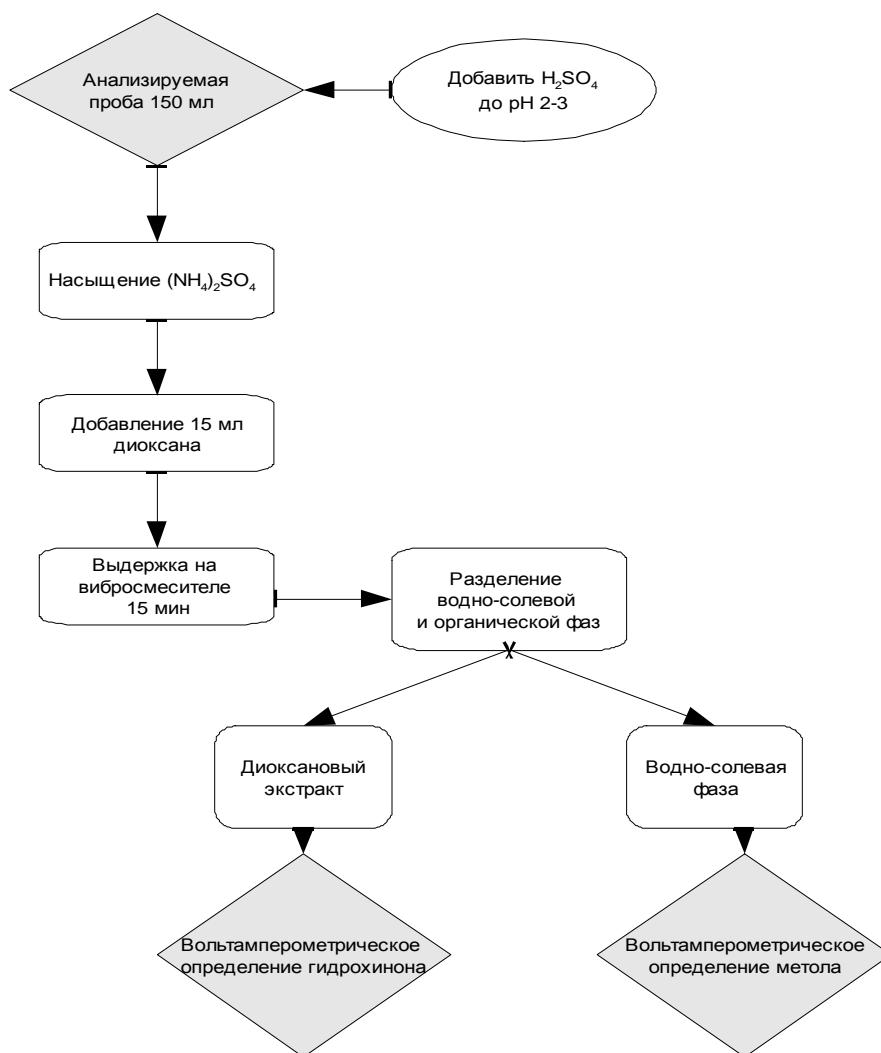


Рис. 5.11. Блок-схема вольтамперометрического определения гидрохинона и метола в сточных водах

Таблица 5.11. Результаты вольтамперометрического определения метола и гидрохинона,  $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $F_{\text{табл}}=6,4$ ,  $F_{\text{эксп}}=5,2$

Введено, мг/л		Найдено, мг/л	
метол	гидрохинон	метол	гидрохинон
1,00	1,00	$0,98 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,08$
0,10	0,10	$0,09 \pm 0,007$	$0,11 \pm 0,008$
0,01	0,01	$0,01 \pm 0,001$	$0,01 \pm 0,001$



Правильность полученных результатов оценивали методом «введено-найдено» (табл. 5.11), для этого гидрохинон и метол вводили в модельные растворы методом стандартных добавок (суммарная неучтенная погрешность 1,25 %,  $n=5$ ,  $P=0,95$ ).

Проведем сопоставление результатов вольтамперометрического определения гидрохинона и метола по предлагаемому и известному способам (см. табл. 5.12).

Таблица 5.12. Результаты вольтамперометрического определения метола и гидрохинона известным и предлагаемым способами  $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $F_{\text{табл}}=6,4$ ,  $F_{\text{эксп}}=5,2$

Известный способ			Предлагаемый способ			
Введено, мг/дм <sup>3</sup>		Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	Введено, мг/дм <sup>3</sup>		Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	
метол	гидрохинон	Общее содержание	Метол	гидрохинон	метол	гидрохинон
1,00	1,00	1,989±0,04	1,00	1,00	1,00±0,08	0,98±0,08
0,100	0,100	0,197±0,006	0,100	0,100	0,110±0,008	0,097±0,004
0,010	0,010	0,020±0,001	0,010	0,010	0,010±0,001	0,010±0,001

Разработанная методика позволяет отдельно определять метол и гидрохинон, а экстракционное концентрирование гидрохинона снижает предел обнаружения в 50 раз. С точки зрения воспроизводимости, обе методики равнозначны, что подтверждается равнозначностью дисперсий по  $F$ -критерию. Сравнение средних результатов по  $t$ -критерию подтверждает незначимость всех расхождений. Предлагаемый способ апробирован на примере отработанного фиксажного раствора для проявления цветной и черно-белой пленок (табл. 5.13).

Таблица 5.13. Результаты апробирования способа определения метола и гидрохинона в отработанных фиксажных растворах для проявления черно-белой пленки;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Разбавление исходного фиксажного раствора, раз	Найдено, мг/л			
	Метол	$S_r$	гидрохинон	$S_r$
100	1,50±0,20	0,17	0,50±0,04	0,04
1 000	0,13±0,01	0,009	0,09±0,01	0,009
10 000	Не обнаружено	-	Не обнаружено	-

Линейная зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией гидрохинона и метола сохраняется в интервале 0,01-1,00 мг/л, предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию [91], составляет 0,005 мг/л. Методика апробирована на модельных растворах и подтверждена патентом РФ [92]. Разработанные экстракционно-вольтамперометрические методики определения фенолов характеризуются низкими пределами обнаружения  $10^{-4}$  г/л; селективностью, суммарная ошибка определения не превышает 10 %, продолжительность единичного анализа 30-45 мин.

### 5.3. Экстракционно-хроматографические методики

Полученные полярные экстракты, содержащие различные фенолы, позволяют непосредственно проводить анализ экстрактов различными вариантами ВЭЖХ. Нами разработаны две экстракционно-хроматографические методики определения гидрофобных и гидрофильных фенолов при анализе модельных водных растворов.

*Нормально-фазовая ВЭЖХ.* Схема способа экстракционно-хроматографического определения фенолов в нормально-фазовом

варианте ВЭЖХ [93] приведена на рис. 5.14. По полученной хроматограмме (рис. 5.15) находили содержание фенола в экстракте.

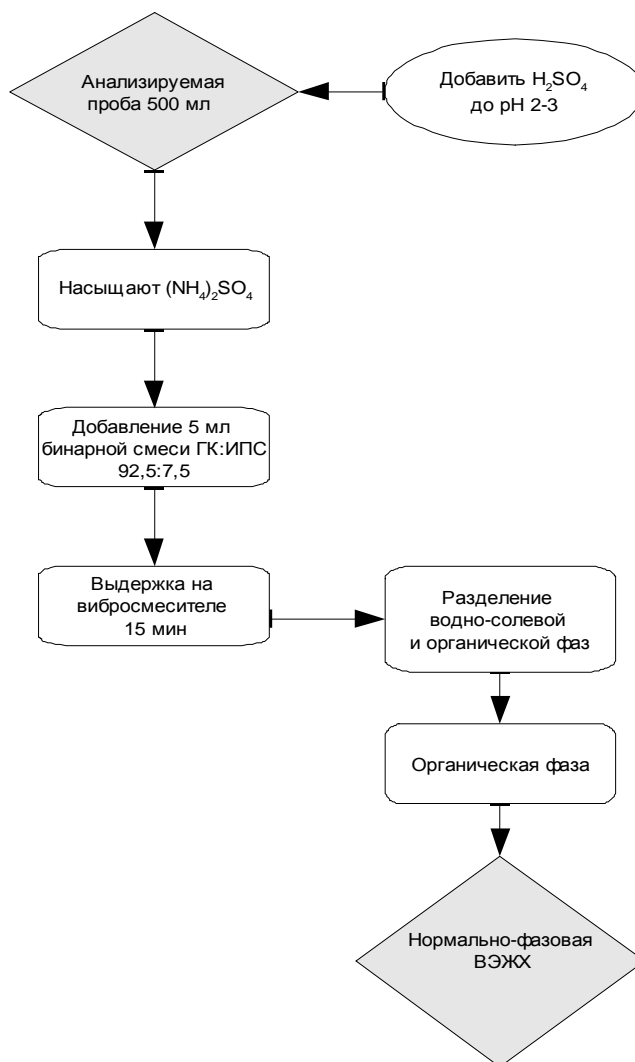


Рис. 5.14. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения фенолов в водных пробах

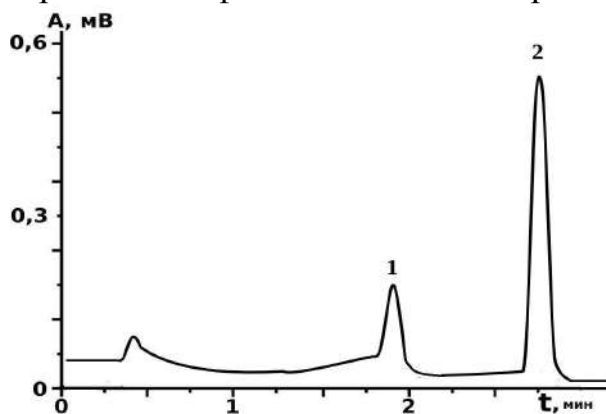


Рис. 5.15. Хроматограмма смеси фенола (2) и о-крезола (1), элюент гексан-ИПС (92,5:7,5), расход 100 мкл/мин; параметры колонки: сорбент Силасорб 600, зернение 7 мкм; размер колонки 2×64 мм;  $\lambda=270$  нм

Таблица 5.14 Результаты хроматографического определения фенола и *о*-крезола в экстракте на основе бинарной смеси;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л		$S_r \cdot 10^{-2}$	W, %
фенол	о-крезол	фенол	о-крезол		
1,0	1,0	0,99±0,075	0,98±0,076	3,2	7,6
10,0	10,0	9,80±0,234	9,82±0,235	9,1	2,4
100,0	100,0	99,95±1,530	99,94±1,535	59,5	1,5

*Определение эвгенола методом НФ ВЭЖХ.* Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) – душистое жидкое вещество с гвоздичным запахом, которое широко используется в качестве добавок в табачной, парфюмерной, пищевой промышленности и при изготовлении стоматологических материалов. По техническим условиям допустимо использование эвгенола со степенью чистоты не менее 95 %. Основной примесью в нём является гваякол (*орто*-метоксифенол), который часто служит исходным сырьем и до 20 неидентифицированных компонентов, суммарное количество которых не превышает 1%.

Существующая на предприятии-изготовителе эвгенола газохроматографическая методика требует большого расхода электроэнергии для поддержания высокой температуры термостата, оснащения лаборатории газовыми линиями и металлическим шкафом для хранения баллонов со сжатыми газами за пределами здания цеховой лаборатории. Кроме того, при длительном хранении эвгенола возможно образование димеров и олигомеров, которые могут быть обнаружены методом ВЭЖХ, но не способны хроматографироваться в условиях газовой хроматографии.

Таблица 5.15 Объёмы удерживания эвгенола в условиях НФ ВЭЖХ при использовании ПФ с различной полярностью

ПФ	Полярность, $P_{\text{сум}}^o$						
	0,016	0,022	0,027	0,0295	0,0396	0,047	0,117
ГК-ЭАТ	2720	1760	950	550	400	350	300
ГК-ИПС	2720	1220	420	356	254	220	210
ГК-ЭТА-ИПС	2720	1580	680	450	420	370	290
ГК-ДО-ИПС	2720	1600	700	556	350	325	285
ГК-ХФ	2720	1790	646	420	340	310	290
ГП-ЭЛ	2700	1200	435	356	310	300	285
ГК-ДО	2720	1165	780	560	400	350	325

В табл. 5.15. приведены объёмы удерживания  $V_R$  эвгенола в ПФ бинарных и трёхкомпонентных фазах: гексан – ИПС, гексан – диоксан, гексан – хлороформ, гептан – этанол, гексан – этилацетат, гексан – диоксан – ИПС, гексан – этилацетат – ИПС. Полярность ПФ оценивали рациональным критерием полярности, который более удобен для сопоставления элюирующей силы и полярности ПФ, состоящих из разбавителей и модификаторов различной природы, чем отдельные парциальные параметры, входящие в его состав. Этот критерий полярности позволяет с определённой достоверностью количественно сопоставить полярность и элюирующую силу ПФ, состоящих из отличающихся по природе модификаторов и разбавителей [17,18]. Найдено, что взаимосвязь объёмов удерживания и рационального критерия полярности описываются рациональной функцией 4-го порядка:

$$V_R = (a + bP_{\text{сум}}^o) / (1 + cP_{\text{сум}}^o + dP_{\text{сум}}^o{}^2), \quad (5.1)$$

где  $a, b, c, d$  – эмпирические коэффициенты (табл. 6.23).

Действительно, полученные данные удовлетворительно аппроксимируются уравнениями типа (5.1) (коэффициент корреляции, как правило,  $R > 0,99$ ) оптимизированными с использованием типовых компьютерных программ, например, SigmaPlot 4.1, коэффициенты рациональной функции  $V_R = f(P_{\text{сум}}^o)$  приведены в табл. 5.16.

Таблица 5.16. Значения коэффициентов  $a, b, c, d$  рациональной функции (5.1) для эвгенола в различных ПФ

ПФ	$a \cdot 10^2$	$b \cdot 10^3$	$C$	$d \cdot 10^3$	$R$
ГК-ЭТА	-10,1	4,9	-133,7	4,0	0,992
ГК-ИПС	-2,0	1,3	-116,4	3,4	0,996
ГК-ДО-ИПС	-9,3	4,2	-130,5	3,9	0,996
ГК-ЭТА-ИПС	-8,6	3,9	-128,8	3,8	0,993
ГП-ЭЛ	-7,6	1,8	-104,0	1,9	0,985
ГК-ХФ	-7,6	3,5	-126,0	3,7	0,995
ГК-ДО	-11,8	3,0	-116,0	2,3	0,993

Анализ данных приведённых в табл. 5.15 и 5.16 показывает, что в изоэлюотропных ПФ разброс параметров удерживания эвгенола не очень велик.

С другой стороны при  $P_{\text{сум}}^o = 0,024 \div 0,028$  этот сорбат имеет оптимальные значения  $V_R = 500 \div 900$  мкл, что соответствует временам удерживания 5-9 мин. Указанному диапазону полярности отвечает суммарная концентрация модификаторов 2-6 об. %, причём нижний предел – концентрация этанола или ИПС, а верхний – диоксана, хлороформа или этилацетата.

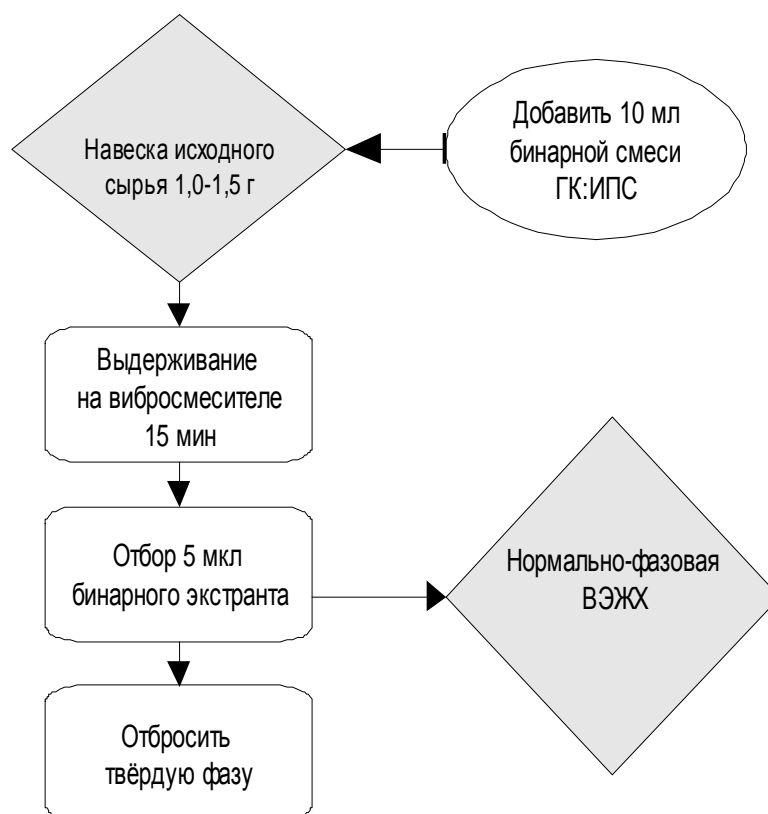


Рис. 5.16. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения эвгенола и гваякола в исходном сырье

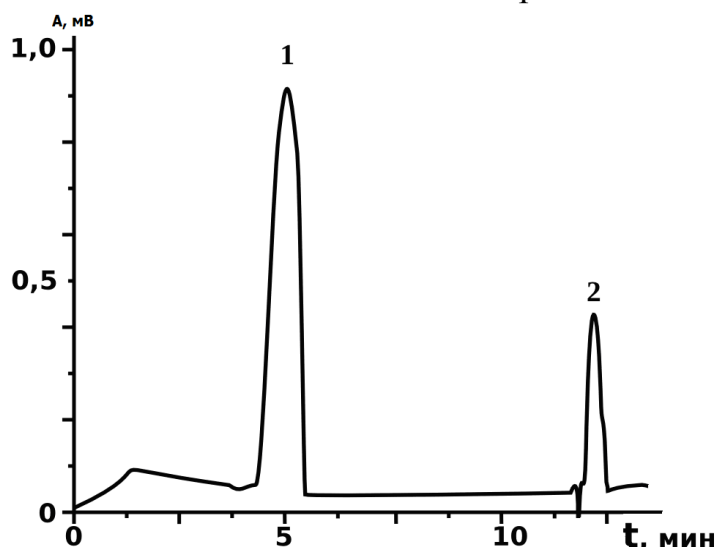


Рис. 5.17. Хроматограмма искусственных смесей эвгенола (1) и гваякола (2), элюент гексан-ИПС (92,5:7,5), расход 100 мкл/мин; параметры колонки: сорбент Силасорб 600, зернение 7 мкм; размер колонки 2×64 мм;  $\lambda=270$  нм времена удерживания: эвгенола – 5 мин; гваякола – 12 мин

Разработана методика экстракционно-хроматографического определения эвгенола и гваякола в исходном сырье, применяемом в качестве добавок в стоматологических материалах (рис. 5.16) [94]. Хроматограмма неочищенного образца эвгенола приведена на рис. 5.17. Объёмы удерживания гваякола и основных примесей (500-1200 мкл/мин), позволяют их уверенно разделять по предлагаемой методике.

Разработанная и оптимизированная для массовых анализов методика апробирована в течение года на серии промышленных образцов эвгенола, используемых в ОО «Целит» (г. Воронеж) в стоматологических материалах.

### **5.3.1. Определение фенолов в различных объектах методом ОФ ВЭЖХ**

Гидрофильные фенолы, такие как дигидроксibenзолы, лучше экстрагируются обводнёнными гидрофильными растворителями, чем алкилфенолы, для их вымывания из колонки требуются ПФ с уменьшенной элюирующей силой, т.е. содержащие большее количество воды, что и было учтено в разработанной методике анализа с применением изократического обращённо-фазового варианта ВЭЖХ (рис. 5.18).

Достоверность полученных результатов проверяли методом «введено-найдено». Суммарная неучтённая систематическая погрешность составляла 1,25 % при  $n=5$ ;  $P=0,95$ ;  $t_{табл}=2,78$ ;  $F_{табл}=6,4$ . Результаты хроматографического определения гидрохинона, резорцина и пирокатехина в двух модельных водных



пробах приведены в табл. 5.17. Предел обнаружения ( $c_{min}$ ), рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,05 мг/л [91].

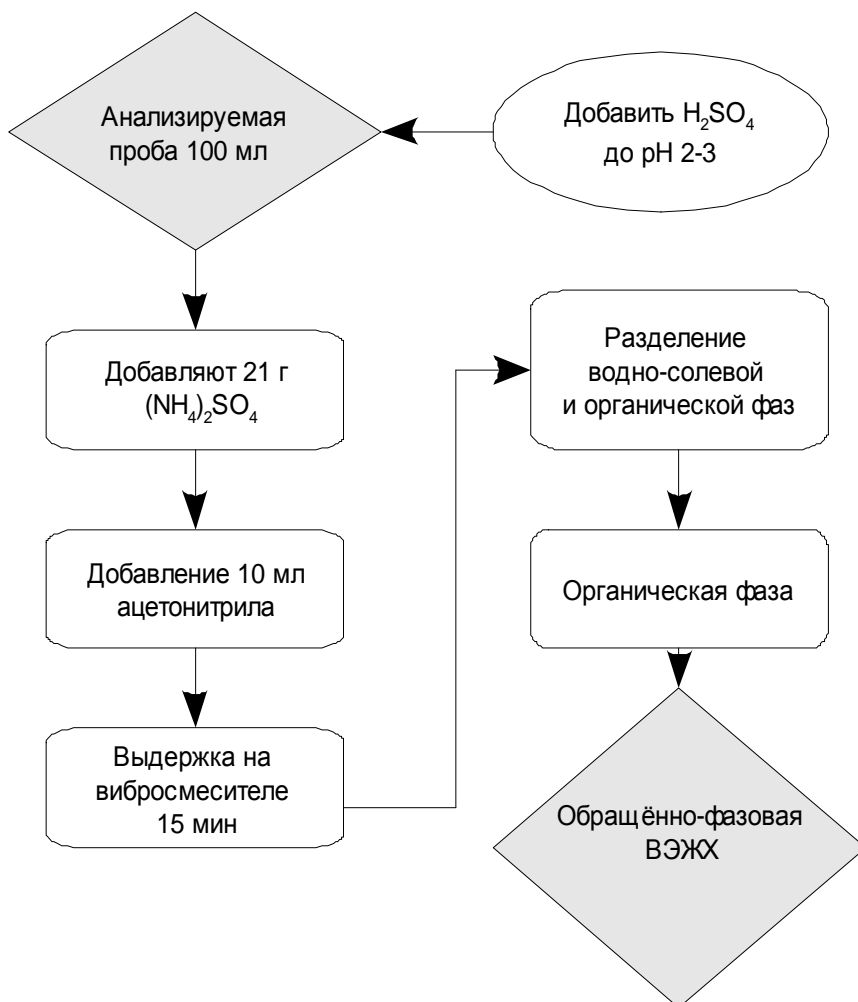


Рис. 5.18. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения фенола в водных пробах

Полученные результаты надежны ( $t_{расч} < t_{табл}$ ) и воспроизводимы. Систематическая погрешность среднего результата незначима, поэтому можно считать, что доверительная граница суммарной погрешности равна доверительной границе случайной погрешности.

Таблица 5.17. Результаты определения двухатомных фенолов в водных пробах ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Введено, мг/л			Найдено, мг/л			$S_r$
гидрохин он	пирокате хин	резорцин	гидрохинон	пирокатехин	резорцин	
1,023	1,015	0,996	1,009±0,081	1,007±0,082	1,002±0,052	0,070
0,105	0,098	0,102	0,097±0,008	0,103±0,017	0,105±0,016	0,015

Экстракционно-хроматографическая методика контроля дигидроксibenзолов запатентована [95]. Данная методика хорошо сочетается с низкотемпературной ЖЖЭ фенолов ацетонитрилом. При низких температурах  $-10 \div -4$  ацетонитрил образует обводненную самостоятельную органическую фазу. Условия хроматографирования описаны в разделе 2.4.3. Времена удерживания: фенол – 2,5 мин, крезолы – 2,7 мин (изомеры не разделяются), *о-трет*-бутилфенол – 4,1 мин (рис.5.19). Концентрацию фенолов в экстракте  $c$  определяют по градуировочному графику  $S=a \cdot c$  (линейные диапазоны  $0 \div 1,20$  мг/л).

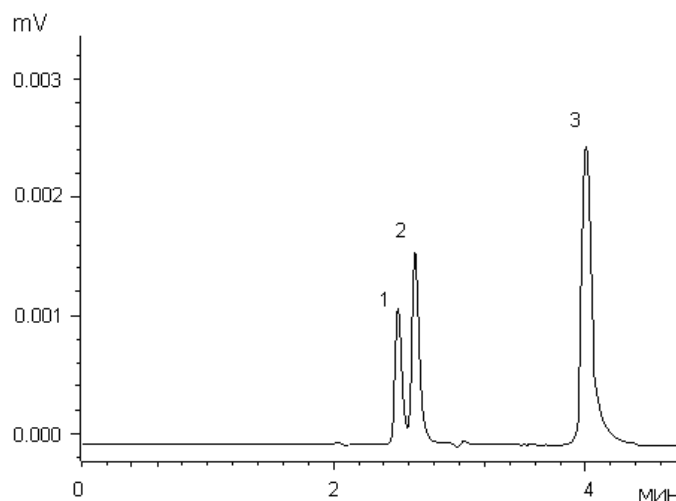


Рис. 5.19. Хроматограмма смеси фенолов в условиях изократической обращённо-фазовой ВЭЖХ: Nucleosil 100-C18, 4×250 мм; вода – ацетонитрил, 1:4, расход 1 мл/мин, УФ 274 нм. 1 – фенол; 2 – *о*-крезол; 3 – *о-трет*-бутилфенол

Продолжительность анализа с пробоподготовкой 40-45 минут, что на 10-15 мин меньше, чем с применением ЖЖЭ в присутствии высаливателя [96], и в 3-4 раза меньше, чем с применением экстракции с вымораживанием [97].

### **5.3.2. Определение содержания фенольных антиоксидантов в присутствии низших фенолов в рулонных и плиточных отделочных строительных материалах**

В настоящее время для анализа фенолов в строительной индустрии применяют трудоёмкие способы, требующие не только затрат времени, но и использования токсичных и дорогих реактивов [98]. Учитывая то, что ацетонитрил уже использовался для экстракции фенолов из пластиков [99], и опираясь на наши данные, разработана методика экстракции фенолов из полимерсодержащих отделочных строительных материалов (обои, потолочная и настенная плитка, материал жалюзи, линолеум, ковролин) с использованием в качестве экстрагента системы азеотропная смесь ацетонитрил – вода и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в качестве высаливателя. Данный способ извлечения фенолов из твёрдой матрицы использовали, как для спектрофотометрической, так и для жидкостнохроматографической методик [100].

Сопоставим разработанные методики с типовой титриметрической методикой [98]. Алгоритмы выполнения анализа по титриметрической, спектрофотометрической и хроматографической методикам представлены на единой блок-схеме 5.20. Все методики были апробированы при анализе моющих обоев, потолочной плитки,

линолеума и материала жалюзи [100]. В табл. 5.18 приведен сравнительный анализ рассмотренных методик.

Таблица 5.18. Сравнительная характеристика используемых методов для определения фенолов в строительных материалах

Метод	Число операций	Преимущества	Недостатки и проблемы
титриметрический	8	высокая точность определения, не требуется дорогостоящее оборудование	трудоёмкость и длительность анализа, неселективность
спектрофотометрический	6	сокращение времени анализа и числа операций, расхода реагентов, повышение чувствительности	неселективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции
ВЭЖХ	7	сокращение времени анализа и реагентов, повышение чувствительности, высокая селективность анализа	дорогостоящее оборудование, необходимость высокой квалификации оператора

Результаты анализа строительных и отделочных материалов приведены в табл. 5.20 и 5.21. На рис. 5.21 в качестве примера дана

хроматограмма определения фенолов в линолеуме в условиях ОФ ВЭЖХ.

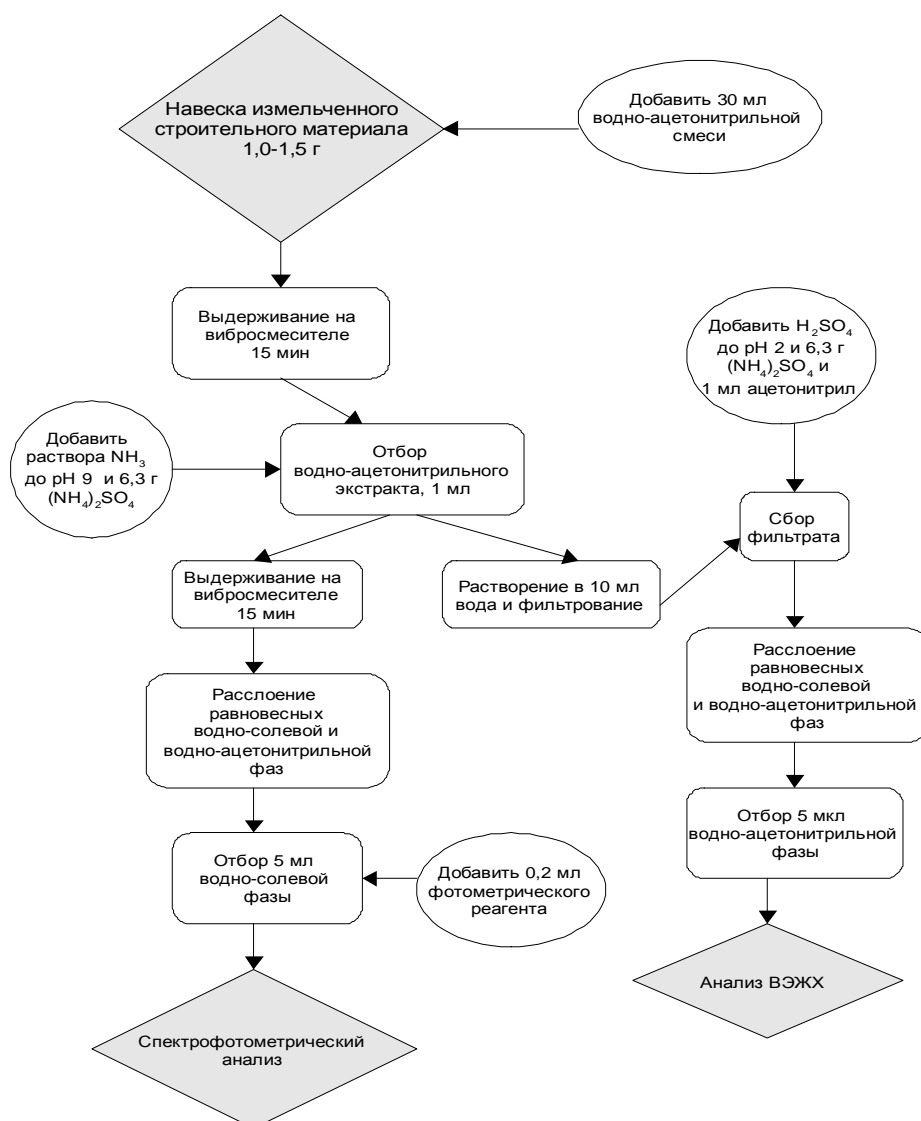


Рис. 5.20. Единая блок-схема анализ строительных и отделочных материалов по спектрофотометрической и хроматографической методикам

Достоверность полученных результатов данными методиками проверяли методом «введено-найдено» (табл. 5.19). Полученные результаты надежны ( $t_{расч} < t_{табл}$ ) и воспроизводимы.

Таблица 5.19. Результаты определения фенолов различными способами;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
фенол, крезолы, <i>о-трет</i> -бутилфенол, ионол	«фенольный индекс»*				
0,1	0,59±0,01				1,7
0,01	0,060±0,002				3,3
фенол, крезолы, <i>о-трет</i> -бутилфенол, ионол	«фенольный индекс»**				
0,1	0,57±0,04				5,0
0,01	0,058±0,005				8,6
хроматографический					
фенол, крезолы, <i>о-трет</i> -бутилфенол, ионол	фенол	крезолы	<i>о-трет</i> -бутилфенол,	ионол	
0,1	0,1±0,005	0,30±0,02	0,1±0,004	0,1±0,006	5,0
0,01	0,01±0,001	0,03±0,003	0,01±0,001	0,01±0,001	10,0

\*титриметрический метод (иодометрия); \*\*спектрофотометрический метод.

Таблица 5.20. Содержание свободных фенолов в водно-ацетонитрильных экстрактах по спектрофотометрическим данным

Материалы*	Содержание фенола, мг/л
Обои виниловые на бумажной основе «супермойка»	0,0033 <sup>1</sup> ; 0,0020 <sup>2</sup>
Обои виниловые на флизелиновой основе	0,0020 <sup>1</sup> ; 0,0023 <sup>2</sup>
Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст	0,0058 <sup>1</sup> ; 0,0033 <sup>2</sup>
Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	0,0097 <sup>1</sup> ; 0,0049 <sup>2</sup>
Обои бумажные с одностойные гофрированные	0,0035 <sup>1</sup> ; 0,0022 <sup>2</sup>
Обои бумажные влагостойкие, покрытые водостойкими латексами	0,0010 <sup>1</sup> ; 0,0033 <sup>2</sup>
Обои бумажные дуплексные (двойная бумага)	0,0091 <sup>1</sup> ; 0,0039 <sup>2</sup>
Обои бумажные одностойные	0,0028 <sup>1</sup> ; 0,0017 <sup>2</sup>

\*- производитель: «V.I.P.class», Украина; <sup>1</sup> – материалы после трехмесячной эксплуатации; <sup>2</sup> – материалы, не подвергавшиеся световому и атмосферному воздействию.

Найдено, что в отделочных материалах (табл. 5.21) имеются в наличии свободные фенолы (как в водных смывах, так и в ацетонитрильных экстрактах из этих материалов).

Суммарное содержание фенолов в смывах превышает ПДК для фенола в водопроводной воде в 1,25-3 раза, но не превышает фенольный индекс (сумма содержаний фенола, крезолов и ксиленолов, равная 0,25 мг/л для водопроводной воды). В ацетонитрильных экстрактах содержание фенолов в 1,5-4 раза выше, чем в водных смывах. Обнаружено, что при эксплуатации рулонных материалов в течение трёх месяцев содержание свободных фенолов в ацетонитрильном экстракте возрастает, как правило, в 1,6-2,5 раза, что можно объяснить деструкцией компонентов рулонного материала (полимеров, наполнителей, бумаги и красителей) за счёт воздействия внешних факторов.

Наличие в материалах токсичных низкомолекулярных фенолов может быть связано и с тем, что они используются либо как мономеры для получения поликонденсационных полимеров, либо как антисептики, фунгициды и дешёвые антиоксиданты и светостабилизирующие добавки.

Анализ ацетонитрильных экстрактов из обоев и жалюзи с помощью ВЭЖХ с УФ-детектированием показал наличие во всех изученных материалах свободного фенола, крезолов и фенольных антиоксидантов типа ионола (от 3 до 5 соединений фенольного или ароматического типа в образце), причем в обоях с полимерными покрытиями на основе полиакрилатов и латексов суммарное количество свободных фенолов в 2-3 раза выше, чем в обоях с виниловыми покрытиями и без полимерных покрытий.

Таблица 5.21. Содержание свободных фенолов в водно-ацетонитрильных экстрактах, по данным ВЭЖХ

Материалы	Количество обнаруженных аналитов	Идентифицированные аналиты	Содержание фенолов, мг/л
Обои виниловые на бумажной основе «супермойка»	1	Фенол	0,0033 <sup>1</sup> ; 0,0020 <sup>2</sup>
Обои виниловые на флизелиновой основе	1	Фенол	0,0020 <sup>1</sup> ; 0,0023 <sup>2</sup>
Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст	4	фенол крезолы о-трет-бутилфенол	0,0058 <sup>1</sup> 0,0082 <sup>2</sup> 0,0038 <sup>2</sup> 0,0077 <sup>2</sup>
Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	4	Фенол крезолы о-трет-бутилфенол	0,0097 <sup>1</sup> 0,0029 <sup>2</sup> 0,0044 <sup>2</sup> 0,0098 <sup>2</sup>
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн синий»	4	фенол крезолы о-трет-бутилфенол ионол	0,0022 <sup>2</sup> 0,0080 <sup>2</sup> 0,0255 <sup>2</sup> 0,0093 <sup>2</sup>
Жалюзи тканевые, пропитанные полимерной основой «Лайн тёмно-синий»	2	крезолы о-трет-бутилфенол	0,0086 <sup>2</sup> 0,0103 <sup>2</sup>
Потолочная полимерная плитка белая со светло-коричневыми фрагментами	4	фенол крезолы о-трет-бутилфенол ионол	0,0014 <sup>2</sup> 0,0140 <sup>2</sup> 0,0137 <sup>2</sup> 0,0310 <sup>2</sup>
Отделочные полимерные панели белые	3	фенол о-трет-бутилфенол ионол	0,0350 <sup>2</sup> 0,0235 <sup>2</sup> 0,0155 <sup>2</sup>
Линолеум коричневый с паркетным рисунком	3	фенол о-трет-бутилфенол ионол	0,0023 <sup>2</sup> 0,0961 <sup>2</sup> 0,0621 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> – материалы после трехмесячной эксплуатации;

<sup>2</sup> – материалы, не подвергавшиеся световому и атмосферному воздействию.



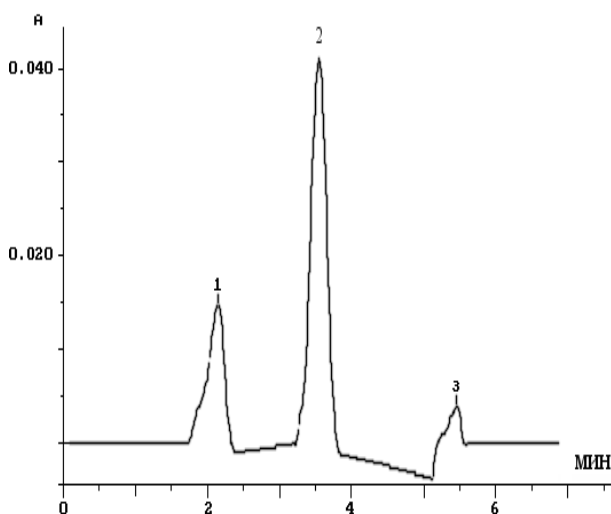


Рис. 5.21.  
Хроматографическое  
определение  
фенолов в линолеуме  
в условиях  
обращенно-фазовой  
ВЭЖХ: 1 – фенол; 2 –  
о-*трет*-бутилфенол;  
3 – ионол

Следует отметить, что токсичность крезолов в 4 раза меньше токсичности самого фенола, а алкилфенолов (ПДК 0,1 мг/л) – в 100 раз. Можно заключить, что исследованные материалы в целом были безопасны при правильной эксплуатации в условиях типового офисного помещения.

### 5.3.3. Определение ионола в присутствии низших фенолов в маслах методом ОФ ВЭЖХ

Актуальной задачей является извлечение и анализ фенолов в таких гидрофобных системах, как растительные и минеральные масла. Из-за сильного сродства фенолов, в особенности гидрофобных, к масляной фазе применение метода ЖЖЭ для концентрирования фенолов гидрофильными растворителями из масел проблематично.

Известно, что антиоксиданты фенольного типа (индивидуально или их смеси) широко применяют как ингибиторы окисления масложировой продукции и трансформаторных масел, они

присутствуют в полимерном упаковочном материале. Некоторые растительные масла (например, пальмовое, пальмоядровое), даже свежеработанные, содержат большое количество свободных жирных кислот, количество которых при хранении быстро возрастает. Это связано со способностью масел к самопроизвольному гидролизу, за счёт присутствия в них ферментов, способствующих эффективному расщеплению триглицеридов. В связи с этим, для повышения стойкости при хранении в эти масла обязательно вводят антиоксиданты (алкилгаллаты, *трет*-бутилгидроксихиноны, 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксианизол, ионол). В то же время добавки антиоксидантов в дорогие сорта растительных масел не предусмотрены, некоторые из перечисленных антиоксидантов не допускаются для использования в средах (заменителях молочного жира).

Обнаружение фальсификации и контроль качества и безопасности масложировой продукции является актуальной проблемой, требующей разработки эффективных методик определения антиоксидантов в этой продукции. В стандартизированной методике их определения в жирах используется насадочная ГЖХ. Жиры вводят без пробоподготовки в специальный инжектор для удерживания нелетучих жиров или форколону, заполненную силанизированной стеклянной ватой или стеклянными шариками и нагретую до 250°C. Периодически форколону загрязняется жирами, и наполнитель форколони необходимо менять [101].

Применение прямого ввода жиров в случае ВЭЖХ также приводит к быстрому загрязнению предколонок и, в конечном счёте, уменьшает время жизни основных колонок. В режиме ОФ ВЭЖХ для успешного элюирования триглицеридов через колонку требуется

практически безводный ацетонитрил, модифицированный малополярными растворителями (диэтиловым эфиром, метиленхлоридом и пр.), которые резко усиливают элюирующую силу ПФ. В этих условиях фенольные антиоксиданты плохо удерживаются и не разделяются. Наряду с малотоксичными пространственно-затруднёнными фенольными соединениями в масложировой продукции при нарушении технологии производства и условий хранения могут накапливаться фенол и крезолы, ПДК которых на несколько порядков ниже, чем у антиоксидантов фенольного типа.

Для более полного извлечения фенолов из масляной фазы с целью последующего анализа методом ВЭЖХ вместо ацетонитрила в качестве экстрагента был испытан ИПС. Этот спирт относительно хорошо растворяется маслами и в то же время сам хорошо растворяет фенолы, как в молекулярном, так и ионном виде. Он хорошо совместим как с гексаном, так и с водой, благодаря такой универсальности он может быть использован в пробоподготовке как для НФ, так и ОФ ВЭЖХ. ИПС лучше, чем ацетонитрил, при действии высаливателя образует отдельную от водно-солевого раствора гидрофильную бинарную фазу.

Была выдвинута рабочая гипотеза, заключающаяся в том, что при введении в масла водно-изопропанольного раствора  $\text{NH}_3$  фенолы переходят в ионную форму и мигрируют из масляной в изопропанольную фазу. Затем при подкислении и действии высаливателя можно получить изопропанольный экстракт молекулярных фенолов (рис. 5.22).

В ходе исследований по проверке рабочей гипотезы были апробированы экстракционные системы: водно-этанольный раствор

КОН, водно-изопропанольные растворы КОН и  $\text{NH}_3$ . Найдено, что в спиртовых растворах КОН в результате реакций омыления образуется устойчивая эмульсия, затрудняющая пробоподготовку. При использовании водно-изопропанольного раствора  $\text{NH}_3$  образование эмульсии не отмечено. Таким образом, применение этого раствора может быть использовано для извлечения фенолов из масляной фазы при  $\text{pH}=9-10$ .

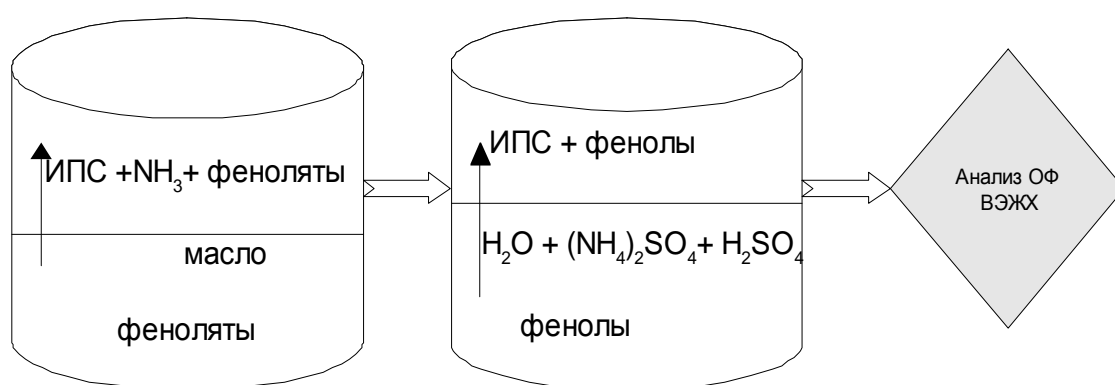


Рис. 5.22. Схема двойной ЖЖЭ фенолов изопропанолом из гидрофобной жидкости

Однако щелочные растворы разрушают сорбенты на основе силикагеля, кроме того, фенолы целесообразно перевести в молекулярную форму, поэтому в пробоподготовке к анализу методом ВЭЖХ предусмотрена дополнительная стадия. Для этого изопропанольную фазу растворяли в воде и подкисляли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{pH}=2-3$ . Следует отметить, что небольшое количество масляной фазы все же остается в изопропанольном экстракте.

Для определения подходящих условий анализа ионола ( $\log P=5,54$ ) в присутствии фенола и алкилфенолов ( $\log P=1,64\div 3,35$ ) методом изократической ОФ ВЭЖХ использованы данные и алгоритм

оптимизации. Ниже приведена блок-схема методики определения фенольных соединений в растительном масле (рис. 5.23). Результат хроматографического разделения алкилфенолов в растительном масле изображён на рис. 5.24.

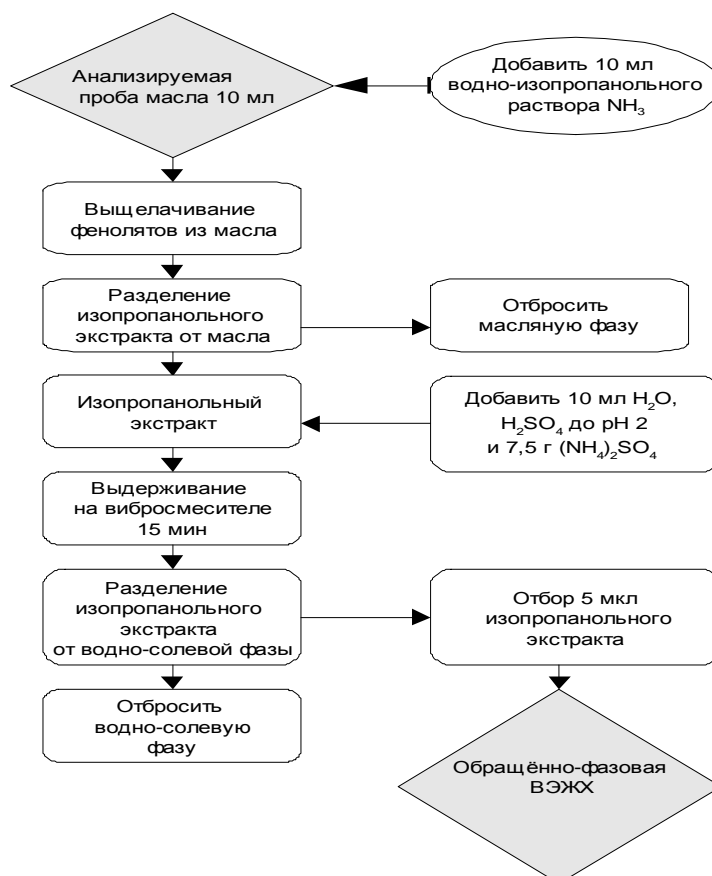


Рис. 5.23. Блок-схема методики определения фенольных соединений в растительных маслах с помощью ОФ ВЭЖХ

Улучшить разрешение пиков фенола и крезолов (изомеры не разделяются) можно, используя градиентный режим. Однако разделение пиков фенола и крезолов в наших условиях  $R_s = 1,11$ , они разделены почти до базовой линии, что дает возможность использовать в рутинных анализах более экономичный изократический режим. Градуировочные графики были линейны в диапазоне  $c = 0 \div 1,5$  мг/л.

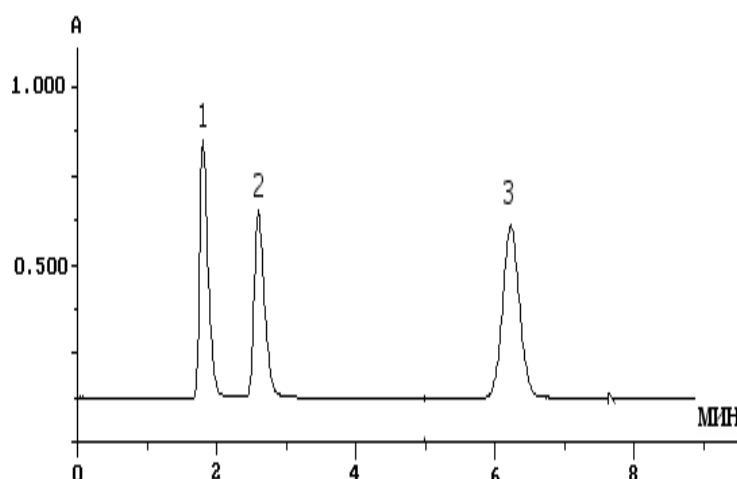


Рис. 5.24. Хроматографическое разделение алкилфенолов в условиях изократической ОФ ВЭЖХ (Nucleosil 100-C18, 5 мкм, 4×250 мм, 274 нм, вода – ацетонитрил 1:4, расход элюента 1 мл/мин, пробы 20 мкл): 1 – фенол; 2 – *о-трет*-бутилфенол; 3 – ионол

Таблица 5.22 Результаты определения фенолов в модельных смесях

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
	фенол	крезолы	<i>о-трет</i> -бутилфенол	ионол	
фенол, крезолы, <i>о-трет</i> -бутилфенол, ионол					
1,00	1,05±0,05	3,07±0,07	0,98±0,04	0,97±0,03	4,8
0,10	0,09±0,007	0,29± 0,008	0,11±0,006	0,09±0,004	7,7

Выбор диапазона градуировки был обусловлен необходимостью обнаружения низших фенолов на уровне от 0,5 до 1000 ПДК. За счёт экстракционного концентрирования предел обнаружения фенола в растительных маслах составил 0,0005 мг/л (0,5 ПДК), крезолов – 0,0006 мг/л (0,15 ПДК), ионола – 0,015 мг/л. Достоверность полученных результатов проверяли методом «введено-найденно» (табл. 5.22). Полученные результаты надежны ( $t_{расч} < t_{табл}$ ) и воспроизводимы [91]. Систематическая погрешность среднего

результата незначима, поэтому можно считать, что доверительная граница суммарной погрешности равна доверительной границе случайной погрешности.

Разработанная методика запатентована [102] и может быть адаптирована для анализа антиоксидантов фенольного типа и низших фенолов при их совместном присутствии не только в масложировой продукции, но и в трансформаторных маслах, при этом следует только контролировать плотность масла, так как она может быть выше плотности изопропанольного слоя.

#### **5.3.4. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом ОФ ВЭЖХ**

Нередко наряду с фенолами из твёрдой матрицы могут экстрагироваться гидрофобные или гидрофильные компоненты, находящиеся в матрицах в несвязанном виде. В этом случае возникает задача удаления мешающих примесей из анализируемой пробы. Одним из таких случаев является проблема хроматографического определения капсаициноидов и ионола в обезболивающих перцовых пластырях, в состав которых в качестве основных активных компонентов наряду с капсаициноидами вводят большое количество анальгина. Для стабилизации каучуковой основы пластырей в него добавляют антиоксидантную присадку – ионол [103-105]. Кроме этого, перцовые пластыри содержат заметное количество каротиноидов, также мешающих определению.

Капсаицин, как и ионол, являются гидрофобными *орто*-замещёнными производными фенола (критерий гидрофобности КП

$\log P = 3,66$ , а ионола  $\log P = 5,54$ ). Эти вещества практически не растворимы в воде, но умеренно растворимы в спиртах [106].

Содержание анальгина в пластыре в 40 раз превышает суммарное количество капсаициноидов. Методики ВЭЖХ контроля капсаициноидов разработанные и аттестованные для его анализа в пластыре [103-105], не содержащем анальгин, оказались малопригодны для новой лекарственной формы с его добавкой, так как широкий хроматографический пик анальгина уменьшает надежность определения капсаициноидов. В связи с этим актуальной стала задача модификации пробоподготовки с разделением этих компонентов.

Анальгин является полярным гетероциклическим соединением, он хорошо растворим в воде и слабо растворим в спиртах [49]. В качестве экстрагентов испытаны системы ацетонитрил, ИПС, ацетон, этанол и их смеси с водой в присутствии различных высаливателей ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Найдено, что извлекаемые вещества – капсаициноиды и ионол – наиболее полно экстрагируются ИПС при однократной экстракции (степени извлечения 95 и 98 % соответственно), а анальгин не переходит в органическую фазу (степень извлечения  $\sim 0$  %), то есть происходит разделение этих компонентов на стадии экстракции. Экстракт на основе ИПС в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержит небольшое ( $\sim 2$  об. %) количество воды, которая незначительно разбавляет ИПС, при этом наличие воды повышает его экстракционную способность.

В известной методике анализа капсаициноидов в пластыре [103] для пробоподготовки точную навеску пластыря произвольно разрезают на полоски, освобождают полоски от защитного покрытия,



помещают в круглодонную колбу, заливают водным раствором этанола 54 % и кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 15 мин. После охлаждения вытяжку количественно переносят в мерную колбу, извлечение капсаициноидов повторяют ещё раз. Полученный водно-этанольный раствор после фильтрации используют для анализа методом ВЭЖХ. В качестве ПФ применяют этанольный 54% раствор, в качестве НФ – Сепарон С18 или аналогичный сорбент.

Недостатками этой методики являются высокая растворимость анальгина в водно-спиртовом экстрагенте, в результате чего его присутствие на хроматограмме затрудняет определение капсаициноидов, высокая вязкость, близкая к эквиобъёмному составу ПФ этанол – вода, что приводит к уменьшению надежности работы микроколоночного хроматографа и дополнительному уширению хроматографических пиков. Эксперимент показал, что ЭС на основе ИПС и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может быть успешно использована для решения данной аналитической задачи. ГСО капсаицина представляет собой смесь этого вещества с дигидроксикапсаицином с установленным количественным соотношением. На рис. 5.25 приведена хроматограмма стандартного образца капсаицина, выделенного из красного стручкового перца.

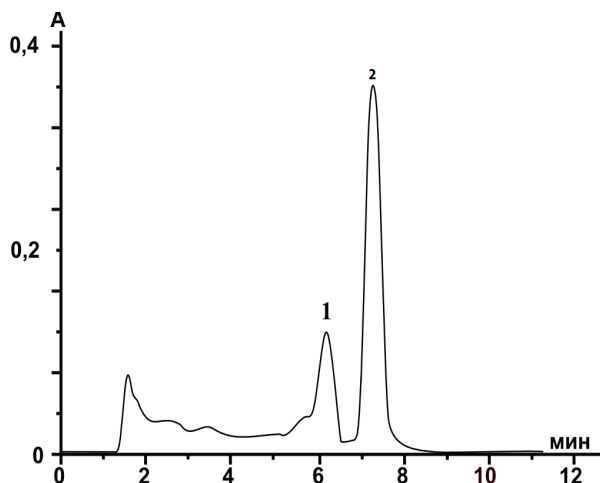


Рис. 5.25. Хромотограмма раствора стандартного образца капсаицина (ВФС 42-1753-87). Условия анализа приведены в главе 2: 1 – капсаицин, 2 – дигидрокапсаицин

Ниже приведена блок-схема усовершенствованной методики контроля капсаициноидов и ионола с учётом требований разрабатываемой вновь фармакопейной статьи на новую лекарственную форму перцового пластыря с обезболивающим эффектом (рис. 5.26).

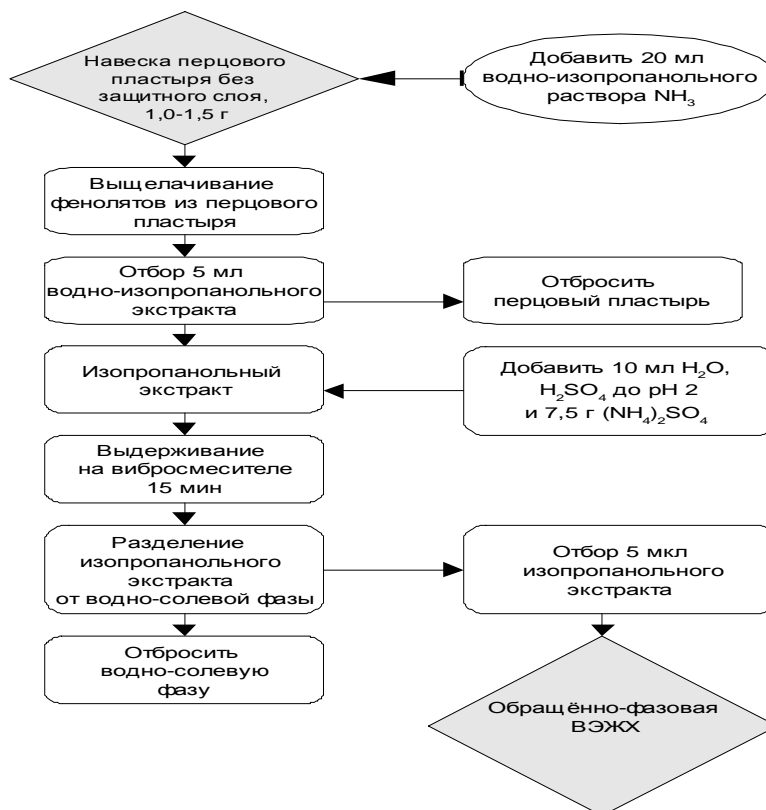


Рис. 5.26. Блок-схема усовершенствованной методики контроля капсаициноидов и ионола

Методика была испытана на реальных образцах перцовых пластырей, содержащих и не содержащих анальгин, и пластырей, не содержащих перцовых экстрактов. На рис. 5.27 и 5.28 приведены для примера две хроматограммы анализа по рассматриваемой методике.

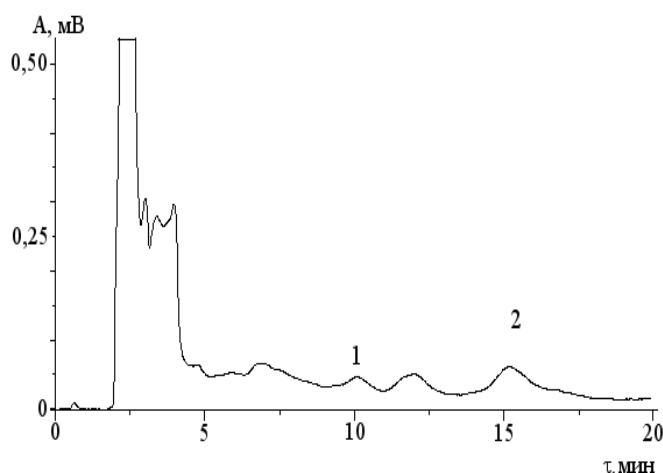


Рис. 5.27 Хроматограмма экстракта из перцового пластыря, полученная с применением изократического режима ОФ ВЭЖХ, сорбент Диасорб 130 С16Т, ПФ ацетонитрил – вода (1:1), расход 70 мкл/мин, 274 нм: 1, 2 – пики капсаициноидов

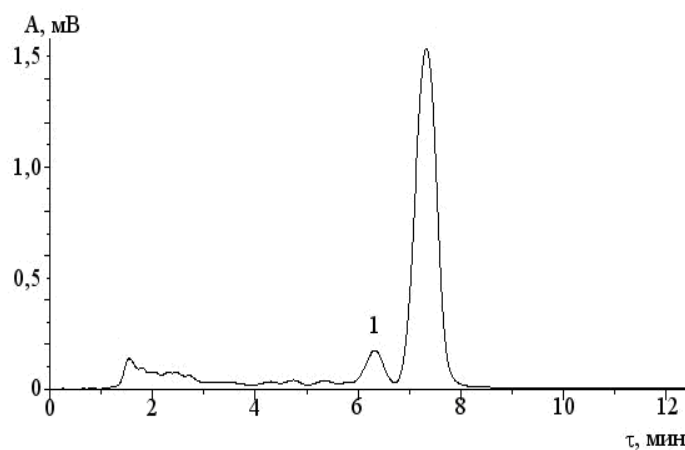


Рис. 5.28. Хроматограмма экстракта из перцового пластыря, полученная с применением изократического режима ОФ ВЭЖХ, сорбент Диасорб 130 С16Т, ПФ ацетонитрил – вода (4:1), расход 120 мкл/мин, 274 нм: 1 – пик ионола

Как видно из этих хроматограмм, оптимизированные условия анализа капсаициноидов и ионола различаются, общей остается протокол пробоподготовки.

Достоверность полученных результатов данной методикой проверяли методом «введено-найдено» (табл. 5.23). Полученные результаты надежны ( $t_{расч} < t_{табл}$ ) и воспроизводимы; систематическая погрешность среднего результата незначима, поэтому можно считать, что доверительная граница суммарной погрешности равна доверительной границе случайной погрешности.

Таблица 5.23. Результаты определения ионола, капсаициноидов и анальгина экстракционно-хроматографическим способом ;  $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $F_{табл}=6,4$ ,  $F_{экср}=5,2$

Введено, мг/л			Найдено, мг/л				
ионол	капсаициноиды	Анальгин	ионол	$S_r$	капсаициноиды	$S_r$	анальгин
4,0	1,0	2,0	$3,9 \pm 0,1$	0,099	$0,9 \pm 0,1$	$0,099$	—
0,40	0,1	0,2	$0,40 \pm 0,02$	0,019	$0,09 \pm 0,01$	$0,01$	—
0,04	0,01	0,02	$0,04 \pm 0,001$	0,001	$0,01 \pm 0,002$	$0,002$	—

Хроматографическое определение капсаициноидов и ионола с экстракционным разделением аналитов характеризуется селективностью, низкими пределами обнаружения, правильностью и воспроизводимостью получаемых результатов. Продолжительность анализа вместе с пробоподготовкой ~ 60 мин. Определение капсаициноидов и ионола проводили с пробами новый пластыря, использованного по назначению и пластыря с просроченным сроком годности (табл. 5.24).

Таблица 5.24. Результаты испытания способа определения капсаициноидов и ионола при анализе различных образцов пластырей ;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Анализируемый пластырь	Найдено, мг/л	
	капсаициноиды	ионол
Свежепроизведенный пластырь	0,11±0,02	0,36±0,02
Пластырь, использованный по назначению	-	0,14±0,01
Пластырь с просроченным сроком годности	0,10±0,03	0,36±0,03

Результаты анализа различных пластырей подтверждают, что основным лечебным свойством обладают капсаициноиды, и при использовании пластыря «по способу применения» капсаициноиды практически полностью расходуются [104], поэтому в таких пробах они не обнаружены. Ионол лишь частично расходуется, так как каучуковая основа пластыря нарушается при его применении. Проанализированы пробы пластыря с просроченным сроком годности, в результате анализа не было обнаружено изменений концентраций ионола и капсаициноидов в составе пластырей.

Рассмотренная усовершенствованная методика контроля капсаициноидов в перцовом пластыре с обезболивающим эффектом успешно апробирована в ОАО «Верофарм», г. Воронежа и может быть рекомендована для валидации и включения в изменённую фармстатью.

### 5.3.5. Определение синэстрола в масле методом ОФ ВЭЖХ

Синэстрол (Synoestrolum) или 4,4'-(1,2-диэтил-1,2-этандиол) бисфенол – синтетический эстрогенный препарат фенольного строения, производное стильбена. Синэстрол оказывает специфическое лечебное действие, его выпускают в формах таблеток

по 1 мг или растворов 0,1 % (1 мг в ампулах объёмом 1 мл) и 2 % (20 мг в ампулах объёмом 1 мл), в растительных маслах (оливковых, персиковых и т.д.) [49]. Синэстрол нерастворим в воде, слабо растворяется в липидах, легко в спиртах, т.е. обладает умеренно гидрофобными свойствами. Расчётные значения критериев гидрофобности Ганча - Лео  $\log P = 5,26$ , а  $ClogP=5,11$ . Для данных структур удобным методом контроля является жидкостнохроматографическое определение со спектрофотометрическим детектированием – ВЭЖХ, так как эти соединения малолетучи и интенсивно поглощают в УФ-области (рис. 5.29) [49].

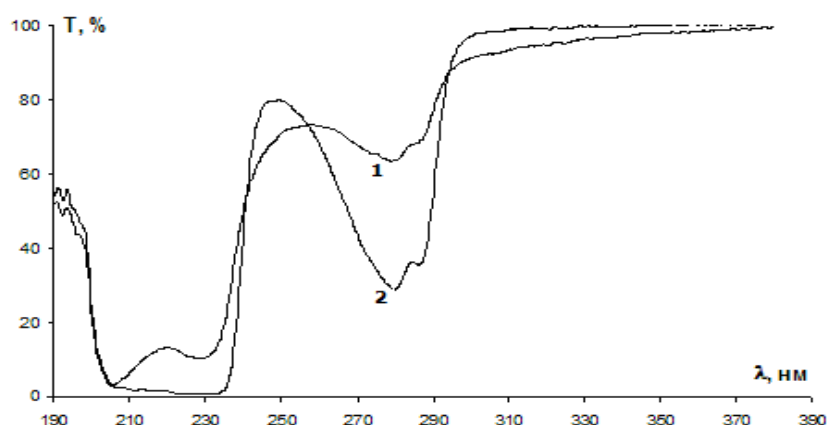


Рис. 5.29. Спектр поглощения в УФ-области 2-х образцов синэстрола, приобретённых в аптечной сети (200-кратное разбавление в ацетонитриле): 1 – образец 0,1 % раствора в персиковом масле; 2 – образец 0,1% раствора в растительном масле без указания происхождения

Вместе с тем, фенольные соединения сложно контролировать в лекарственных формах, в которых растворителями являются растительные масла. Масляные растворы нецелесообразно вводить в

хроматографическую систему без предварительной обработки даже в режиме НФ ВЭЖХ, так как триглицериды плохо вымываются из колонки и линий хроматографа даже малополярными ПФ, а в обращённо-фазовых системах проблемы элюирования усугубляются относительно высокой полярностью ПФ и высоким химическим сродством триглицеридов и октадецильной привитой фазой сорбента.

Поэтому для разработки метода контроля с применением ВЭЖХ синэстрола в лекарственных формах актуальна разработка метода выделения синэстрола из масляной фазы. Одним из возможных подходов для решения данной проблемы является двойная ЖЖЭ с применением на одной из стадий выщелачивания.

Этот подход раньше был успешно использован при выделении капсаициноидов и ионола из слоя латекса, нанесенного на тканевую основу в перцовых пластырях [107], а также при выделении ионола из растительных [107] и трансформаторных масел [109] (рис.5.26).

Разработанная экстракционно-хроматографическая методика проверена методом «введено-найдено». Методика испытана на нескольких реальных образцах лекарственной формы – 0,1%-го раствора синэстрола в растительном масле разных производителей, приобретённых через аптечную сеть.

Результаты анализа (рис. 5.30) позволяют заключить, что в 1-м образце имеется неидентифицированная примесь, предположительно антиоксиданта фенольного типа ( $t_R = 4,0$  мин), который производители добавляют в масла для предотвращения быстрой окислительной порчи, 2-й образец явно некачественный, содержание синэстрола ниже декларированного примерно в 3 раза, содержит примесь с  $t_R = 2,8$ .

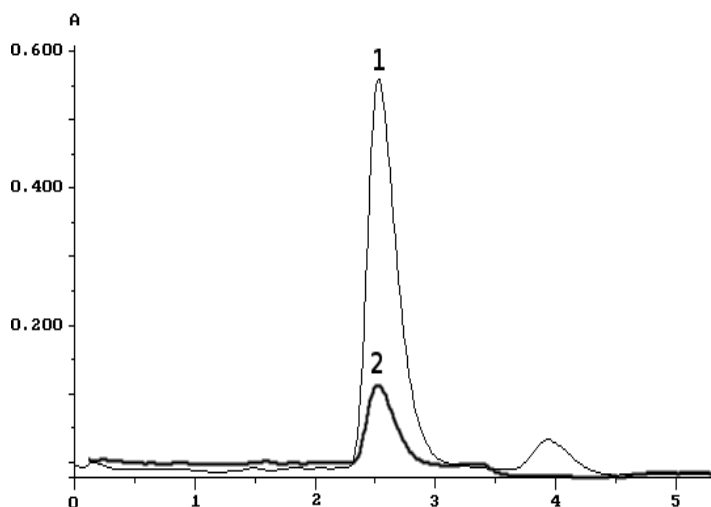


Рис. 5.30. Хроматограмма анализа 2-х экстрактов синэстрола из 0,1%-го раствора в растительных маслах. Изократический режим ВЭЖХ; колонка (2×80 мм), заполненная сорбентом Диасорб 130С16, размер частиц 7 мкм,  $\lambda=274$  нм, ПФ – ацетонитрил (1:4) с расходом 120 мкл/мин; 1 – раствор в персиковом масле 2 – раствор в растительном масле без указания происхождения

Данные УФ-спектрометрии хорошо согласуются с хроматографическими данными. Преимущество ВЭЖХ по сравнению со спектрофотометрическим методом – в повышении селективности определения, возможности определять синэстрол в присутствии высокогидрофобных антиоксидантов, таких как ионол, агидол-2, времена удерживания которых в выбранных условиях заметно выше, чем у синэстрола.

Разработанная экстракционно-хроматографическая методика с применением экстракционной системы на основе ИПС на стадиях пробоподготовки, включающей выщелачивание с последующим высаливанием, отличается универсальным характером при определении фенольных соединений в жидких гидрофобных матрицах. Она может быть рекомендована для проведения валидации



в качестве методики контроля содержания синэстрола в масляной лекарственной форме.

Таким образом, рассмотренные экстракционно-хроматографические методики определения фенолов характеризуются низкими пределами обнаружения  $10^{-3}$  мг/л; селективностью, суммарная ошибка определения не превышает 10 %, продолжительность единичного анализа 30-45 мин.

## **Глава 6. Методики выполнения физико-химических измерений**

В главе представлены прописи измерений физико-химических параметров экстракционных систем и электрохимических определений.

### **6.1. Методики построения тройных концентрационных диаграмм**

*Методику построения тройной диаграммы вода – органический растворитель – высаливатель рассмотрим на примере системы вода – ацетон –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (рис. 6.1), растворимость  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в воде при ст. у. равна 33,7 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  [110].*

В градуировочную ячейку вместимостью 20 мл помещали 0,5 ÷ 1,0 мл ацетона и добавляли по каплям раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  с определённой концентрацией (25,2; 21,5; 17,2; 13,0; 7,3; 5,0 %). При этом измеряли объём  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , при котором образовывалась жидкостно-жидкостная двухфазная система. Затем продолжали добавлять  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  до тех пор, пока не образуется гомогенная система.

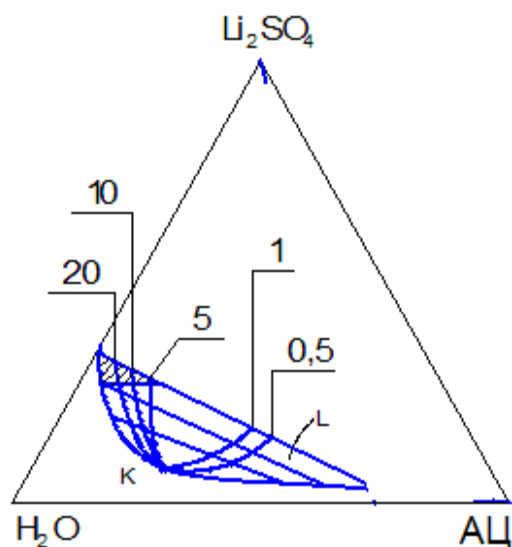


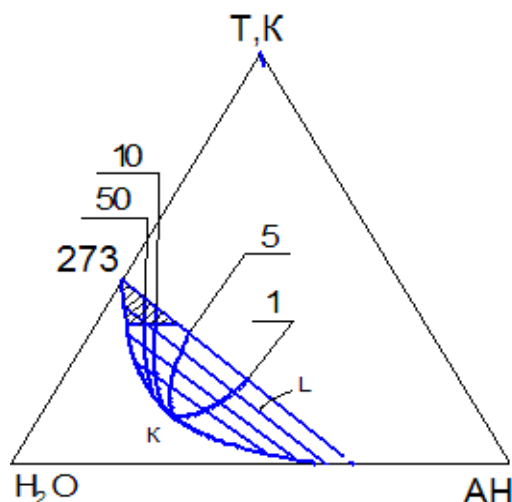
Рис. 6.1 Концентрационная диаграмма вода – ацетон –  $\text{Li}_2\text{SO}_4$

На диаграмме двухфазная область «жидкость-жидкость» (L) располагается внутри концентрационного треугольника, бинодальная кривая имеет две ветви, разделенные критической точкой (К), в которой одинаковый количественный состав сопряжённых равновесных органической и водно-солевой фаз.

В пределах существования двухфазной системы измеряли полученные объёмы равновесных водной и органической фаз, которые в дальнейшем использовали для расчёта кратностей концентрирования ( $k$ ).

*Методику построения тройной диаграммы* вода – температура – ацетонитрил (рис. 6.2.) осуществляли следующим образом. В градуировочную ячейку вместимостью 20 мл добавляли по 10 мл бинарных смесей ацетонитрил – вода при различных объёмных соотношениях 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1 и помещали в морозильную камеру при  $t = -10^\circ\text{C}$ . Через 30 мин отмечали образование двух жидких фаз (ацетонитрил – вода) и измеряли полученные объёмы равновесных водной и органической фаз.

Рис. 6.2. Концентрационная диаграмма вода – ацетонитрил – температура



Для установления количественного состава равновесных водной и органической фаз проводили конноды, пересекающиеся в точке вне концентрационного треугольника. Направление коннод объясняет причины расслоения системы на две фазы.

## 6.2. Методика определения содержания сульфата-аниона в растворах

*Определение содержания высаливателя в равновесных водно-солевой и водно-органической фазах.* Содержание ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в водной и органической фазах устанавливали путём титрования стандартным раствором  $\text{BaCl}_2$  (0,1 моль/л) в присутствии индикатора – карбоксиарсеназо [111]. В колбу для титрования помещали 1,0-2,0 мл равновесной водно-солевой или водно-органической фазы, добавляли 1,0-2,0 мл ИПС, 1,0-2,0 мл ацетатного буферного раствора (рН 5,5-5,6), 1-2 капли 0,3 %-ного водного раствора карбоксиарсеназо и титровали раствором  $\text{BaCl}_2$  до перехода окраски титруемого раствора из фиолетовой в сине-голубую. Содержание ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (Q, %) вычисляли по уравнению (6.1):

$$Q = \frac{c \cdot V_1 \cdot M_3 \cdot 10}{V_2 \cdot \rho}, \% , \quad (6.1)$$

где  $M_3$  – эквивалентная масса высаливателя, г/моль;  $c$  – молярная концентрация эквивалента  $\text{BaCl}_2$ , моль/л;  $V_1$  и  $V_2$  – объёмы растворов титранта и анализируемой пробы, мл;  $\rho$  – плотность водно-солевого раствора, г/см<sup>3</sup>.

*Определение содержания воды в равновесной водно-органической фазе.* Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в равновесной водно-органической фазе находили методом Карла Фишера [7, 112]. Анализируемую пробу предварительно взвешивали на аналитических весах, помещали в колбу для титрования, добавляли 0,5 мл растворителя и по каплям добавляли титрант до появления коричневой окраски образующегося комплекса воды с пиридином. Содержание  $\text{H}_2\text{O}$  в органической и водной фазах ( $q$ , %) вычисляли по уравнению (6.2):

$$q = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}, \% , \quad (6.2)$$

где  $T$  – точная концентрация титранта, установленная по известному количеству воды, мг/мл;  $V$  – объём титранта, мл;  $m$  – масса анализируемой пробы, г. Количественный состав водной и органической фаз приведен в Приложении.

### **6.3. Методики определения физико-химических свойств чистых и бинарных растворителей**

Физико-химические параметры индивидуальных и бинарных органических растворителей заимствовали из справочной литературы

[54, 113]. В случаях отсутствия этих параметров их определяли экспериментально по следующим методикам [21, 114].

В справочниках [13, 21, 49, 54], приводящих данные «состав – свойство», состав бинарных смесей принято выражать в молярных ( $x_2$ ) или массовых ( $m_2$ ) соотношениях. Пересчёт из молярной доли в массовую и обратно можно осуществить по уравнениям:

$$m_2 = \frac{1}{1 + [(1 - x_2) / x_2] \cdot M_1 / M_2} \quad (6.3)$$

$$x_2 = \frac{1}{1 + [(1 - m_2) / m_2] \cdot M_1 / M_2}, \quad (6.4)$$

где  $x_2$ ,  $m_2$  – молярная и массовая доля модификатора,  $M_1$ ,  $M_2$  – молярные массы компонентов бинарной смеси.

Пересчёт массовой доли в объёмную выполняют по формуле:

$$\varphi_2 = m_2 \cdot \rho_{12} / \rho_2, \quad (6.5)$$

где  $\rho_{12}$  – плотность бинарной смеси;  $\rho_2$  – плотность модификатора.

Концентрацию модификатора в смеси пересчитали из мольной доли  $x_2$  в объёмную долю  $\varphi_2$  с учётом эффекта сжатия или расширения объёма смеси по соотношению (6.6); плотности смесей  $\rho_{12}$  определили по данным из [17,18].

$$\varphi_2 = \frac{\rho_{12}}{\rho_2 \{1 + [(1 - x_2) / x_2] M_1 / M_2\}}, \quad (6.7)$$

где  $x_2$  – молярная доля модификатора,  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные массы разбавителя и модификатора,  $\rho_{12}$  и  $\rho_2$  – плотности смешанной жидкости и модификатора.

### 6.3.1. Методика определения плотности жидкости

Относительную плотность жидкостей определяли пикнометром. Перед определением пикнометры тщательно мыли, высушивали и взвешивали на аналитических весах. Затем определяли водное число пикнометра ( $B$ ), которое является постоянным для данного пикнометра. Затем наполняли пикнометр жидкостью, помещали в термостат на 20 мин при температуре 20°C и взвешивали на аналитических весах.

Так как отношение массы вещества в объёме данного пикнометра к величине его водной константы соответствует плотности данной жидкости, то расчёт проводят по формуле:

$$\rho = (m - m_0)/B, \quad (6.8)$$

где  $m$  – масса наполненного пикнометра, г;  $m_0$  – масса пустого пикнометра, г;  $B$  – водяное число пикнометра.

### 6.3.2. Методика определения вязкости жидкости

Вязкость жидкости измеряли на капиллярном вискозиметре при температуре 20±2°C. Постоянную вискозиметра выбирали в зависимости от ожидаемого значения измеряемой динамической вязкости. 15-20 мл жидкости наливали в стеклянный сосуд и термостатировали 20 мин, по истечении времени в сосуд помещали нижнюю часть трубки вискозиметра, а на верхнюю часть надевали насадку, соединённую с водоструйным насосом, открывая кран насадки, засасывали жидкость из сосуда в вискозиметр до тех пор, пока уровень раствора в верхней насадке не достигнет половины.

Кран закрывали, отделяли от вискозиметра насадку и промежуточную трубку с сосудом и измеряли по секундомеру время истечения раствора между верхней и нижней части метками капилляра вискозиметра. Вязкость анализируемой жидкости рассчитывали по формуле:

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t, \quad (6.9)$$

где  $k$  – константа вискозиметра, определённая по жидкости с известной вязкостью;  $\rho$  – плотность анализируемой жидкостью, г/мл;  $t$  – время истечения раствора, с.

### 6.3.3. Методика определения диэлектрической проницаемости

Диэлектрическую проницаемость смесей кетонов с инертными растворителями и другими кетонами, а также индивидуальных растворителей измеряли на диэлькометре GK 68 (ФРГ). Для измерения диэлектрической проницаемости растворов ( $\epsilon_{ж}$ ) измеряли ёмкость пустой ячейки ( $c_1$ ), измерительной ячейки, заполненной эталонной жидкостью ( $c_2$ ), измерительной ячейки, заполненной исследуемым растворителем ( $c_3$ ).

Диэлектрическую проницаемость исследуемого раствора рассчитывали по формуле:

$$\epsilon_{ж} = 1 + \frac{(\epsilon_э - 1)(c_3 - c_1)}{c_2 - c_1}, \quad (6.10)$$

где  $\epsilon_э$  – диэлектрическая проницаемость эталонной жидкости.

#### 6.3.4. Методика определение поверхностного и межфазного натяжения

*Методика определения поверхностного натяжения.*  
Экспериментальные значения поверхностного натяжения определяли методом максимального давления в пузырьке воздуха на приборе Ребиндера (рис. 6.3).

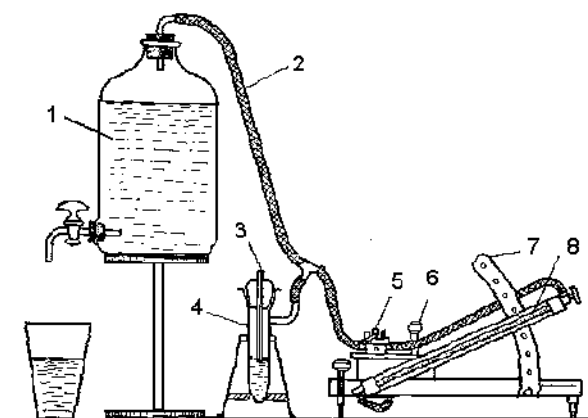


Рис. 6.3. Прибор Ребиндера: 1 – аспиратор, 2 – соединительная трубка, 3 – капилляр, 4 – ячейка, 5 – трёхходовой кран, 6 – регулятор уровня манометрической жидкости, 7 – кронштейн, 8 – манометрическая трубка

Межфазное натяжение находили по формуле Антонова [114]:

$$\sigma_{AB} = \sigma_B - \sigma_A, \quad (6.11)$$

где,  $\sigma_B$  – поверхностное натяжение водно-солевого слоя;  $\sigma_A$  – поверхностное натяжение органического слоя;  $\sigma_{AB}$  – межфазное поверхностное натяжение на границе раздела, органическая жидкость – вода.

В начале находили константу ячейки  $k$ , которую рассчитывали по значениям максимального давления  $\Delta p_{ст}$  и поверхностного натяжения  $\sigma_{ст}$  для стандартных жидкостей:



$$k = \sigma_{\text{ст}} / \Delta p_{\text{ст}} \quad (6.12)$$

Определив коэффициент  $k$  и измерив давление  $\Delta p_{\text{макс}}$  для исследуемой жидкости, рассчитывали значение  $\sigma_{\text{ж-г}} = k \Delta p_{\text{макс}}$ . Применение этого метода хорошо минимизирует ошибки, обусловленные изменением состава из-за испарения.

Определение  $\sigma_{\text{AB}}$  осуществляли следующим образом: навеску фенола массой около 0,1 г взвешивали на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$  г, помещали в делительную воронку и добавляли 100 мл дистиллированной воды и в течение 15 мин встряхивали на вибросмесителе. Затем отбирали 10 мл водного раствора и добавляли  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до насыщения, затем в насыщенный водно-солевой раствор добавляли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до pH 2. После растворения соли в полученный раствор добавили 1 мл органического растворителя (или смеси) и в течение 30 минут перемешивали на магнитной мешалке. После расслоения органической и водно-солевой фаз производили измерения  $\sigma_{\text{A}}$ ,  $\sigma_{\text{B}}$ , на приборе Ребиндера. Алгоритм измерения заключался в следующем. Исследуемую жидкость наливали в ячейку до уровня, при котором кончик капилляра погружали в неё не более чем на 1 мм (избыток жидкости отбирали с помощью капилляра). Ячейку соединяли отводной трубкой с аспиратором и краном микроманометра. Устанавливали мениск в манометрической трубке против нулевой отметки. После чего открывали кран аспиратора. В установке создавалось разрежение, в результате чего манометрическая жидкость поднималась в трубке. Сформировавшийся на конце капилляра пузырёк воздуха при достижении  $\Delta p_{\text{макс}}$  пробивал поверхностный слой. В этот момент давление в системе снижалось, манометрическая жидкость опускалась, затем в результате образования нового пузырька она

снова поднималась, что вызывало колебание уровня манометрической жидкости. Чтобы уменьшить пульсацию жидкости в измерительной трубке, добивались равномерного проскока пузырька с интервалом 20-30 с.

*Методика определения межфазного натяжения.* Измерения межфазного натяжения производили с помощью сталагмометра, схематически изображенного на рис. 6.4 [115]. Данная методика позволяет сразу определять межфазное натяжение без применения правила Антонова [116]. На штативе закреплен стеклянный медицинский шприц объемом 1мл (в котором находился раствор фенола в растворителе). Движение поршня в шприце регулируется микрометром, стержень которого упирается в головку поршня шприца. На шприц насажен съемный металлический капилляр с загнутым концом. Пружина служит для подачи поршня в верхнее положение при подъеме стержня микрометра. Измерительный стаканчик с водно-солевым раствором может перемещаться по вертикали с помощью подъемного устройства.

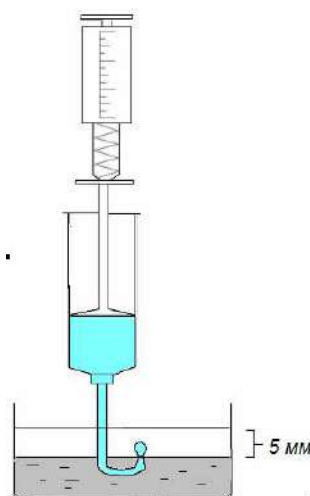


Рис.6.4. Сталагмометр для измерения межфазного натяжения

Шприц заполняли раствором фенола в органическом растворителе. Для этого опускали поршень в крайнее нижнее положение, погружали капилляр в измерительный стаканчик с раствором ( $C=0,034, 0,069, 0,1$  и  $0,86$  мг/мл). Устанавливали его на площадку подъемника, отведя в крайнее нижнее положение. Вращая головку микрометра по часовой стрелке, опускали поршень шприца до упора. Затем, вращая винт микрометра в обратном направлении, поднимали поршень на максимально возможную высоту, засасывая в шприц раствор фенола в растворителе. Убирали стаканчик с раствором, опустив площадку подъемника в крайнее нижнее положение. Осторожно осушали капилляр фильтровальной бумагой и погружали его в водно-солевой раствор так, чтобы кончик капилляра находился от поверхности жидкости на расстоянии не менее 5 мм.

Вращением головки микрометра опускали поршень шприца вниз, при этом выдавливается воздух, попавший в шприц при его заполнении. Когда весь воздух будет вытеснен, пускали 2-3 капли раствора фенола и прекращали перемещение поршня для того, чтобы зафиксировать начальное его положение по шкале микрометра. Возобновляли движение поршня вниз, медленно вращая головку по часовой стрелке. Выпускали 3 капли раствора фенола, отмечали по шкале микрометра и записывали конечное положение поршня.

Измерения повторяли трижды и в качестве результата принимали среднее значение.

#### 6.4. Определения условий потенциометрического титрования

*Потенциометрическое титрование фенолов по кислотнo-основному механизму. Выбор индикаторного электрода.* При потенциометрическом титровании фенолов в полярных экстрактах принципиальное значение имеет выбор индикаторного электрода. Потенциометрическое титрование фенолов проводили с применением в качестве индикаторных окисдно- и анодно-поляризованного платиновых электродов, для сравнения служил хлорсеребряный электрод, перед каждым измерением поверхность платинового электрода обрабатывали  $\text{HNO}_3$  ( $\rho=1,369$  г/мл) и прокаливали в пламени горелки [13]. Применение платинового электрода с предварительной анодной поляризацией [117] позволяет получать в точке стехиометричности скачок потенциала вдвое больше, чем в присутствии со стеклянным электродом (рис. 6.5).

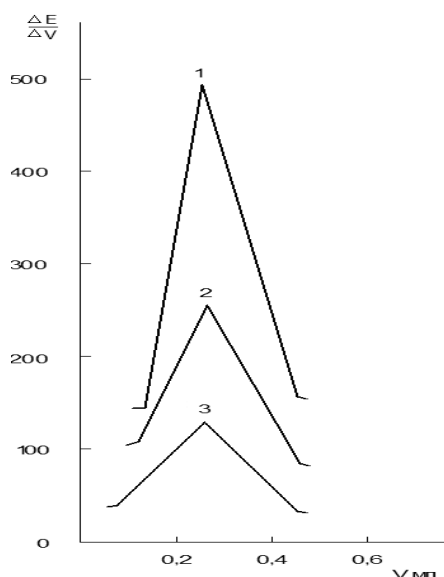


Рис. 6.5. Зависимость скачка потенциала в точке стехиометричности от характера индикаторного электрода при титровании 35 мг фенола раствором КОН в ИПС; 1 – стеклянный электрод, 2 – окисдно-платиновый электрод, 3 – анодно-поляризованный электрод

*Влияние воды на результаты потенциометрического титрования фенолов.* Полярные бинарные экстракты содержат большое количество воды [78]. Присутствие воды в неводном растворителе, как правило, сокращает скачок потенциала при титровании фенолов по кислотно-основному механизму [118]. Изучено влияние воды на титрование слабых кислот (фенол, крезолы, ионол) в экстрактах на основе ацетона. На рис. 6.6 сопоставлены скачки потенциалов, полученных при титровании 35 мг фенола в экстракте на основе ацетона, содержащего 7,7 масс. % воды и 0,83 масс. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также в растворах фенола в ацетоне, содержащих такое же количество воды и соли или только воду. Добавление соли к раствору фенола в ацетоне, содержащему воду, способствует увеличению скачка потенциала практически вдвое. При титровании фенола в экстракте на основе ацетона скачок потенциала в 6 раз больше, чем в ацетоне, содержащем 7,7 масс. % воды. Следовательно, потенциометрическое титрование фенолов в экстрактах возможно в присутствии значительного количества воды.

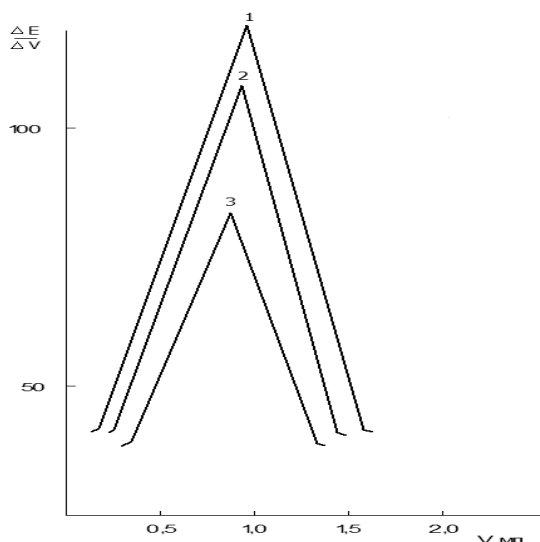


Рис. 6.6. Зависимость скачка потенциала в точке стехиометричности от состава неводной среды при титровании 35 мг фенола раствором KOH в ИПС: 1 – экстракт на основе ацетона (7,7 масс. % воды, 0,83 масс. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), 2 – ацетон (7,7 масс. %, 0,83 масс. %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), 3 – ацетон (7,7 масс. % воды)

Слабые кислоты экстрагируются в молекулярной форме [28], поэтому водные растворы фенолов предварительно подкисляли  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(рН 2), присутствие воды в неводном экстракте способствует соэкстракции в органическую фазу минеральной кислоты, добавляемой к пробе для создания оптимального рН. Присутствие в экстракте минеральной кислоты не мешает потенциометрическому титрованию фенолов.

На кривых потенциометрического титрования экстрактов раствором КОН в ИПС из подкисленных водных проб зафиксированы скачки потенциалов, отвечающие точке стехиометричности (рис. 6.7). Это происходит несмотря на наличие скачка потенциалов на кривых титрования экстрактов, не содержащих фенолов и полученных из подкисленной и не подкисленной проб. Скачок потенциала в точке стехиометричности при титровании фенолов в экстрактах на основе ацетона существенно зависит от индикаторного электрода.

Потенциометрическое титрование фенола раствором КОН в ИПС возможно в присутствии до 8,0 масс. % воды (стеклянный индикаторный электрод), титрование с оксидно-платиновым и анодно-поляризованным электродами осуществимо при содержании в экстракте от 10 до 25 масс. % воды соответственно. Аналогично влияние воды на результаты титрования фенолов в экстрактах на основе частично растворимых в воде растворителей.

На рис. 6.8 сопоставлены скачки потенциалов при титровании фенолов в экстрактах на основе циклогексанона, ацетилацетона и изобутилметилкетона. Скачок потенциала практически не зависит от применяемого титранта и уменьшается в ряду циклогексанон < ацетилацетон < изобутилметилкетон.

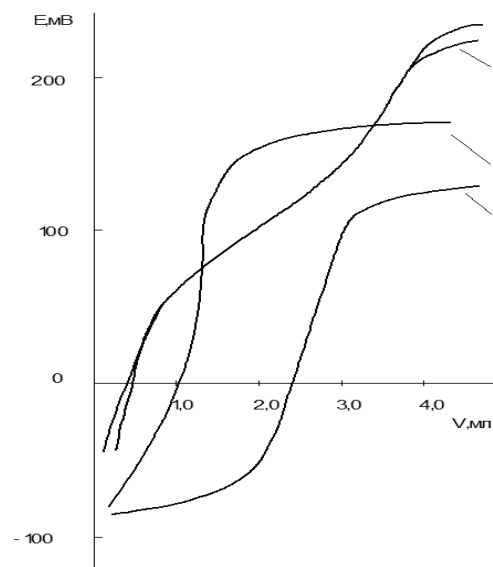


Рис. 6.7. Интегральная кривая потенциметрического титрования: экстракта контрольной пробы на основе ацетона из подкисленного (1) и не подкисленного (2) водного раствора; экстракта фенола на основе ацетона из подкисленного (3) и не подкисленного водного раствора (4); высаливатель –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

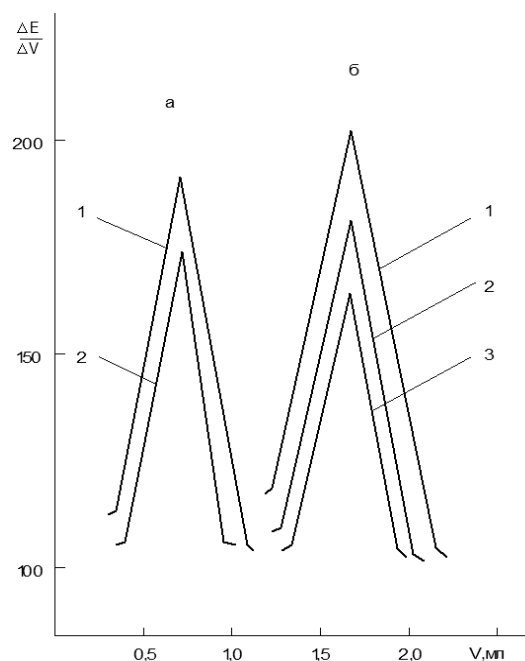
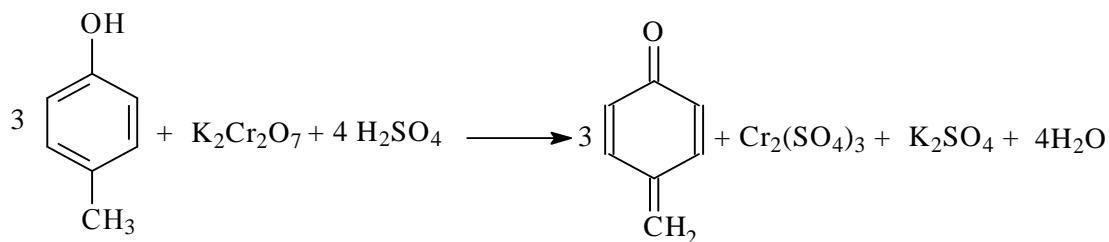


Рис. 6.8. Зависимость скачка потенциала при титровании фенола от природы экстрагента и титрантов: 1 – циклогексанон, 2 – ацетилацетон, 3 – изобутилметилкетон, а – раствор КОН в ИПС, б – раствор ТМАГ в ИПС

Потенциометрическое титрование фенолов по окислительно-восстановительному механизму. *n*-Крезол и  $K_2Cr_2O_7$  реагируют в соотношении 3:1. Образующиеся продукты окрашены в сине-зелёный цвет. При уменьшении рН среды оптическая плотность растворов возрастает, достигая максимума в присутствии 6,0 моль/л  $H_2SO_4$ .



Стехиометрия реакции окисления *n*-крезола  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии  $H_2SO_4$  подтверждена методом изомолярных серий (рис. 6.9). С увеличением кислотности среды скорость достижения равновесия возрастает (рис. 6.10).

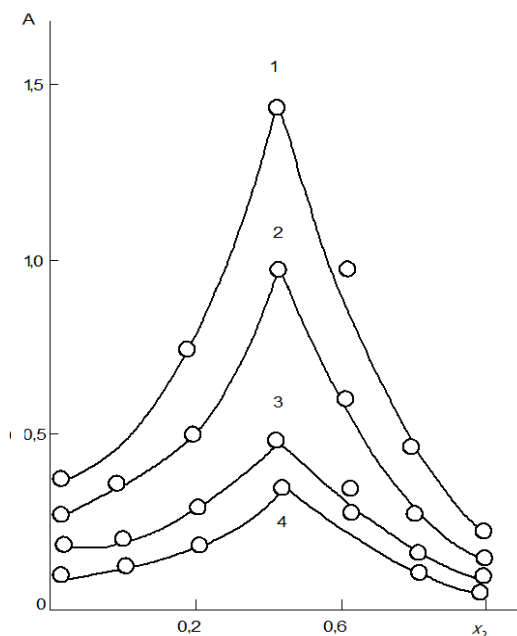


Рис. 6.9. Стехиометрия взаимодействия *n*-крезола с  $K_2Cr_2O_7$  в присутствии  $H_2SO_4$ , с (моль/л): 6,0(1), 3,3 (2), 1,0 (3), 0,7(4);  $\lambda=670$  нм,  $l=0,3$  см



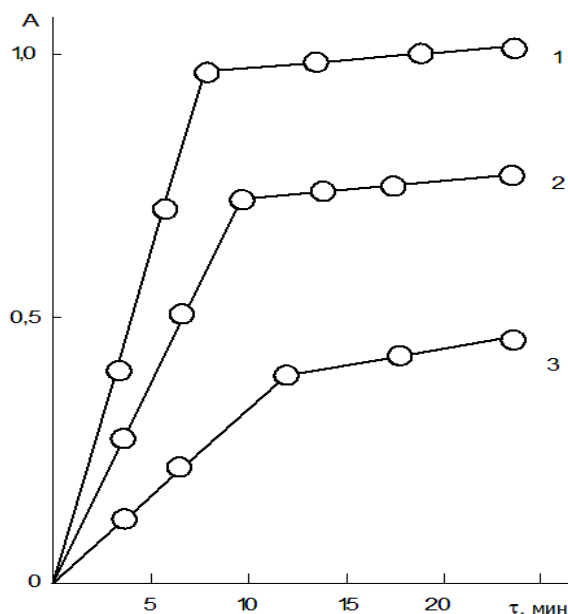


Рис. 6.10. Зависимость оптической плотности комплекса, образующегося при окислительно-восстановительной реакции, от времени ( $\tau$ );  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$  6,0 (1), 3,0 (2), 0,7 (3) моль/л

Для оптимизации окисления *n*-крезола  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в водно-органических средах установлены реальные окислительно-восстановительные потенциалы пар  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  и *n*-крезол/хинон в зависимости от соотношения компонентов в водно-органическом растворителе и pH среды (табл. 6.1). Кроме того, в водно-органический раствор вводили высаливатель ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) в количествах, отвечающих составу соответствующих экстрактов.

При увеличении содержания воды в водно-органическом растворе окислительно-восстановительный потенциал пары *n*-крезол/хинон при прочих равных условиях уменьшается, а для пары  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  возрастает. Аналогичные изменения потенциалов наблюдаются и при повышении кислотности среды независимо от природы применяемого растворителя.

Таблица 6.1. Окислительно-восстановительные потенциалы пар  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$  и *n*-крезол/хинон в органических растворителях

Растворитель	$\omega \text{ H}_2\text{O}, \%$	$c (\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4),$ моль/л	$\omega\%$ соли	Потенциалы пар	
				<i>n</i> - крезол /хинон	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ / $2\text{Cr}^{3+}$
АЦ	40	0,1	1,0*	0,882	0,976
		3,0		0,811	1,087
		6,0		0,723	1,143
	55	0,1	3,0*	0,834	0,957
		3,0		0,761	1,066
		6,0		0,718	1,147
	70	0,1	4,0*	0,821	0,954
		3,0		0,745	1,056
		6,0		0,683	1,144
	25	0,1	0,2**	0,887	1,097
		3,0		0,834	1,109
		6,0		0,802	1,187
	35	0,1	0,5**	0,908	0,973
		3,0		0,830	1,092
		6,0		0,746	1,152
	50	0,1	1,5**	0,832	0,964
		3,0		0,802	1,073
		6,0		0,718	1,148
4-БЛ	50	0,1	2,0*	0,826	1,064
		3,0		0,813	1,099
		6,0		0,764	1,157
	60	0,1	3,0*	0,821	0,966
		3,0		0,753	1,069
		6,0		0,693	1,154
	70	0,1	4,0*	0,781	0,953
		3,0		0,726	1,059
		6,0		0,665	1,150
	20	0,1	0,5**	0,899	1,106
		3,0		0,876	1,113
		6,0		0,859	1,167
	40	0,1	1,0**	0,889	0,937
		3,0		0,847	1,055
		6,0		0,791	1,157
	50	0,1	3,0**	0,851	0,969
		3,0		0,806	1,045
		6,0		0,775	1,150

Продолжение табл.6.1.

N-МП	70	0,1	5,0*	0,838	1,066
		3,0		0,828	1,182
		6,0		0,761	1,26
	50	0,1	2,0**	0,932	1,117
		3,0		0,928	1,269
		6,0		0,902	1,295
МЭК	1,0	0,1	0,1*	0,781	0,959
		3,0		0,758	1,115
		6,0		0,748	1,166

\* -  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; \*\* -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах на основе N-метилпирролидона и 4-бутиролактона примерно одинаковы. В среде этих растворителей достигается максимальная разность потенциалов, например  $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+})$  и  $E(n\text{-крезол/хинон})$  в среде N-метилпирролидона равны 1,295 и 0,902 В, а в среде 4-бутиролактона 1,150 и 0,777 В соответственно. Эти растворители не мешают потенциометрическому титрованию *n*-крезола по окислительно-восстановительному механизму и рекомендуются, как среда для потенциометрического титрования *n*-крезола  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

## Библиография

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1996. – 383 с.
2. Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 542 с.
3. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
4. Последние достижения в области жидкостной экстракции /Под ред. К. Хансона. – М.: Мир, 1974. – 457 с.
5. Денеш И. Титрование в неводных средах / И. Денеш. – М.: Мир, 1971. – 416 с.
6. Del O.M. Resolution of phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol mixtures by excitation fluorescence using partial least squares (PLS) multivariate calibration / O.M. Del, C. Diez, A. Molina, I. De Orbe, J.L. Vilchez // Anal. Chem. Acta. – 1997. – V. 335, №1-2. – P. 23-33.
7. Коренман И.М. Новые титриметрические методы / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
8. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
9. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 448 с.
10. Безуглый В.Д. Титриметрические методы анализа неводных растворов / В.Д. Безуглый. – М.: Химия, 1986. – 384 с.
11. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии / А.М. Бонд. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
12. Вольтамперометрия органических и неорганических соединений / Под ред. П. Кагасяна, С.И. Жданова. – М.: Наука, 1985. – 248 с.
13. Будников Г.К. Основы электроаналитической химии / Г.К. Будников, Н.А. Улахович, Э.П. Медянцева. – Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1986. – 288 с.
14. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1996. – 461 с.
15. Трейбал Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал. – М.: Химия, 1966. – 724 с.
16. Суханов П.Т. Экстракция нафтолов – новое решения и применение

в анализе / П.Т.Суханов. Автореф. доктор. дис... – Саратов: СГУ. – 2007. – 48 с.

17.Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессов в жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков. – Воронеж: Изд-во ВорГУ, 2003. – 300 с.

18.Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / Под ред. О.Б. Рудакова, И.А. Вострикова, С.В. Федорова и др. – Воронеж: Водолей. – 2004. – 528 с.

19.Сапрыкин Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография / Л.В. Сапрыкин [Монография]. Под ред. В.В. Болотова. – Харьков: Оригинал, 2007. – 228 с.

20.Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков. – Л.: Химия, 1991. – 240 с.

21.Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.

22.Артеменко А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. – М.: Высш. шк. – 2002. 560 с.

23.Коренман Я.И. Экстракция фенолов / Я.И. Коренман. – Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973 . – 216 с.

24.Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений / Я.И. Коренман. Справ. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. – 336 с.

25.Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия / В.Ф. Крамаренко. – К.: Высша шк. – 1989. – 447 с.

26.Райд К. Курс физической органической химии / К. Райд. – М.: Мир, 1972. – 576 с.

27.Гаммет Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 460.

28.Бушуев Ю.Г. Ориентационный порядок, центрально- и зеркально-симметричные связи молекул в воде и растворах по данным компьютерного эксперимента / Ю.Г. Бушуев, А.К. Лященко // Журн. физич. химии. – 1994. – Т. 68, №3. – С. 518-524.

29.Бушуев Ю.Г. Новый потенциал межмолекулярных взаимодействий для моделирования воды и водный растворов в широкой области параметров состояния / Ю.Г. Бушуев, С.В. Давлетбаева // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004, №4. – С. 707-715.

30.Крестов Г.А. От кристалла к раствору / Г.А. Крестов, В.А. Кобенин. – Л.: Химия, 1977. – 37 с.

- 31.Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М.: Мир, 1963. – 648 с.
- 32.Концентрированные и насыщенные растворы / И.В. Мелихов, Э.Д. Козловская, А.М. Кутепов и др. – М.: Наука, 2002. – 456 с.
- 33.Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / О.Я. Самойлов. – М.: Изд-во АН СССР. – 1957. – 182 с.
- 34.Бушуев Ю.Г. Структурные особенности сеток водородных связей воды. 3D-модель / Ю.Г. Бушуев, А.К. Лященко // Журн. физич. химии. – 1995. – Т. 69, №1. – С. 38-43.
- 35.Бушуев Ю.Г. Структурные особенности сеток водородных связей воды. 3D-модель / Ю.Г. Бушуев, А.К. Лященко // Журн. физич. химии. – 1995. – Т. 69, №1. – С. 38-43.
- 36.Лященко А.К. Комплементарная организация структуры воды / А.К. Лященко, В.С. Дуняшев // Журн. структур. химии. – 2003. – Т. 44, №5. – С. 906-915.
- 37.Славинская Г.В. Моделирование структуры водных растворов фтористых соединений / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев // Журн. физич. химии. – 2001. – Т. 75, №9. – С. 1605-1609.
- 38.Славинская Г.В. Влияние вида коиона на эффективность высокоосновного анионита сощелочными растворами / Г.В. Славинская // Журн. физич. химии. – 2003. – Т. 77, №8. – С. 1525-1528.
- 39.Славинская Г.В. Влияние воды на избирательность сорбции органических веществ ионитами / Г.В. Славинская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, вып.2. – С. 303-308.
- 40.Славинская Г.В. Плотность и относительное сжатие воды в растворах хлоридов щелочных металлов / Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев // Журн. физич. химии. – 2001. – Т. 75, №4. – С. 652-655.
- 41.Стыскин Е.П. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.П. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. – М.: Химия, 1985. – 287 с.
- 42.Золотов Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А.Золотов, Н.М. Кузьмин – М.: Химия, 1982. – 284 с.
- 43.Степанов С.И. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / С.И. Степанов, А.М. Чекмарев. – М. ИздАТ, 2004. – 347 с.
- 44.Кочеткова М.В. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии / М.В.

- Кочеткова, Е.Н. Семенистая, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, №1. – С. 88-100.
- 45.Золотов Ю.А. Экстракционное концентрирование / Ю.А Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1971. – 272 с.
- 46.Рудаков О.Б. Поверхностное натяжение бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, Д.С. Беляев, Е.А. Хорохордина, Е.А. Подолина // Журн. физич. химии. – 2007. – Т. 81, №3. – С. 438-441.
- 47.Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций / В.А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
- 48.Коренман Я.И. Извлечение фенола и его гомологов бинарными смесями кетонов из водных растворов / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, №10. – С. 2300-2304.
- 49.Химия. Большой энциклопедический словарь. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 792 с.
- 50.Рудаков О.Б. Элюирующая способность бинарных подвижных фаз в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, И.П. Седишев, Л.В. Рудакова // Конденсирован. среды и межфазные границы. – 2003. – Т. 4, № 2. – С. 176-181.
- 51.Карякин А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. – М.: Наука, 1973. – 176 с.
- 52.Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций / В.А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – 360 с.
- 53.Рудаков О.Б. Диэлектрическая проницаемость двух- и трехкомпонентных подвижных фаз, используемых в высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков // Журн. физич. химии. - 1997. – Т. 71, № 12. – С. 2245-2248.
- 54.Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов / Я.Ю. Ахадов. – М.: Химия, 1977. – 400 с.
- 55.Рудаков О.Б. Обобщенный критерий полярности растворителей как средство управления хроматографическим процессом / О.Б. Рудаков, И.П. Седишев // Известия РАН. Серия химическая – 2003. – № 1. – С. 52-59.
- 56.Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
- 57.Рудаков О.Б. Поверхностное натяжение бинарных подвижных фаз для жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, Д.С. Беляев, Е.А.



- Хорохордина, Е.А. Подолина // Журн. физич. химии. – 2007. – Т. 81, №3. – С. 438-441.
- 58.Рудаков О.Б. Показатель преломления бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, В.Ф. Селеменев // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73, № 12. – С. 2242-2245.
- 59.Перри Дж. Справочник инженера – химия / Дж. Перри. – Л.: Химия, 1969. – Т.1. – 640 с.
- 60.Рудаков О.Б. Плотность бинарных подвижных фаз / О.Б. Рудаков, М.И. Соколов, Л.В. Рудакова // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73, № 7. – С. 1303-1306.
- 61.Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии (планарная хроматография) / Ф. Гейсс. – М.: Химия, 1999. – Т. 1. – 405 с.
- 62.Рудаков О.Б. Вязкость бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, М.И. Соколов, В.Ф. Селеменев // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73, № 9. – С. 1641-1644.
- 63.Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976. – 512с.
- 64.Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208с.
- 65.Рудаков О.Б. Количественные критерии выбора оптимальных растворителей для ВЭЖХ / О.Б. Рудаков, В.Ф. Селеменев, Л.В. Рудакова // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: ВГУ, 1998. – Вып. 23. – С. 251-258.
- 66.Рудаков О.Б. Рейтинг растворителей для микроколоночной ВЭЖХ / О.Б. Рудаков, В.В. Хрипушин, В.Ф. Селеменев, В.В. Коновалов // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: ВГУ, 1999. – Вып. 24. – С. 45-47.
- 67.Рудаков О.Б. Рейтинг растворителей для ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием / О.Б. Рудаков, В.В. Хрипушин, В.Ф. Селеменев, О. Н. Бочарова, Л.В. Рудакова // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж: ВГУ, 1998. – Вып. 24. – С. 82-85.
- 68.Рудаков О.Б. Обобщенный критерий химической и пожарной безопасности сольвентов / О.Б. Рудаков, Д.С. Беляев, Д.Б. Паринов, Л.В. Рудакова // Пожарная безопасность. – 2005, №6. – С. 81-85.
- 69.Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. - СПб.: ВНУ-Санкт-Петербург, 1997.- 384 с.
- 70.Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 542 с.



71. Померанцев А.Л. Компьютерная система FITTER для регрессионного анализа данных. Учеб. пособие/ А.Л. Померанцев, О.Е. Родионова. – М.: Изд-во ИХФ РАН, 2001. – 31 с.
72. Lab Exercises Using HyperChem. – ([http:// www. hyper. com/ news/ press/ labbook.html](http://www.hyper.com/news/press/labbook.html)).
73. Optimization using Excel Solver – Frontline Systems. – (<http://www.frontsys.com>).
74. Персон Р. Microsoft Excel 97 в подлиннике / Р. Персон. – СПб.: BHV-Санкт-Петербург, 1997. – Т. 1, 2. – 1312 с.
75. Кузьмин В. Microsoft Office Excel 2003. Учебный курс / В.Кузьмин. – СПб.: Питер, 2004. – 492 с.
76. Куправа Т. А. Excel. Практическое руководство / Т. А. Куправа. – М.: Диалог – МИФИ, 2003. – 240 с.
77. Пат. 2324675 Россия, МПК C1 G 01 № /. Способ концентрирования резорцина из водных растворов / Харитонов Л.А., Калинкина С.П., Подолина Е.А., Рудаков О.Б. // Изобретения. – 2008. – Бюл. №3.
78. Коренман Я.И. Влияние воды на экстракционное концентрирование и потенциметрическое титрование / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, №5. – С. 486-492
79. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 448 с.
80. Пат. Россия, МПК 6 G 01 № 31/16. Способ определения фенола и *n*-крезола в водных растворах / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина №93038570/04; Заявлено 27.07.93: Оpubл. 20.03.96. Бюл. №8(ч. 1) // Изобретения. – 1996. – №8(1). – С. 90.
81. Пат. Россия, МПК 6 G 01 № 31/16. Способ раздельного определения фенола и его алкил- и нитропроизводных в водах / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, А.В. Мишина, Е.А. Подолина №93055537/04; Заявлено 10.12.93: Оpubл. 27.10.96. Бюл. №30 // Изобретения. – 1996. – №30. – С. 78-79.
82. Пат. 2075075 Россия, МПК 6 G 01 №31/16 21/78. Способ раздельного определения фенола и формальдегида в водах / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина №94002671/04; Заявлено 15.07.94: Оpubл. 10.03.97. Бюл. №7 // Изобретения. – 1996. – №7. – С. 230-231.
83. Пат. Россия, МПК 6 G 01 № 31/16. Способ определения *n*- крезола в водных растворах / Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина №94034404/04; Заявлено 19.09.94: Оpubл. 20.08.96. Бюл. №23 // Изобретения. – 1996. – №23. – С.112.

84. Харитонов Л.А. Экстракционно-кондуктометрическое определение фенола и крезолов в неводных концентратах / Л.А. Харитонов, Я.И. Коренман, Е.А. Подолина // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, №2. – С. 333-335.
85. Плембек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плембек. – М.: Мир, 1985. – 504 с.
86. Пат. Россия, МПК 6 G 01 №27/48 В 01 D 11/04 Вольтамперометрическое определение *n*-крезола в водных растворах Я.И. Коренман, Т.Н. Ермолаева, Е.А. Подолина, В.М. Шкинев, В.Н. Фокин №96124124/04; Заявлено 24.12.96: Оpubл. 20.01.99. Бюл. №2(ч. 1) // Изобретения. – 1999. – №2(ч. 1). – С. 298.
87. Величко Г.В. Охрана окружающей среды от промышленных отходов химико-фотографической обработки киноплёнок / Г.В. Величко, Н.Е. Денисова, А.А. Макареня // Техника кино и телевидения. – 1979, №1. – С. 23-24.
88. Иваницкий Н.М. Состав загрязнителей сточных вод с отработанным раствором проявителя / Н.М. Иваницкий, Т.А. Кашина // Труды ВНИИ полиграфии. – 1983. – Т. 33, №7. – С. 11-19.
89. Подолина Е.А. Экстракционное разделение и вольтамперометрическое определение гидрохинона и метола / Е.А. Подолина, Л.А. Харитонов, О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – №12. – С. 9-12.
90. Пат. 2172952 Россия, МПК 7 G 01 N 27/48. Способ определения метола и гидрохинона в водных растворах / Л.А. Харитонов, Я.И. Коренман, Е.А. Подолина 2000120122/28; Заявлено 27.07.2000; Оpubл. 27.08.2001, Бюл. №24 // Изобретения. – 2001. – № 24(ч. II). – С. 385.
91. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
92. Пат. 2172952 Россия, МПК 7 G 01 N 27/48. Способ определения метола и гидрохинона в водных растворах / Л.А. Харитонов, Я.И. Коренман, Е.А. Подолина 2000120122/28; Заявлено 27.07.2000; Оpubл. 27.08.2001, Бюл. №24 // Изобретения. – 2001. – № 24(ч. II). – С. 385.
93. Подолина Е.А. Экстракционно-хроматографическое определение фенола в полярных бинарных экстрактах / Подолина Е.А., Коренман Я.И., Харитонов Л.А. // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, №12. – С. 2067-2069.
94. Рудаков О.Б. Оптимизация условий определения массовой доли эвгенола методом микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, Е.А. Подолина, Я.И. Коренман, В.Ф.

- Селеменев, Л.Н. Плотников // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т. 1, № 1. – С. 46-52.
95. Пат. 2315994 Россия, МПК G 01N 30/02. Способ определения дигидроксibenзолов в водных растворах / Л.А. Харитонов, О.Б. Рудаков, Е.А. Подолина, Е.А. Хорохордина, И.Д. Харитонов 2006136772/28, Заявлено 16.10.2006 Оpubл. 27.01. 2008. Бюл. №3 // Изобретения. – 2008. – №3
96. Подолина Е.А. Применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов с последующим определением методом ВЭЖХ / Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Л.А. Харитонов // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 5. – С. 514.
97. Бехтерев В.Н. Выделение фенолов из воды экстракционным вымораживанием / В.Н. Бехтерев // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, №10. – С. 1045 – 1049.
98. Вернигорова В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов / В.Н. Вернигорова., Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова. – М.: Химия, 2003. – 224 с.
99. Кочеткова М.В. Определение биологически активных фенолов и полифенолов в различных объектах методами хроматографии / М.В. Кочеткова, Е.Н. Семенистая, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, №1. – С. 88-100.
100. Фан Винь Тхинь. Контроль свободных фенолов в строительных полимерах / Фан Винь Тхинь, Е.А. Хорохордина, Е. А. Подолина, О.Б. Рудаков // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2008. – №1. – С. 47-55.
101. Рудаков О.Б. Развитие метода интерпретации хроматограмм при идентификации растительных масел / О.Б. Рудаков // Химия растительного сырья. – 2001, №4. – С. 77-82.
102. Пат. Россия, МПК C1 G 01 № /. Способ определения антиоксидантов фенольного типа в растительном масле/ Харитонов Л.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Харитонов Е.И.// Изобретения. – 2009. – Бюл. №
103. ТУ 9393-021-45961725-2006. Перцовый пластырь «Доктор перец».
104. Пат. Россия №2133115. Перцовый пластырь. 1999.
105. Спиридонов В.К. Бюллетень СО РАМН. / В.К. Спиридонов, Н.Ф. Воробьева, З.С. Толочко, Н.Е. Костина, О.М. Хоценко. – 2004, №2(112). – С. 135-140.
106. Химическая энциклопедия. Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия». – М., 1989. – 1003 с.

107. Рудаков О. Б. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина, Л.В. Рудакова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8. – Вып. 2. – С. 339-345.
108. Подолина Е.А. Определение ионола в присутствии низших фенолов в растительных маслах методом обращенно-фазовой ВЭЖХ / Е.А. Подолина, О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, А.М. Григорьев // Журн. аналитич. химии. – 2008. – Т. 63, №6. – С. 599.
109. Рудаков О. Б. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина, Л.В. Рудакова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8. – Вып. 2. – С. 339-345.
110. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского: – Т.3. М-Л.: Химия, 1964. – 1005 с.
111. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
112. Мичелл Дж. Акватметрия / Дж. Мичелл, Д. Смит. – М.: Химия, 1980. – 600 с.
113. Крестов Г.А. Физико-химические свойства бинарных растворителей: Справ. изд. / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, Л.С. Ефремова. – Л.: Химия, 1988. – 688 с.
114. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г.Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров. – М.: Химия, 1985. – 216 с.
115. Практикум «Фармацевтическая технология» составители: Пояркова Т.Н., Шестаков А.С. – ВГУ.: Воронеж. – 2004. – с. 35-39.
116. Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Рудаков О.Б., Подолина Е.А. Влияние структуры фенола на межфазное натяжение в экстракционных системах гексан – хлороформ – водно-солевой раствор // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, Вып. 2. – С. 332-338.
117. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии / А.М. Бонд. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
118. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.

## Приложения

Таблица 1. Эмпирическая миксотропная серия растворителей и критерии гидрофобности

Растворители	logP <sub>эксп</sub>	logP	ClogP	H (по Шатцу)
Формамид	-1,51	1,07	-1,51	-3
Морфолин	-0,86	-0,87	-0,41	-1,7
Муравьиная кислота	-0,54	0,42	-0,54	-3
Ацетонитрил	-0,34	0,17	-0,39	-2
Метанол	-0,65	-0,27	-0,87	-3
Уксусная кислота	-0,21	-0,31	-0,19	-2
Этанол	-0,3	0,07	-0,24	-2
Изопропанол	0,05	0,38	0,07	-1
Ацетон	-0,24	0,2	-0,21	-1
Пропанол	0,28	0,55	0,29	-1
Диоксан	-0,42	-0,31	-0,39	-1,7
Пропионовая кислота	0,32	0,35	0,34	-1
Тетрагидрофуран	0,46	0,4	0,53	0
трет-бутанол	0,36	0,6	0,47	0
Изомасляная кислота		0,91	0,64	0
Изобутанол	0,61	0,87	0,6	0
Метилэтилкетон	0,29	0,86	0,32	0
Циклогексанон	0,81	1,43	0,87	2
Фенол	1,37	1,64	0,57	2
трет-амиловый спирт	0,89	1,09	1	1
Бутанол	0,99	0,97	0,82	0
м-крезол	1,94	2	1,97	3
Циклогексано́л	1,23	1,27	1,16	2
Изоамиловый спирт	1,16	1,3	1,22	1
Амиловый спирт	1,48	1,39	1,35	1
Бензиловый спирт	1,1	1,02	0,9	3
Этилацетат	0,73	0,29	0,71	0
Гексано́л	2,03	1,8	1,88	2
симм-Коллидин	1,88	1,94	2,14	3
Пентановая кислота	1,39	1,18	1,39	1
Этилформиат		0,18	0,27	-1
Изовалериановая кислота		1,09	1,26	2
Фуран	1,34	1,34	1,32	0
Диэтиловый эфир	0,89	0,76	0,87	0
Октано́л	2,97	2,64	2,94	4

Продолжение табл. 1				
Диэтоксиметан	0,84	0,89	0,62	-0,7
Гексановая кислота	1,88	1,91	1,92	2
Бутилацетат	1,82	1,2	1,77	2
Диизопропоксиметан		1,52	1,24	1,3
Нитрометан	-0,35		-0,28	-3
Диизопропиловый эфир	1,52	1,4	1,49	2
Бутилбутират		2,27	2,83	4
Бромпропан	2,1	1,9	2,13	4
Дибутиловый эфир	3,21	2,57	2,99	4
Хлористый метилен	1,15	1,01	1,25	3
Хлороформ	1,94	1,67	1,95	4
Диизоамиловый спирт		3,25	3,78	6
Дихлорэтан	1,48	1,66	1,46	4
Бромбензол	2,99	2,86	3,01	7
Трихлорэтан	1,89	1,89	2,05	5
Дибромэтан	1,96	1,9	1,74	4
Бромэтан		1,41	1,61	3
Бензол	2,13	2,03	2,14	6
Хлористый пропилен	2,04	1,78	1,99	4
Трихлорэтилен	2,29	2,19	2,63	5
Толуол	2,69	2,52	2,64	7
п-ксилол	3,18	3,01	3,14	8
Тетрахлорметан	2,83	2,86	2,88	5
Сероуглерод		0,62	1,94	1
Декалин		3,5	4,79	10
Циклопентан	2,64	2,82	2,8	5
Циклогексан	3,44	2,5	3,35	6
Гексан	3,9	3	3,87	6
Гептан	4,66	3,42	4,4	7
Керосин		≈6	≈7	≈12
Петролейный эфир		≈3	≈4	≈6
Парафиновое масло		≈11	≈14	≈26

Таблица 2. Физико-химические свойства некоторых растворителей

Растворитель	$\varepsilon_r$	$\mu$	$\delta_T$	$\eta$	$n_D$	$\sigma \cdot 10^3$	DN	AN	$E_T$	Растворимость		P'	P <sub>N</sub>
										в воде	в воде в рас- ле		
АЦ	20,54	2,70	21,50	0,304	1,356	22,7	17,0	12,5	176,6	$\infty$	$\infty$	5,1	32,18
МЭК	18,4	2,8	20,37	0,383	1,376	23,6	17,4	-	172,8	25,57	12,0	4,7	29,03
МПК	16,3	-	-	0,500	1,390	24,2	-	-	-	5,51	2,5	-	-
МИПК	17,1	-	-	0,485	1,392	23,9	-	-	-	5,71	2,62	-	-
ДПК	12,6	-	-	0,508	1,407	24,7	-	-	-	4,7	4,5	-	-
БМК	14,6	2,78	20,37	0,550	1,401	24,6	-	-	172,8	1,64	1,3	-	-
ИБМК	13,1	2,79	17,18	0,542	1,393	23,2	16,0	-	164,8	1,91	1,9	4,2	-
БЭК	11,7	2,72	-	0,623	1,496	24,9	-	-	-	1,1	0,9	-	-
МГК	11,4	-	-	0,695	1,409	25,5	-	-	-	0,43	0,30	-	-
МГПК	10,4	-	-	0,734	1,415	26,2	-	-	-	0,25	0,09	-	-
МОК	9,8	-	-	0,856	1,421	27,3	-	-	-	0,01	0,09	-	-
ЦГ	18,3	3,01	20,3	1,998	1,449	28,3	19,4	-	0,01	8,5	7,5	4,5	-

Продолжение табл. 2. Физико-химические свойства некоторых растворителей

Растворитель	$\varepsilon_r$	$\mu$	$\delta_T$	$\eta$	$n_D$	$\sigma \cdot 10^3$	DN	AN	$E_T$	Растворимость		P'	P <sub>N</sub>
										в воде	воды в рас- ле		
МЦГ	17,3	-	-	2,013	-	32,4	-	-	-	2,5	1,7	-	-
АЦА	23,00	3,0	-	0,788	1,461	29,2	-	-	-	26,7	15,46	-	-
АФ	17,39	2,9	-	1,66	1,532	38,8	15,0	-	172,2	0,55	1,65	-	-
МН	16,5	-	-	-	-	-39,5	-	-	-	0,01	0,01	-	-
АН	35,94	3,44	26,90	0,341	1,342	28,45	14,1	18,9	190,8	$\infty$	$\infty$	5,8	-
ДО	2,21	0	21,78	1,194	1,42	35,42	14,8	10,8	150,6	$\infty$	$\infty$	4,8	-
МП	32,0	4,1	-	1,663	1,468	41,8	27,2	13,3	175,9	$\infty$	$\infty$	-	-
БЛ	41,6	4,12	-	1,700	1,434	-	-	-	184,7	$\infty$	$\infty$	-	-
МА	6,68	1,61	18,82	0,361	1,362	23,8	16,5	-	167,4	32,0	8,5	-	-
ЭА	6,02	1,88	19,58	0,441	1,372	23,0	17,1	9,3	159,5	8,5	7,5	4,4	-
БА	5,10	1,84	17,39	0,688	1,394	24,6	11,6	-	161,1	1,0	0,5	-	-
ИПС	19,13	1,66	25,3	2,073	1,375	21,2	36,0	37,5	202,5	$\infty$	$\infty$	3,9	-
ДАС	18,2	2,69	-	-	1,423	-	-	-	-	$\infty$	$\infty$	-	-



Таблица 3. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водный раствор – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	49±3	41±2	26±1	20±1	18±1
пирокатехин	29±2	22±1	16±1	13±1	11±1
резорцин	33±3	28±1	18±1	15±1	13±1
гидрохинон	42±4	36±2	20±2	18±1	15±1
о-крезол	52±3	46±3	29±2	26±1	20±1
м-крезол	59±3	48±3	30±2	27±1	23±1
п-крезол	61±2	49±3	33±2	30±2	25±1
п-этилфенол	70±5	59±4	52±3	40±2	35±2
п-пропилфенол	75±5	66±4	62±3	50±3	40±2
п-бутилфенол	79±5	74±4	71±2	60±3	54±2
о-третбутилфенол	108±8	97±4	84±7	76±4	65±2
п-третбутилфенол	121±9	107±7	91±8	84±4	70±2
о-о'-дитретбутилфенол	135±10	118±8	98±8	96±5	88±3
2,4,6-три-третбутилфенол	147±11	125±8	105±9	100±6	95±3
ионол	152±12	149±10	125±9	110±7	100±4

Таблица 4. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	410±30	390±25	370±22	180±10	150±9
пирокатехин	350±23	335±22	300±16	165±12	100±8
резорцин	390±24	365±25	334±17	180±11	120±9
гидрохинон	415±28	395±31	345±15	205±12	175±7
о-крезол	435±29	410±32	428±33	215±11	180±8
м-крезол	475±33	450±29	435±28	225±14	190±12
п-крезол	490±26	470±27	450±32	240±13	210±9
п-этилфенол	510±34	490±29	480±31	280±9	250±7
п-пропил- фенол	540±19	570±26	550±43	320±15	290±9
п-бутил-фенол	670±47	650±40	620±36	350±14	310±6
о-трет- бутилфенол	700±45	670±38	650±39	370±24	340±13
п-трет- бутилфенол	770±41	720±43	690±35	410±25	380±19
о-о'-дитрет- бутилфенол	810±46	780±36	750±31	470±23	410±21
2,4,6-три-трет- бутилфенол	840±53	820±46	780±38	530±37	480±24
ионол	900±56	850±42	840±36	560±28	500±31

Таблица 5. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	240±10	215±8	210±7	196±5	183±9
пирокатехин	150±5	135±4	120±8	100±7	85±2
резорцин	176±6	150±4	140±3	110±8	95±3
гидрохинон	190±8	178±9	160±5	135±7	100±5
о-крезол	250±11	230±13	220±14	180±9	160±8
м-крезол	255±12	235±10	225±13	165±6	145±7
п-крезол	270±15	250±17	230±18	180±8	160±5
п-этилфенол	310±22	290±21	260±15	210±10	200±11
п-пропилфенол	340±23	320±20	290±17	250±13	230±12
п-бутилфенол	370±24	360±21	320±21	280±15	250±14
о-третбутилфенол	410±26	390±23	370±22	300±17	270±18
п-третбутилфенол	440±29	420±25	400±23	340±18	300±19
о-о'- дитретбутилфенол	480±31	460±26	430±24	380±19	340±20
2,4,6-три- третбутилфенол	520±32	480±27	460±25	420±21	360±19
ионол	560±33	500±28	490±27	450±22	390±20

Таблица 6. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	175±12	135±11	112±10	65±4	55±4
пирокатехин	65±5	55±4	40±3	35±2	30±2
резорцин	78±6	60±5	52±4	40±3	34±3
гидрохинон	90±8	75±6	64±6	50±2	42±3
о-крезол	185±14	145±10	130±9	72±5	60±5
м-крезол	190±15	150±11	145±12	100±7	70±6
п-крезол	220±18	180±12	160±13	120±8	75±6
п-этилфенол	250±19	220±17	200±16	140±9	90±8
п-пропилфенол	280±20	250±16	230±18	160±10	120±10
п-бутилфенол	310±23	280±19	260±19	180±11	140±11

Пролжение табл.6

о-третбутилфенол	360±24	310±23	280±20	210±12	160±12
п-третбутилфенол	390±25	360±26	320±21	250±13	190±17
о-о'- дитретбутилфенол	420±27	390±28	350±22	280±15	210±19
2,4,6-три- третбутилфенол	460±28	420±32	380±24	300±17	240±18
ионол	490±30	450±38	410±32	320±18	260±16

Таблица 7. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $K_2SO_4$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	72±5	65±3	56±3	46±2	40±2
пирокатехин	42±2	38±1	30±1	20±1	18±1
резорцин	46±1	41±2	36±1	28±1	20±1
гидрохинон	55±3	50±2	47±2	35±1	30±1
о-крезол	96±7	85±5	80±5	72±5	50±3
м-крезол	110±8	95±6	85±6	80±6	55±3
п-крезол	130±9	110±10	90±6	85±6	60±3
п-этилфенол	145±11	136±10	110±9	95±8	87±4
п-пропилфенол	155±12	145±12	125±11	105±9	95±7
п-бутилфенол	180±13	160±12	140±11	115±10	105±8
о-третбутилфенол	190±14	170±13	160±13	135±11	120±11
п-третбутилфенол	200±15	185±14	180±14	150±13	140±12
о-о'- дитретбутилфенол	230±16	210±14	200±12	170±12	150±12
2,4,6-три- третбутилфенол	260±17	240±13	210±13	190±14	170±13
ионол	290±18	260±15	245±14	200±14	180±13

Таблица 8. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $MgSO_4$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	230±19	215±18	200±17	180±15	160±14
пирокатехин	120±11	100±9	95±8	86±7	72±6
резорцин	150±12	120±10	100±9	90±7	80±6
гидрохинон	180±13	160±12	130±11	100±8	90±7
о-крезол	255±20	245±19	230±18	200±17	180±16
м-крезол	290±21	280±20	250±19	220±18	200±18
п-крезол	315±24	300±22	280±21	240±20	210±19
п-этилфенол	340±25	315±24	300±23	260±22	240±21
п-пропилфенол	365±26	345±23	320±25	280±24	260±24
п-бутилфенол	390±27	360±25	340±26	300±25	280±23
о-третбутилфенол	410±29	380±28	360±27	310±26	300±25
п-третбутилфенол	450±32	420±30	400±28	350±27	325±26
о-о'-	480±33	460±31	420±29	380±28	350±27
2,4,6-три-трет-	500±34	480±32	440±30	400±30	380±29
ионол	520±35	500±33	480±32	420±31	400±30

Таблица 9. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	237±21	215±19	200±18	180±17	150±13
пирокатехин	143±12	127±11	100±9	87±8	65±5
резорцин	157±13	132±12	110±10	95±9	75±6
гидрохинон	165±14	145±13	115±11	100±9	90±7
о-крезол	260±23	245±22	230±21	200±20	170±16
м-крезол	278±24	250±23	235±22	210±21	180±17
п-крезол	285±25	255±24	245±23	215±20	185±17
п-этилфенол	310±27	280±25	265±24	230±22	200±19
п-пропилфенол	340±28	300±26	285±25	245±23	210±20
п-бутилфенол	360±29	320±27	300±26	270±24	230±21
о-третбутилфенол	390±31	340±28	325±27	290±26	245±20
п-третбутилфенол	410±34	380±29	350±28	310±27	265±22
о-о'- дитретбутилфенол	430±35	400±30	380±31	350±28	290±23
2,4,6-три- третбутилфенол	460±37	440±32	400±32	390±29	310±24
ионол	490±38	460±33	420±32	400±30	350±25

Таблица 10. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{NaCl}$  – гидрофобный кетон

Фенол	МГК	МГПК	МОК	АФ	МН
фенол	145±12	125±10	108±8	90±7	75±6
пирокатехин	80±6	70±5	50±4	30±3	20±2
резорцин	98±8	80±7	60±5	45±4	25±2
гидрохинон	105±9	95±8	75±6	55±4	30±3
о-крезол	165±14	156±13	130±12	100±9	85±6
п-крезол	180±16	165±15	150±13	115±10	95±8
п-этилфенол	200±17	180±16	170±14	125±11	105±9

Продолжение табл.10

п-пропилфенол	220±18	195±17	184±15	135±12	115±9
п-бутилфенол	225±19	205±18	195±16	145±13	130±10
о-третбутилфенол	240±21	230±20	210±17	160±15	150±11
п-третбутилфенол	255±22	240±21	225±18	180±16	170±15
о-о'- дитретбутилфенол	265±24	255±22	240±20	200±18	190±16
2,4,6-три- третбутилфенол	285±25	270±24	250±21	210±19	200±17
инол	300±27	280±25	260±23	225±20	215±18

Таблица 11. Состав и физико-химические свойства гидрофобных бинарных фаз, и коэффициенты распределения  $D_{12}$  в системе неполярный растворитель – циклогексанон – вода, кетон – кетон – вода. Относительная погрешность определения коэффициентов  $D \leq 10\%$ ;  $n=5$ ,  $P=0,95$

X <sub>2</sub>	m <sub>2</sub>	φ <sub>2</sub>	ρ <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	Фенолы				
					фенол	п- крезол	п- этил- фенол	п- пропил- фенол	п- бутил- фенол
гексан – циклогексанон									
1,0	1,0	1,0	0,9421	18,30	75	110	220	320	470
0,9	0,89	0,86	0,9105	15,99	80	130	250	340	560
0,8	0,78	0,72	0,8723	13,70	95	150	270	390	590
0,7	0,67	0,60	0,8473	11,73	120	165	320	450	670
0,6	0,57	0,50	0,8186	10,09	130	190	350	480	750
0,5	0,47	0,39	0,7898	8,28	115	175	330	430	710
0,4	0,37	0,30	0,7611	6,80	100	160	300	390	620
0,3	0,27	0,21	0,7324	5,32	60	140	260	350	540
0,2	0,18	0,13	0,7065	4,00	55	90	150	270	410
0,1	0,09	0,06	0,6803	2,86	30	65	100	150	250
0	0	0	0,6548	1,87	0,2	1,0	2,0	7,0	24
толуол – циклогексанон									
1,0	1,0	1,0	0,9421	18,30	75	110	220	320	470
0,9	0,89	0,88	0,9333	16,39	95	130	290	380	520
0,8	0,79	0,78	0,9254	14,80	105	155	315	420	645
0,7	0,69	0,67	0,9173	13,04	98	140	300	390	600

Продолжение табл. 11									
0,6	0,58	0,56	0,9086	11,29	90	125	250	350	560
0,5	0,48	0,47	0,9006	9,86	80	120	220	320	480
0,4	0,38	0,36	0,8926	8,11	75	110	200	300	430
0,3	0,29	0,27	0,8854	6,67	65	95	160	210	340
0,2	0,19	0,18	0,8785	5,24	56	75	110	150	270
0,1	0,09	0,09	0,8698	3,8	35	50	90	120	250
0	0	0	0,8623	2,37	2,0	12	19	81	220
тетрахлорметан – циклогексанон									
1,0	1,0	1,0	0,9421	18,30	75	110	220	320	470
0,9	0,93	0,97	0,9872	17,82	90	120	250	370	550
0,8	0,86	0,94	1,0321	17,33	100	140	280	420	580
0,7	0,79	0,90	1,0772	16,69	95	125	260	400	510
0,6	0,70	0,84	1,1350	15,73	75	110	230	370	470
0,5	0,61	0,77	1,1930	14,60	65	95	200	310	390
0,4	0,51	0,68	1,2570	13,15	50	75	150	280	320
0,3	0,40	0,56	1,3272	10,96	45	60	140	170	250
0,2	0,28	0,41	1,4043	8,82	35	45	120	160	190
0,1	0,15	0,24	1,4877	6,09	25	35	90	100	150
0	0	0	1,5840	2,23	0,6	1,0	7,0	30	105
метилциклогексанон – циклогексанон									
1,0	1,0	1,0	0,9421	18,30	75	110	220	320	470
0,9	0,91	0,91	0,9404	18,30	90	140	290	480	650
0,8	0,82	0,82	1,0287	18,12	115	160	320	540	740
0,7	0,72	0,72	0,9368	18,02	100	150	300	500	710
0,6	0,63	0,63	0,9350	17,93	95	140	280	470	650
0,5	0,53	0,53	0,9332	17,83	90	125	240	420	600
0,4	0,43	0,43	0,9313	17,73	85	110	200	380	540
0,3	0,33	0,33	0,9294	17,63	80	100	180	340	490
0,2	0,22	0,22	0,9272	17,53	75	95	160	280	410
0,1	0,11	0,11	0,9252	17,41	60	92	150	260	370
0	0	0	0,9231	17,30	50	90	140	220	330

Таблица 12. Состав и физико-химические свойства гидрофобных бинарных фаз, и коэффициенты распределения  $D_{12}$  в системе неполярный растворитель – метилбутилкетон – вода, кетон – кетон – вода. Относительная погрешность определения коэффициентов  $D \leq 10\%$ ;  $n=5$ ,  $P=0,95$

x <sub>2</sub>	m <sub>2</sub>	φ <sub>2</sub>	ρ <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	Фенолы				
					фенол	<i>n</i> - крезол	<i>n</i> - этил- фенол	<i>n</i> - пропил- фенол	<i>n</i> - бутил- фенол
гексан – метилбутилкетон									
1,0	1,0	1,0	0,8089	14,60	50	73	100	150	220
0,9	0,9	0,88	0,7935	13,07	70	90	140	190	270
0,8	0,8	0,77	0,7781	11,67	100	120	210	250	350
0,7	0,7	0,66	0,7626	10,28	150	200	280	310	400
0,6	0,6	0,55	0,7472	8,87	200	233	300	365	440
0,5	0,5	0,45	0,7319	7,60	180	210	270	300	390
0,4	0,4	0,35	0,7165	6,33	140	190	200	260	340
0,3	0,3	0,26	0,7011	5,16	100	150	190	210	250
0,2	0,2	0,17	0,6856	4,03	90	110	120	140	160
0,1	0,1	0,08	0,6702	2,86	75	90	100	110	140
0	0	0	0,6548	1,87	0,2	1,0	2,0	7,0	24
толуол – бутилметилкетон									
1,0	1,0	1,0	0,8089	14,60	50	73	100	150	220
0,9	0,89	0,9	0,8148	13,38	110	160	190	210	300
0,8	0,79	0,8	0,8201	12,15	150	188	240	295	370
0,7	0,68	0,7	0,8260	10,93	130	150	190	210	290
0,6	0,58	0,6	0,8314	9,71	90	110	160	190	270
0,5	0,48	0,5	0,8367	8,49	80	90	140	170	260
0,4	0,38	0,4	0,8419	7,26	65	80	110	140	250
0,3	0,28	0,3	0,8474	6,04	55	70	90	110	245
0,2	0,19	0,2	0,8522	4,82	45	55	65	100	235
0,1	0,09	0,1	0,8574	3,59	30	40	50	90	230



Продолжение табл.12

0	0	0	0,8623	2,37	2,0	12	19	81	220
тетрахлорметан – бутилметилкетон									
1,0	1,0	1,0	0,8089	14,60	50	73	100	150	220
0,9	0,94	0,99	0,8554	14,48	80	110	180	210	310
0,8	0,83	0,97	0,9407	14,23	100	158	205	260	370
0,7	0,81	0,96	0,9562	14,11	90	140	190	240	350
0,6	0,73	0,90	1,0023	13,36	80	130	170	200	300
0,5	0,64	0,86	1,0879	12,87	60	100	140	180	280
0,4	0,55	0,78	1,1577	12,01	50	90	100	150	200
0,3	0,45	0,69	1,2352	10,76	30	85	90	110	180
0,2	0,31	0,52	1,3440	8,66	25	70	80	100	140
0,1	0,17	0,3	1,4522	5,94	20	40	60	80	120
0	0	0	1,5840	2,23	0,6	2,0	7,0	30	105
изобутилметилкетон – бутилметилкетон									
1,0	1,0	1,0	0,8089	14,60	50	73	100	150	220
0,9	0,9	0,9	0,8076	14,45	120	150	210	290	450
0,8	0,8	0,8	0,8063	14,30	215	258	290	370	510
0,7	0,7	0,7	0,8050	14,15	170	200	270	350	420
0,6	0,6	0,6	0,8037	14,00	140	180	240	340	400
0,5	0,5	0,5	0,8026	13,85	110	150	220	310	390
0,4	0,4	0,4	0,8014	13,70	80	130	200	290	380
0,3	0,3	0,3	0,8000	13,55	75	120	180	270	370
0,2	0,2	0,2	0,7987	13,40	70	110	170	250	360
0,1	0,1	0,1	0,7974	13,25	65	100	150	240	350
0	0	0	0,7961	13,10	60	95	140	220	340

Таблица 13. Экспериментальные коэффициенты распределения  $D_{12}$  извлекаемых фенолов в системе водно-солевой  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  раствор – бинарная смесь:  $n=5$ ;  $P=0,95$

аналит	Объёмные соотношения ГК – ХФ						
	10:0	8:2	5,5:4,5	5:5	4,5:5,5	2:8	0:10
	$D_{12}$						
фенол	14±1	33±2	30±2	26±2	19±1	16±1	8±1
о-крезол	16±1	53±3	43±3	36±2	29±2	17±1	13±1
м-крезол	18±1	56±4	46±3	38±3	32±2	19±1	14±1
п-крезол	23±2	71±5	63±4	54±4	46±4	27±2	19±1
о-трет-бутилфенол	174±12	200±16	194±15	190±13	185±16	178±16	171±13
ионол	196±15	242±18	229±14	225±18	218±19	210±19	183±16

Таблица 14. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	870	760	790	710	670	700	690	800	750	380
II	400	350	360	310	270	300	280	330	300	150
III	410	360	370	320	280	310	290	340	310	155
IV	420	370	380	340	310	335	315	365	340	170
V	906	790	805	748	705	735	715	925	870	405
VI	915	800	820	765	715	750	720	950	890	414
VII	930	820	860	780	725	760	730	960	900	420
VIII	1050	910	970	860	815	850	780	990	920	467
IX	1180	980	990	890	865	935	800	1050	940	490
X	1270	1120	1190	973	954	987	870	1200	980	510

Продолжение табл.14

XI	1430	1310	1390	1190	930	1000	910	1400	1200	595
XII	1490	1350	1400	1285	1190	1250	1000	1430	1250	685
XIII	1670	1520	1560	1420	1285	1310	1150	1530	1400	757
XIV	1790	1650	1710	1580	1340	1460	1290	1600	1450	770
XV	1850	1710	1760	1640	1470	1630	1310	1750	1500	790
XVI	1900	1800	1840	1710	1560	1680	1470	1800	1560	820

Таблица 15. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	510	530	560	720	683	590	298
II	190	198	219	290	273	207	80
III	195	206	235	305	286	226	82
IV	202	225	250	321	297	235	96
V	549	585	620	751	708	617	327
VI	565	590	638	758	719	627	334
VII	570	610	640	770	739	635	345
VIII	610	650	690	810	780	686	390
IX	650	690	740	845	800	723	432
X	690	720	760	860	845	747	478
XI	730	767	785	818	875	764	525
XII	770	780	815	890	876	778	554
XIII	790	810	840	900	895	795	587
XIV	840	850	860	910	900	800	618
XV	860	880	890	925	915	825	650
XVI	880	920	925	940	925	850	680

Таблица 16. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИП К	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	650	570	590	486	520	553	505	610	580	180
II	300	260	270	230	230	235	210	250	220	90
III	310	265	278	235	240	255	215	265	230	95
IV	325	270	284	240	243	260	220	276	235	99

Продолжение табл. 16

V	695	619	642	492	548	576	550	645	600	210
VI	705	627	651	497	552	587	570	650	620	215
VII	720	635	658	528	570	598	590	660	630	225
VIII	747	646	665	595	605	618	600	680	650	285
IX	770	595	715	623	632	659	630	700	680	300
X	825	739	745	649	675	693	650	720	699	325
XI	858	742	751	672	683	704	686	775	730	348
XII	875	750	765	685	698	727	705	790	745	356
XIII	925	790	810	713	735	758	721	823	768	586
XIV	956	847	855	769	805	823	836	870	823	624
XV	968	859	874	793	821	833	856	890	865	687
XVI	980	894	917	825	835	852	873	920	895	704

Таблица 17. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	270	280	300	520	483	440	104
II	153	165	172	228	200	195	65
III	161	175	183	233	206	201	68
IV	168	178	195	245	210	207	71
V	291	307	312	551	495	478	119
VI	296	318	322	558	506	485	123
VII	315	325	334	577	519	490	129
VIII	342	367	382	587	539	507	148
IX	358	389	397	615	568	549	167
X	379	432	445	648	598	567	173
XI	382	448	467	661	623	594	185
XII	397	456	483	686	645	613	196
XIII	412	472	490	713	673	628	209
XIV	437	495	517	758	723	687	234
XV	475	518	534	765	754	703	255
XVI	490	527	552	785	763	712	285

Таблица 18. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	410	380	395	350	310	337	343	385	365	114
II	200	160	170	110	95	100	130	155	132	75
III	220	165	173	114	98	105	134	160	138	82
IV	224	171	183	119	100	112	145	175	142	89
V	469	447	459	398	379	397	365	435	400	154
VI	481	458	467	411	382	409	378	469	425	186
VII	490	462	476	426	390	418	396	482	435	196
VIII	524	503	516	478	439	457	413	517	465	210
IX	576	539	562	507	468	483	461	554	478	250
X	618	585	604	568	497	529	498	598	498	280
XI	626	608	628	586	519	547	512	608	525	300
XII	639	619	645	607	549	563	541	629	554	348
XIII	659	642	673	654	578	597	567	658	578	361
XIV	698	671	709	687	598	634	598	684	587	398
XV	725	684	712	698	621	654	606	695	590	435
XVI	737	698	723	706	646	678	642	718	615	467

Таблица 19. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	168	180	200	290	279	267	85
II	68	72	75	90	85	74	56
III	73	77	79	93	88	78	59
IV	78	83	86	99	90	82	63
V	180	210	230	310	300	290	95
VI	197	220	245	328	316	308	100

Продолжение табл. 19

VII	210	230	267	340	326	314	114
VIII	236	242	248	367	344	328	125
IX	256	268	286	385	375	345	148
X	285	295	290	415	397	375	160
XI	326	335	345	425	405	387	180
XII	344	358	365	456	425	408	195
XIII	357	376	398	476	452	425	215
XIV	387	398	407	486	465	438	221
XV	395	406	425	507	485	463	237
XVI	405	412	432	514	496	477	243

Таблица 20. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $K_2SO_4$  – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	190	150	170	115	98	105	88	160	145	95
II	61	58	60	52	41	45	35	48	42	21
III	65	60	62	55	43	47	38	50	44	23
IV	67	62	64	58	45	51	42	53	45	25
V	230	169	185	149	103	128	92	180	165	105
VI	235	176	196	158	110	139	98	187	171	109
VII	240	185	206	165	119	148	109	193	175	115
VIII	270	197	228	176	135	155	127	245	205	158
IX	305	234	264	219	148	169	146	268	230	176
X	345	278	309	248	197	219	175	297	258	194
XI	356	288	316	266	210	227	191	315	276	225
XII	362	308	328	283	219	239	203	356	297	238
XIII	398	337	365	307	238	249	227	378	318	254
XIV	432	396	406	328	261	278	258	423	387	268
XV	451	418	436	347	272	287	269	448	394	287
XVI	479	443	467	359	297	317	289	467	416	309

Таблица 21. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $K_2SO_4$  – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	67	72	75	100	95	80	60
II	32	34	38	50	45	41	28
III	35	36	41	53	46	43	29
IV	37	38	43	56	48	46	33
V	82	87	90	109	103	90	73
VI	86	94	97	110	107	92	80
VII	92	98	105	115	110	97	85
VIII	112	121	135	150	137	125	106
IX	128	143	155	165	151	145	115
X	139	162	176	190	174	165	124
XI	152	173	187	210	187	172	133
XII	167	187	213	220	195	181	151
XIII	198	215	227	267	234	225	175
XIV	237	245	267	290	276	256	188
XV	241	251	274	300	288	262	190
XVI	259	268	287	310	298	273	195

Таблица 22. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $MgSO_4$  – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	470	400	415	360	310	327	300	450	425	164
II	260	250	255	220	207	210	196	240	225	85
III	290	270	275	230	217	221	200	243	228	88
IV	300	281	284	245	225	236	212	248	234	93
V	486	420	431	372	332	335	315	470	438	189
VI	493	426	437	381	343	350	331	484	445	198
VII	500	437	458	390	357	365	315	493	456	210
VIII	521	452	476	423	374	395	343	525	489	240
IX	545	471	483	456	398	428	387	567	515	268

Продолжение табл.22

X	565	496	518	467	423	445	424	580	540	288
XI	618	539	541	508	435	465	440	605	565	307
XII	639	563	572	564	478	523	489	637	568	345
XIII	648	586	616	598	515	556	532	664	598	376
XIV	675	615	621	608	526	568	550	673	625	396
XV	684	639	643	623	559	598	570	687	645	418
XVI	706	649	651	645	567	609	598	703	675	425

Таблица 23. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $MgSO_4$  – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	150	165	176	320	293	240	130
II	51	64	75	90	83	75	45
III	55	68	82	96	87	81	52
IV	62	74	88	102	93	88	57
V	185	205	225	330	300	277	160
VI	207	220	230	345	315	287	170
VII	220	240	247	355	320	290	175
VIII	267	274	289	365	340	315	195
IX	288	300	315	386	375	340	225
X	316	325	330	410	395	355	250
XI	365	355	360	425	405	375	280
XII	406	418	445	475	458	427	315
XIII	425	438	457	496	465	438	325
XIV	440	453	465	510	487	465	340
XV	465	478	485	525	498	473	355
XVI	510	535	556	549	510	494	375



Таблица 24. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$  – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	480	430	445	390	350	367	312	450	425	180
II	280	265	270	210	195	200	185	255	236	85
III	285	270	273	215	203	209	194	265	243	88
IV	300	287	291	220	212	219	202	273	256	91
V	505	465	477	438	382	415	355	485	455	220
VI	515	476	487	441	393	420	365	490	462	225
VII	520	487	500	450	410	435	376	497	468	229
VIII	551	532	543	497	454	465	443	512	488	243
IX	585	571	580	534	478	498	487	530	498	295
X	635	596	618	559	523	545	524	550	515	337
XI	648	619	631	565	535	560	539	576	534	364
XII	659	623	643	572	544	579	560	589	551	398
XIII	677	642	651	595	568	595	580	615	586	444
XIV	725	668	672	625	597	615	600	632	618	465
XV	746	689	695	654	627	634	625	678	670	498
XVI	764	715	634	678	656	667	656	695	683	515

Таблица 25. Коэффициенты распределения фенолов  $D$  в системах водно-солевой раствор  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2$  – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	130	135	156	170	163	150	95
II	81	85	88	90	73	65	52
III	86	90	92	95	78	68	54
IV	88	93	96	98	83	73	63
V	145	155	173	200	188	165	106
VI	147	160	186	215	203	178	115
VII	152	163	191	218	209	181	119
VIII	198	214	239	255	240	196	126
IX	226	238	256	285	263	218	148
X	255	265	296	328	286	245	165
XI	276	295	325	355	310	268	186

Продолжение табл. 25

XII	295	318	345	375	334	286	210
XIII	327	336	358	405	365	315	237
XIV	348	368	385	435	387	338	257
XV	352	375	398	470	416	359	280
XVI	365	385	410	490	440	387	310

Таблица 26. Коэффициенты распределения фенолов в системах водно-солевой раствор NaCl – гидрофобно-гидрофильные кетоны

Фенол	МЭК	МПК	МИПК	ДПК	БМК	ИБМК	БЭК	ЦГ	МЦГ	АЦА
I	450	410	415	320	330	347	312	430	415	125
II	230	200	210	187	158	130	116	185	155	75
III	235	205	215	190	163	134	119	188	161	78
IV	240	217	221	198	174	146	127	196	173	82
V	480	445	456	358	362	378	355	445	438	135
VI	496	452	467	369	382	395	368	465	456	158
VII	502	465	486	386	421	445	396	486	475	165
VIII	551	502	513	417	434	465	425	515	496	198
IX	568	531	543	424	459	476	458	546	523	216
X	589	566	578	459	468	485	473	567	556	238
XI	638	579	602	475	487	510	496	583	574	255
XII	649	593	611	484	508	534	545	613	607	275
XIII	659	623	632	524	517	556	568	634	624	295
XIV	684	645	655	548	523	569	594	654	645	325
XV	694	678	683	563	559	583	626	687	665	365
XVI	717	695	723	595	567	597	645	706	695	389

Таблица 27. Коэффициенты распределения фенолов в системах водно-солевой раствор NaCl – гидрофобно-гидрофильные спирты и сложные эфиры

Фенол	БС	ИБС	ВБС	МА	ЭА	БА	АУЭ
I	125	130	135	170	150	136	80
II	41	45	48	60	54	48	33
III	46	49	52	63	58	52	35
IV	52	55	57	68	64	58	42

Продолжение табл. 27

V	150	156	162	190	175	155	85
VI	154	163	169	194	183	162	88
VII	158	168	172	206	194	145	94
VIII	200	215	246	278	256	220	108
IX	225	235	253	300	268	245	117
X	240	260	277	325	275	263	134
XI	265	286	315	345	320	296	167
XII	295	318	345	375	338	305	186
XIII	327	336	358	385	369	327	207
XIV	365	387	390	425	387	346	235
XV	398	435	450	453	418	368	278
XVI	435	452	475	498	439	397	315

Таблица 28. Состав и физико-химические свойства гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей и коэффициенты распределения  $D_{12}$  фенолов: бинарная смесь МА – МЭК – водно-солевой раствор NaCl

$x_2$	$m_2$	$\varphi_2$	$\rho_{12}$	$\varepsilon_{12}$	Фенолы				
					фенол	пара- крезол	пара- этил- фенол	пара- пропил- фенол	пара- бутил- фенол
1,0	1,0	1,0	0,8054	18,4	610	650	720	770	810
0,9	0,9	0,92	0,8182	17,46	625	680	750	800	850
0,8	0,81	0,83	0,8296	16,41	640	730	790	860	940
0,7	0,71	0,74	0,8424	15,36	600	610	660	690	710
0,6	0,61	0,65	0,8552	14,30	575	590	620	650	680
0,5	0,51	0,55	0,8678	13,13	550	580	600	620	650
0,4	0,41	0,45	0,8807	11,95	500	530	580	600	630
0,3	0,31	0,34	0,8935	10,67	470	500	540	580	600
0,2	0,21	0,24	0,9062	9,50	420	480	500	540	560
0,1	0,1	0,11	0,9175	7,97	380	430	480	500	520
0	0	0	0,9330	6,68	350	380	420	480	500

Таблица 29. Состав и физико-химические свойства гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей и коэффициенты распределения  $D_{12}$  фенолов: бинарная смесь ЭА – АЦ – водно-солевой раствор NaCl

$x_2$	$m_2$	$\varphi_2$	$\rho_{12}$	$\varepsilon_{12}$	Фенолы				
					фенол	пара- крезол	пара- этил- фенол	пара- пропил- фенол	пара- бутил- фенол
0,9	0,93	0,93	0,8432	19,52	365	380	410	450	500
0,8	0,86	0,87	0,8475	18,65	380	420	470	520	580
0,7	0,78	0,78	0,8523	17,63	400	450	490	550	630
0,6	0,70	0,70	0,8572	16,19	425	470	520	580	650
0,5	0,60	0,62	0,8633	15,02	420	450	500	560	600
0,4	0,50	0,52	0,8696	13,57	400	430	480	540	590
0,3	0,39	0,41	0,8762	11,97	380	410	450	490	530
0,2	0,28	0,29	0,8829	10,23	350	390	420	460	500
0,1	0,14	0,15	0,8915	8,20	325	370	400	440	480
0	0	0	0,9001	6,02	300	350	370	390	420

Таблица 30. Состав и физико-химические свойства гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей и коэффициенты распределения  $D_{12}$  фенолов: бинарная смесь ЭА – БС – водно-солевой раствор NaCl

$x_2$	$m_2$	$\varphi_2$	$\rho_{12}$	$\varepsilon_{12}$	Фенолы				
					фенол	пара- крезол	пара- этил- фенол	пара- пропил- фенол	пара- бутил- фенол
1,0	1,0	1,0	0,8060	17,10	210	230	270	320	380
0,9	0,91	0,92	0,8145	16,55	270	310	350	370	430
0,8	0,83	0,85	0,8220	15,44	290	330	380	430	480
0,7	0,74	0,76	0,8304	14,44	300	350	400	450	500

Продолжение табл. 30

0,6	0,64	0,67	0,8398	13,45	350	380	430	480	530
0,5	0,54	0,57	0,8492	12,34	380	420	460	510	560
0,4	0,44	0,47	0,8586	11,23	390	440	490	530	590
0,3	0,34	0,36	0,8680	10,01	400	460	530	580	640
0,2	0,23	0,25	0,8784	8,79	380	420	490	520	590
0,1	0,12	0,13	0,8887	7,46	340	380	430	470	530
0	0	0	0,9001	6,02	300	350	370	390	420

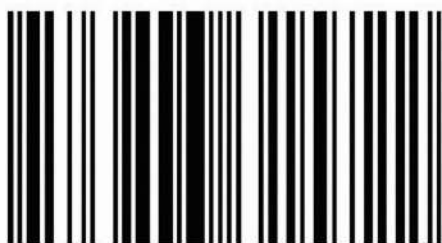
Таблица 31. Состав и физико-химические свойства гидрофобно-гидрофильных бинарных смесей и коэффициенты распределения  $D_{12}$  фенолов: бинарная смесь ЭА – ИПС – водно-солевой раствор NaCl

$x_2$	$m_2$	$\varphi_2$	$\rho_{12}$	$\varepsilon_{12}$	Фенолы				
					фенол	пара- крезол	пара- этил- фенол	пара- пропил- фенол	пара- бутил- фенол
0,9	0,93	0,94	0,7893	18,34	200	240	270	310	360
0,8	0,85	0,87	0,7989	17,42	250	280	320	350	390
0,7	0,77	0,80	0,8084	16,50	265	300	340	380	430
0,6	0,67	0,70	0,8202	15,20	280	320	370	430	480
0,5	0,60	0,64	0,8286	14,41	290	340	390	460	530
0,4	0,49	0,53	0,8418	12,67	295	360	420	480	550
0,3	0,39	0,43	0,8538	11,66	300	380	450	530	580
0,2	0,27	0,30	0,8680	10,00	305	390	460	540	600
0,1	0,14	0,16	0,8833	8,12	310	420	480	560	620
0	0	0	0,9001	6,02	300	350	370	390	420

В монографии обсуждена экстракционная способность гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных индивидуальных и смешанных растворителей применительно к производным фенола с широким диапазоном гидрофобно-гидрофильного баланса. Рассмотрены приемы оптимизации состава и совместимости эффективных экстракционных систем с различными инструментальными методами определения фенолов в гидрофобных и гидрофильных матрицах: отделочных полимерсодержащих строительных и мебельных материалах, технических и растительных маслах, каучуках, водных смывах, сточных водах производств и природных водах. Разработанные экстракционно-инструментальные способы определения фенолов апробированы на реальных объектах и подтверждены патентами РФ. Книга содержит богатый справочный материал по освещаемой проблеме, она может служить учебным пособием для аспирантов, магистрантов, студентов специалитета и бакалавриата материаловедческих, экологических, химических, химико-технологических, биохимических и других инженерных специальностей и направлений.

### **Елена Алексеевна Хорохордина**

Хорохордина Елена Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры физики и химии ВГАСУ. Подолина Елена Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры химии Электростальского политехнического института. Рудаков Олег Борисович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и химии ВГАСУ.



978-3-8433-1572-2