

Т. Н. Генарова
(ИТМО НАН Беларуси, г. Минск)
С.М. Лещев
(БГУ, г. Минск)
Т.А. Чернова
(ИБОХ НАН Беларуси)

ДИССОЦИАТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА

Известно, что пиролизные воды, образующиеся из различных продуктов, содержат различные классы органических соединений: в первую очередь фенолы, органические кислоты, органические основания и неэлектролиты [1]. В них, в отличие от пиролизных масел, не содержатся углеводороды и другие водонерастворимые компоненты.

Для определения компонентов пиролизной воды использовали их предварительное экстракционное извлечение хлороформом после насыщения пиролизной воды сульфатом аммония. Согласно данным работ [2, 3] в указанной экстракционной системе хлороформ количественно извлекает подавляющее большинство содержащихся в пиролизной смеси компонентов.

С целью дополнительного подтверждения природы и количественного содержания органических кислот и оснований в пиролизной воде была использована диссоциативная экстракция при значениях рН 0, 2, 4, 9, 12 и 14.

Нами установлено, что органические кислоты и фенолы находятся в фазе хлороформа при рН 0, 2, 4, 9, а при рН 14 переходят из экстракта в водную фазу, в то время как сильные органические основания присутствуют в экстракте при рН 9, 12, 14, но при рН 2 и ниже количественно переходят в водную фазу.

Обнаружено, что фенолы находятся в фазе хлороформа при рН 0, 2, 4, 9, а при рН 14 переходят из экстракта в водную фазу, в то время как анилин, являясь сильным органическим основанием присутствует в экстракте при рН 9, 12, 14, но при рН 2 и ниже количественно переходит в водную фазу. При рН 14 пик анилина присутствует на хроматограмме (рис. 1). После отделения водного экстракта, подкисления до рН 2 и реэкстракции хлороформом пик анилина должен отсутствовать, но остается пик, который, как выяснилось, является фенолом, т.е. в исходном экстракте пиролизной воды пик фенол наложился на анилин.

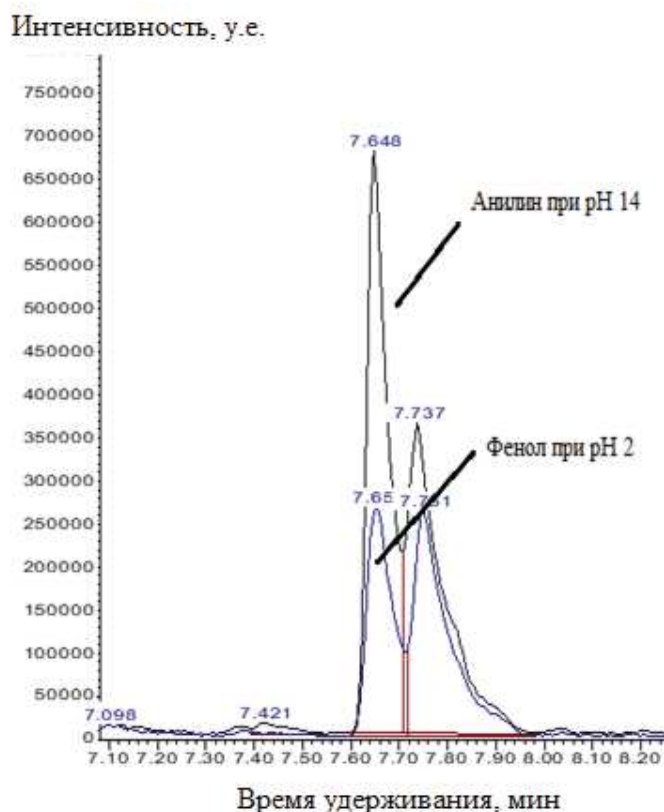


Рис. 1. Отрезок хроматограмм хлороформного экстракта пиролизной воды при рН 14 и после его реэкстракции при подкислении экстракта до рН 2

Бензотиазол, являясь слабым основанием, при рН 2 находится в гексановом экстракте, при рН 0 его содержание уменьшается в 3-4 раза. Нами обнаружено, что пики органических оснований, за исключением бензотиазола, при рН 0 полностью исчезают из экстракта. Однако, в случае крезолов обнаружено, что на их пики накладываются пики примесных компонентов.

Расчеты показали, что при рН 14 коэффициент распределения *o*-крезола в системе хлороформ – вода составляет $2 \cdot 10^{-3}$ и его пик должен отсутствовать, но остаются неизвестные примесные компоненты. Пик *o*-крезола в исходном экстракте ассиметричный и размытый, а пик *n*-крезола имеет «хвост». После отделения водного экстракта, подкисления до рН 6 и реэкстракции хлороформом пики крезолов становятся симметричными и четкими, а «хвост» для *n*-крезола исчезает (рис. 2).

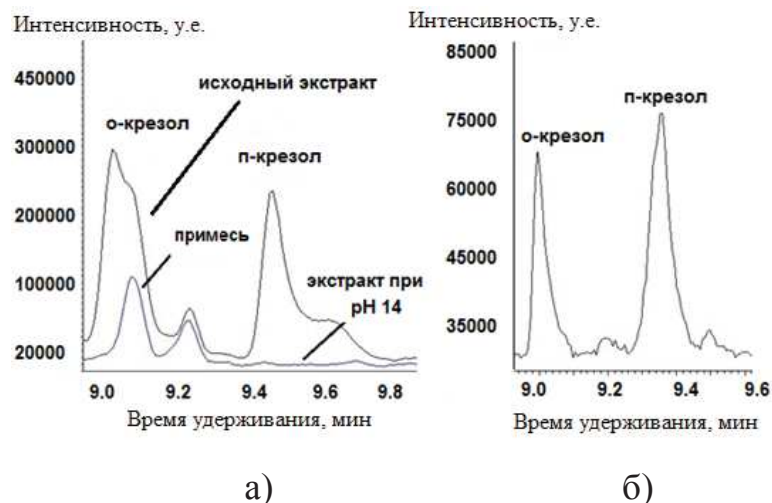


Рис. 2. Отрезок хроматограмм хлороформного экстракта пиролизной воды, где *а* – отрезок хроматограммы в исходном экстракте и при рН 14; *б* – отрезок хроматограммы после его реэкстракции при подкислении экстракта до рН 6

При этом важно, что примеси к пикам *о*- и *п*-крезолов остаются в хлороформном растворе и практически не видны в хлороформном реэкстракте. Ориентировочное содержание примесных неидентифицированных компонентов для *о*-крезола составляет около 15 %. Таким образом, применение диссоциативной экстракции повышает достоверность и точность ГХ-МС метода, поскольку крезолы полностью экстрагируются хлороформом из водного экстракта (степень извлечения более 95%) и практически полностью реэкстрагируются из водного экстракта хлороформом при подкислении водного раствора.

Из вышесказанного следует, что при использовании ГХ-МС метода при анализе пиролизной воды при определении количественного содержания весьма вероятны ошибки в идентификации пиков веществ на хроматограмме. Метод предварительной экстракционной пробоподготовки, как следует из полученных результатов, позволит избежать указанных ошибок и повысить достоверность и точность определения химического состава пиролизных вод. С учетом результатов, полученных с использованием диссоциативной экстракции, был проведен более корректный количественный анализ основных компонентов пиролизной воды.

Основными компонентами пиролизной воды являются капролактam, циклогексанон, фенол, анилин, *п*-крезол, *о*-крезол, бензонитрил, бензотиазол, 2,4-диметилхинолин и фталимид. Общая концентрация указанных компонентов составила 900 мг/м³.

Таким образом, для подтверждения природы химических соединений пиролизной воды и повышения достоверности результатов

ГХ-МС метода были проведены межфазное распределение и диссоциативная экстракция органических кислот оснований и целевых компонентов в системе хлороформ-вода, позволяющие провести более корректный количественный анализ основных компонентов пиролизной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anku, W. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods / W. Anku, M. Mamo, P. Govender. Natural Sources, Importance and Applications, 2017.
2. Лещев, С. М. Применение коэффициентов распределения некоторых классов органических неэлектролитов в системах органический растворитель - вода для выяснения природы эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц. Журн. физ. химии, 2012.
3. Лещев, С. М. Метод групповых инкрементов как способ обогащения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов / Лещев С. М., Зайдель А. В., М. Ф. Заяц. Химия новых материалов и биологически активных веществ: под ред. Д. В. Свиридова. Мн: БГУ, 2016.