

**ВЛИЯНИЕ ВЫСАЛИВАНИЯ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ  
МИКРОКОМПОНЕНТОВ КОНЬЯЧНОЙ ПРОДУКЦИИ В ОРГАНИЧЕСКУЮ  
ФАЗУ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ**

**М.Ф. Заяц, С.М. Лещев, Р.А. Юрченко, В.А. Винарский**

*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

**Введение**

Процессы высаливания-всаливания при экстракции органических неэлектролитов достаточно хорошо изучены [1-2]. При этом экстракция солевыми растворами используется для извлечения веществ из водных и углеводородных растворов, а также для разделения веществ различных классов, функциональные группы которых имеют различное сродство к солевому раствору [1-2].

Вместе с тем актуальна проблема экстракционного разделения веществ-гомологов с небольшой разницей углеродных атомов в радикалах, особенно в тех случаях, когда необходимо сконцентрировать и отделить микроколичества одного из гомологов. Можно ожидать, что замена воды на солевые растворы воды будет способствовать повышению эффективности разделения гомологов органических веществ. Указанная проблема мало исследована и типична при газохроматографическом анализе алкогольсодержащей продукции, когда большие количества этанола существенно затрудняют определение содержания сивушных масел и других важных компонентов продукции [3-5].

Цель настоящей работы – изучить распределение основных компонентов алкогольсодержащей продукции в системах гексан – водные растворы солей и на основе полученных данных предложить экстракционную методику пробоподготовки коньячной продукции для ее газохроматографического анализа.

**Экспериментальная часть**

Использовались следующие вещества и реактивы: н-гексан марки «ч», этанол – ректификат высшей очистки, н-бутанол, бензиловый спирт, ацетон марки «чда», этилацетат марки «хч». Н-гексан очищался серноокислотной экстракцией.

Использовались следующие минеральные соли: карбонат калия, фторид калия, сульфат аммония марки «хч». Из этих солей готовились растворы с различными концентрациями вплоть до насыщенных. Все опыты проводились при температуре  $20 \pm 1$  °С.

Определение веществ в гексановых растворах проводилось методом ГЖХ на газовом хроматографе 5890 серии 2 фирмы Hewlett Packard с масс-селективным

детектором серии 5972 и автосамплером серии 6890. Управление данным комплексом осуществлялась станцией Hewlett Packard Vectra серии 4, оснащенной системами Chemstation “Mustang” и Chemstation HP 3365 серии 2.

Анализ проводился с использованием капиллярной колонки диаметром 0,2мм и длиной 50м с неподвижной жидкой фазой INNOWAX (модифицированный полиэтиленгликоль, интервал рабочих температур от 40 до 260 °С).

1. Температура колонки при хроматографическом разделении:
  - а) 50°С – для определения концентраций этанола, бутанола, этилацетата, ацетона;
  - б) 200°С – для определения концентраций бензилового спирта.
2. Время анализа – 14 мин.
3. Газ-носитель – гелий.
4. Общее давление газа-носителя – 200 кПа.
5. Скорость газа-носителя – 1 см<sup>3</sup>/мин.
6. Скорость обдува прокладки – 4 см<sup>3</sup>/мин.
7. Деление потока – 1/100.
8. Объем вводимой пробы – 1 мкл.

Константы распределения веществ между гексаном и водными растворами солей рассчитывались по уравнению:

$$P=C_{\text{гекс}}/C_{\text{в}} \quad (1),$$

где  $C_{\text{гекс}}$  – равновесная концентрация вещества в гексане;

$C_{\text{в}}$  – равновесная концентрация вещества в водно-солевой фазе.

Константы распределения веществ между гексаном и водными растворами солей были определены в идеальной области концентраций, где отсутствовала их самоассоциация [6]. Равновесная концентрация спиртов в гексане не превышала 0,01М, других кислородсодержащих неэлектролитов 0,1-0,3М.

Концентрации веществ в солевом растворе находили по разности между исходной и равновесной концентрацией в гексане. При этом соотношение объемов фаз гексан – солевой раствор подбирали таким образом, чтобы из гексана уходило не менее 30% вещества. При очень высоких константах распределения (50 и выше), солевая фаза насыщалась гексановым раствором вещества, после чего реэкстрагировалась равным объемом гексана. В этом случае константа распределения рассчитывалась по уравнению:

$$P = \frac{C_{гекс}^{нач} - \frac{V_{водн}^{нач}}{V_{гекс}^{реэк}} * C_{гекс}^{реэк}}{C_{гекс}^{реэк}} \quad (2),$$

где  $C_{гекс}^{нач}$  – начальная концентрация вещества в гексане;

$V_{водн}^{нач}$  – объем водно-солевой фазы, взятый для экстракции;

$V_{гекс}^{реэк}$  – объем гексанового реэкстракта;

$C_{гекс}^{реэк}$  – концентрация вещества в гексановом реэкстракте.

Стандартное отклонение в величинах P не превышало 5-10%.

Десятичные логарифмы коэффициентов распределения рассматриваемых соединений в области идеальных концентраций (когда практически не происходит их ассоциация) при разных концентрациях высаливателей приведены в табл. 1-3. Инкременты групп (вклад групп в логарифм константы распределения) приведены в табл. 1-3.

Таблица 1. Логарифмы констант распределения некоторых неэлектролитов и инкременты некоторых групп в логарифм константы распределения между гексаном и водными растворами сульфата аммония.

$C_M((NH_4)_2SO_4)$	lgP					I				
	EtOH	BuOH	BsOH	$(CH_3)_2CO$	EtOAc	-CH <sub>2</sub> -	-OH	=CO	Ph-	-COO-
0,00	-2,17	-0,857	-0,848	-0,860	0,447	0,655	-3,81	-2,83	2,30	-2,17
0,37	-1,95	-0,660				0,643	-3,55			
0,82	-1,89	-0,490	-0,524	-0,559	0,792	0,700	-3,64	-2,66	2,42	-2,01
1,36	-1,77	-0,280				0,745	-3,63			
2,04	-1,56	-0,027	-0,016	-0,157	1,274	0,767	-3,48	-2,46	2,70	-1,79
2,72	-1,42	0,278				0,847	-3,54			
4,08	-1,09	0,865	0,857	0,477	2,176	0,979	-3,54	-2,46	3,42	-1,74

Таблица 2. Логарифмы констант распределения некоторых неэлектролитов и инкременты некоторых групп в логарифм константы распределения между гексаном и водными растворами карбоната калия.

$C_M(K_2CO_3)$	lgP					I				
	EtOH	BuOH	BsOH	$(CH_3)_2CO$	EtOAc	-CH <sub>2</sub> -	-OH	=CO	Ph-	-COO-
0,00	-2,17	-0,857	-0,848	-0,860	0,447	0,655	-3,81	-2,83	2,30	-2,17
0,56	-1,91	-0,531				0,689	-3,63			
0,81					0,524					-2,36
1,23	-1,67	-0,178	-0,11	-0,319		0,744	-3,53	-2,55	2,67	
1,61					0,928					-2,26
2,07	-1,34	0,318				0,831	-3,42			
2,42					1,613					-1,89
3,10	-0,92	1,009	0,92	0,441		0,963	-3,33	-2,45	3,28	
3,86	-0,53	1,524				1,026	-3,09			

6,05	0,23	2,667	2,68	1,740	3,22-3,85	1,219	-2,82	-1,92	4,28	-1,65--1,02
------	------	-------	------	-------	-----------	-------	-------	-------	------	-------------

Таблица 3. Логарифмы констант распределения некоторых неэлектролитов и инкременты некоторых групп в логарифм константы распределения между гексаном и водными растворами фторида калия.

C <sub>m</sub> (KF)	lgP					I				
	EtOH	BuOH	BsOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	EtOAc	-CH <sub>2</sub> -	-OH	=CO	Ph-	-COO-
0,00	-2,17	-0,857	-0,848	-0,860	0,447	0,655	-3,81	-2,83	2,30	-2,17
1,09	-1,95	-0,636				0,655	-3,58			
1,20					0,771					-1,97
2,40	-1,73	-0,258	-0,194	-0,434	1,025	0,734	-3,56	-2,64	2,63	-1,91
4,00	-1,42	0,197				0,807	-3,43			
4,80					1,650					-1,57
6,00	-0,96	0,698	0,8034	0,248		0,830	-3,04	-2,24	3,01	
8,00	-0,54	1,281				0,908	-2,81			
12,00	0,01	2,109	2,3804	1,322	3,301	1,048	-2,61	-1,82	3,94	-0,89

### Обсуждение результатов

Из таблиц 1-3 видно, что все изученные вещества однозначно «высаливаются» из водного раствора. Вместе с тем, «скорость высаливания» – величина различная как для каждого из веществ, так и для каждой соли. Наиболее сильно с увеличением концентрации соли растет константа распределения бутанола и бензилового спирта, наименее – этанола.

Что касается солей, наиболее сильным высаливающим действием обладает карбонат калия, заметно превосходя наиболее часто используемый для высаливания кислородсодержащих неэлектролитов сульфат аммония. Фторид калия занимает промежуточное положение между этими солями. Следует подчеркнуть, что константа распределения бутанола при переходе от воды к насыщенному раствору карбоната калия увеличивается в 3340 раз, а отношение констант распределения бутанола и этанола возрастает с 20 до 270 раз.

Весьма интересным представляется значительный рост инкремента метиленовой группы, благодаря которому существенно дифференцируется экстрагируемость веществ гомологов из солевых растворов по сравнению с водными. В частности, при использовании насыщенного карбоната калия становится возможным увеличить разницу в константах распределения ближайших соседей гомологов с 4,5 до 16-17 раз. Наблюдаемые эффекты существенно превосходят ранее описанные.

Эффект структурирования водных растворов минеральными солями известен из литературы, однако, в частности, в работе [7] указывается, что можно достигнуть увеличения экстракции с 4 до 10 раз на одну метиленовую группу при замене воды на

солевые растворы. При этом наиболее сильное «высаливание» метиленовой группы обеспечивает хлорид кальция, а карбонат калия вообще ранее не изучался в качестве высаливателя.

Зависимость инкремента метиленовой группы от концентрации и природы изучаемых высаливателей приведена на рис. 1.

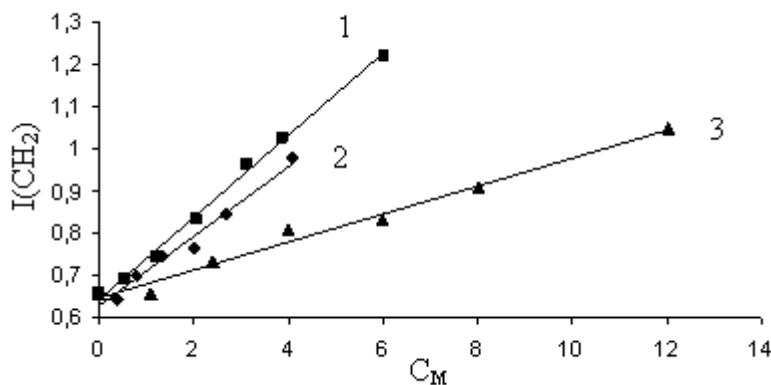


Рисунок 1 - Зависимость инкремента метиленовой группы от концентрации высаливателей:

- 1 – карбонат калия;
- 2 – сульфат аммония;
- 3 – фторид калия.

Фактор разделения бутанола и этанола может достигать 270, поэтому возможно достаточно полное отделение микропримесей бутанола и более высокомолекулярных спиртов путем однократной и тем более – многократной экстракции.

Используя величины констант распределения спиртов и задавая определенную эффективность извлечения микропримеси гексаном, можно легко находить соотношение объемов фаз гексан – солевой раствор при пробоподготовке. В частности, в системе гексан – насыщенный солевой раствор карбоната калия константа распределения этанола составляет 1,7, а бутанола – 465. При соотношении объемов гексан – солевой раствор 1:30 потери бутанола за одну экстракцию составят 6,1%, а этанола в ней останется 5,4% от исходного количества. Таким образом, относительное концентрирование бутанола при его 6,1% потери составит 17,5 раз. Еще более эффективным будет отделение более высокомолекулярных алифатических спиртов. Что касается соединений полярнее этанола, то они в гексановую фазу практически не переходят. Определенная нами константа распределения метанола между гексаном и насыщенным водным раствором карбоната калия равна 0,041.

Интересно, что инкременты функциональных групп меняются при изменении концентрации высаливателя не столь значительно, как инкремент углеводородного

радикала. Так при высаливании сульфатом аммония инкремент гидроксильной группы почти не изменяется (повышается с -3,8 до -3,5), а использование более сильных высаливателей повышает его значение до -2,8 (для карбоната калия) – -2,6 (для фторида калия). Из полученных значений инкрементов видно, что при применении насыщенных растворов карбоната и фторида калия вклад в логарифм константы распределения двух метиленовых групп сопоставим с вкладом гидроксильной группы.

Таким образом, для проведения пробоподготовки для последующего газохроматографического анализа алкогольсодержащей продукции можно использовать близкие к насыщению растворы солей и гексан в качестве экстрагента для отделения от этанола и воды других органических веществ, хорошо высаливающихся из водных растворов.

### **Заключение**

Применение карбоната калия в качестве высаливателя при распределении спиртов между водным раствором соли и гексаном позволяет повысить инкремент метиленовой группы в логарифм константы распределения с 0,655 до 1,22, что является «рекордным» для системы вода – соль – гексан. Столь высокое значение инкремента предоставляет возможность для достаточно полного разделения соединений-гомологов отличающихся на 2 и даже на 1 метиленовую группу.

Рассмотренные системы водные растворы солей – гексан могут применяться для пробоподготовки алкогольсодержащей продукции для их последующего газохроматографического анализа.

### **Литература**

1. Коренман И.М. Экстракция органических веществ / И.М. Коренман. – Горький, 1973. – 160 с.
2. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ / И.М. Коренман. – М.: Химия, 1977. – 200 с.
3. Скурихин И.М. Химия коньячного производства / И.М. Скурихин. – М.: Пищевая промышленность, 1968. – С. 53-79.
4. Нилов В.И., Скурихин И.М. Химия виноделия и коньячного производства / В.И. Нилов, И.М. Скурихин. – М.: Пищепромиздат, 1960. – С. 270-281.
5. Хромато-масс-спектральный метод исследования коньячной продукции / Р.А. Юрченко [и др.] // Молекулярно-биологические и физико-химические методы идентификации биологических объектов и материалов различного происхождения: сб. – Мн.: РИВШ БГУ, 2003. – С. 160-171.
6. Лещев С.М. и др. // Известия вузов СССР. Химия и химическая технология, 1992, Т.35, вып. 11-12, с. 56-59.
7. Лещев С.М., Новик Н.П. Влияние солей различной природы на энергетическую прочность структуры водных растворов / С.М. Лещев, Н.П. Новик // Журн. структурн. химии. – 2004. – Т. 45. – №2. – С. 339-342.

