

УДК 543.054

С.М. ЛЕЩЕВ, М.Ф. ЗАЯЦ, Р.А. ЮРЧЕНКО, В.А. ВИНАРСКИЙ

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ
НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕЖДУ ГЕКСАНОМ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ***

At temperature of 20 ± 1 °C in the ideal range of substance concentrations in organic phase the distribution of ethanol, butanol, benzyl alcohol, acetone and ethyl acetate between n-hexane and aqueous solutions of ammonium sulfate, potassium fluoride and potassium carbonate was studied. Distribution constants of substances and increments of methylene, phenyl and functional groups of nonelectrolytes in logarithm of distribution constants were calculated. A sharp growth of increments of methylene and phenyl groups and slight growth of increments of functional groups with increase of salt concentration was determined.

Процессы высаливания/всаливания при экстракции органических не-электролитов достаточно хорошо изучены. Экстракция солевыми растворами используется для извлечения веществ из различных сред, а также для разделения веществ, имеющих разное сродство к солевому раствору [1, 2].

Актуальной остается 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 ее солевыми растворами будет способствовать повышению эффективности разделения гомологов органических веществ. Указанная проблема мало исследована и типична для газохроматографического анализа алкогольсодержащей про

* Авторы статьи - сотрудники кафедры аналитической химии.

дукции, когда большие количества матричных компонентов существенно затрудняют определение содержания сивушных масел и других важных составляющих [3-7]. При прямом газохроматографическом анализе алкогольсодержащей продукции сказывается мешающее действие двух основных компонентов - воды и этилового спирта. Высокое содержание воды в аналитической пробе отрицательно влияет на эффективность разделения соединений и обуславливает размывание пиков [5-7]. При анализе коньячной продукции наличие в ее составе Сахаров, колера и веществ, перешедших из древесины дуба, отрицательно влияет на срок работы хроматографической колонки и лайнера испарителя. Другая актуальная проблема – выявление компонентов, совершенно не типичных для коньяков и коньячных спиртов в процессе отнесения пиков. Подобные соединения появляются в результате деструкции названных соединений. Количественный анализ компонентов, входящих в состав коньячной продукции, при прямом вводе пробы также затруднен из-за перегрузки хроматографической колонки, кроме основных соединений, такими как изобутиловый и изопамиловый спирты.

Поэтому весьма актуальной задачей является разработка быстрого и эффективного способа отделения основной массы этанола и воды от компонентов алкогольной продукции, подлежащих определению. Наиболее подходящим для этого приемом является экстракция, применение которой при пробоподготовке алкогольсодержащей продукции описано в литературе [8, 9]. Вместе с тем в указанных источниках практически не исследованы такие важные элементы экстракции, как выбор органического экстрагента, а также природы и концентрации соли для высаливания компонентов алкогольной продукции при ее пробоподготовке.

Цель данной статьи - изучить распределение основных компонентов алкогольсодержащей продукции в системах гексан - водные растворы солей и на основе полученных данных предложить экстракционную методику пробоподготовки коньячной продукции для газохроматографического анализа.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие вещества и реактивы: *n*-гексан марки «ч.», который очищали сернохлорной экстракцией, этанол - ректификат высшей очистки, *n*-бутанол, бензиловый спирт, ацетон марки «ч. д. а.», этилацетат марки «х. ч.».

Из минеральных солей - карбоната калия, фторид калия, сульфата аммония марки «х. ч.» готовили растворы с различными концентрациями вплоть до насыщенных. Все опыты проводили при температуре 20±1 °С.

Определение веществ в гексановых растворах осуществляли методом ГЖХ на газовом хроматографе 5890 серии 2 фирмы Hewlett Packard с масс-селективным детектором серии 5972 и автосемплером серии 6890. Управляли данным комплексом с помощью станции Hewlett Packard Vectra серии 4, оснащенной системами Chemstation «Mustang» и Chemstation HP 3365 серии 2.

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

Температура колонки при хроматографическом разделении: а) 50 °С - для определения концентраций этанола, бутанола, этилацетата, ацетона; б) 200 °С - для определения концентраций бензилового спирта. Время анализа - 14 мин. Газ-носитель - гелий. Общее давление газа-носителя - 200 кПа, скорость — 1 см³/мин. Скорость обдува прокладки - 4 см³/мин. Деление потока - 1/100. Объем вводимой пробы - 1 мкл.

Константы распределения веществ между гексаном и водными растворами солей рассчитывали 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 были определены в идеальной области концентраций, где отсутствовала их самоассоциация. Равновесная концентрация спиртов в гексане не превышала 0,01 М, других кислородсодержащих неэлектролитов - 0,1÷0,3 М [10].

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 константу распределения P рассчитывали по уравнению

$$P = \frac{C_{\text{гекс}}^{\text{нач}} \cdot \frac{V_{\text{водн}}^{\text{нач}}}{V_{\text{гекс}}^{\text{резк}}} \cdot C_{\text{гекс}}^{\text{резк}}}{C_{\text{гекс}}^{\text{резк}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{гекс}}^{\text{нач}}$ - начальная концентрация вещества в гексане, $V_{\text{водн}}^{\text{нач}}$ - объем водно-солевой фазы, взятый для экстракции, $V_{\text{гекс}}^{\text{резк}}$ - объем гексанового реэкстракта, $C_{\text{гекс}}^{\text{резк}}$ - концентрация вещества в гексановом реэкстракте.

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

Расчет инкрементов групп в логарифмы констант распределения согласно работе [11] проводили по уравнениям

$$I_{\text{CH}_2} = 1/2(\lg P_{\text{бутанол}} - \lg P_{\text{этанол}}), \quad (3)$$

$$I_{\text{OH}} = \lg P_{\text{этанол}} - 2,5 I_{\text{CH}_2}, \quad (4)$$

$$I_{\text{Ph}} = \lg P_{\text{бенз.сп.}} - I_{\text{CH}_2} - I_{\text{OH}}, \quad (5)$$

$$I_{\text{CO}} = \lg P_{\text{ацетон}} - 3 I_{\text{CH}_2}, \quad (6)$$

$$I_{\text{COO}} = \lg P_{\text{EtOAc}} - 4 I_{\text{CH}_2}, \quad (7)$$

где $\lg P_{\text{бутанол}}$, $\lg P_{\text{этанол}}$, $\lg P_{\text{бенз.сп.}}$, $\lg P_{\text{ацетон}}$, $\lg P_{\text{EtOAc}}$ - логарифмы констант распределения между гексаном и водно-солевым раствором бутанола, этанола, бензилового спирта, ацетона и этилацетата соответственно. I_{CH_2} , I_{OH} , I_{Ph} .

I_{CO} , I_{COO} - инкременты метиленовой, гидроксильной, фенильной, кетонной и сложнэфирной групп соответственно в логарифмы констант распределения.

Погрешности в величинах I_{CH_2} не превышали $\pm 0,05$, в инкрементах функциональных групп - $\pm 0,1$.

Логарифмы констант распределения рассматриваемых соединений в области идеальных концентраций (когда практически не происходит их ассоциация) при разных концентрациях высаливателей и инкременты групп, рассчитанные по формулам (3) - (7), приведены в табл. 1-3.

Таблица 1

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

$C_M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$	$\lg P$					I				
	EtOH	BuOH	BsOH	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	EtOAc	$-\text{CH}_2-$	$-\text{OH}$	$=\text{CO}$	Ph-	$-\text{COO}-$
0,00	-2,17	-0,89	-0,85	-0,86	0,45	0,64	-3,8	-2,8	2,3	-2,2
0,37	-1,95	-0,66	-	-	-	0,64	-3,6	-	-	-
0,82	-1,89	-0,49	-0,52	-0,56	0,79	0,70	-3,6	-2,7	2,4	-2,0
1,36	-1,77	-0,28	-	-	-	0,75	-3,6	-	-	-
2,04	-1,56	-0,027	-0,016	-0,16	1,27	0,77	-3,5	-2,5	2,7	-1,8
2,72	-1,42	0,28	-	-	-	0,85	-3,5	-	-	-
4,08	-1,00	0,85	0,86	0,48	2,18	0,93	-3,5	-2,5	3,4	-1,7

Таблица 2

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

C _м (K ₂ CO ₃)	lgP					I				
	EtOH	BuOH	BsOH	(CH ₃) ₂ CO	EtOAc	-CH ₂ -	-OH	=CO	Ph-	-COO-
0,00	-2,17	-0,89	-0,85	-0,86	0,45	0,64	-3,8	-2,8	2,3	-2,2
0,56	-1,91	-0,53	-	-	-	0,69	-3,6	-	-	-
0,81	-	-	-	-	0,52	-	-	-	-	-2,4
1,23	-1,67	-0,18	-0,11	-0,32	-	0,74	-3,5	-2,6	2,7	-
1,61	-	-	-	-	0,93	-	-	-	-	-2,3
2,07	-1,34	0,32	-	-	-	0,83	-3,4	-	-	-
2,42	-	-	-	-	1,61	-	-	-	-	-1,9
3,10	-0,92	1,01	0,92	0,44	-	0,96	-3,3	-2,4	3,3	-
3,86	-0,53	1,52	-	-	-	1,03	-3,1	-	-	-
6,05	0,23	2,67	2,68	1,74	3,6	1,22	-2,8	-1,9	4,3	-1,3

Примечание.* Значения логарифмов констант распределения этилацетата и инкрементов карбоксильной группы носят оценочный характер ввиду возможного гидролиза этилацетата в ходе проведения эксперимента.

Таблица 3

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

C _м (KF)	lgP					I				
	EtOH	BuOH	BsOH	(CH ₃) ₂ CO	EtOAc	-CH ₂ -	-OH	=CO	Ph-	-COO-
0,00	-2,17	-0,89	-0,85	-0,86	0,45	0,64	-3,8	-2,8	2,3	-2,2
1,09	-1,95	-0,64	-	-	-	0,65	-3,6	-	-	-
1,20	-	-	-	-	0,77	-	-	-	-	-2,0
2,40	-1,73	-0,26	-0,19	-0,43	1,03	0,73	-3,6	-2,6	2,6	-1,9
4,00	-1,42	0,20	-	-	-	0,81	-3,4	-	-	-
4,80	-	-	-	-	1,65	-	-	-	-	-1,6
6,00	-0,96	0,70	0,80	0,25	-	0,83	-3,0	-2,2	3,0	-
8,00	-0,54	1,28	-	-	-	0,91	-2,8	-	-	-
12,00	0,01	2,11	2,38	1,32	3,30	1,05	-2,6	-1,8	3,9	-0,9

Результаты и их обсуждение

Из данных табл. 1–3 видно, что все изученные вещества «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.

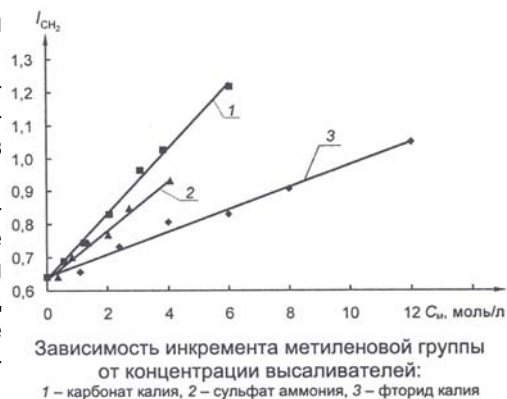
Что касается солей, то наиболее сильным высаливающим действием обладает карбонат калия, заметно превосходящий наиболее часто используемый для высаливания кислородсодержащих неэлектролитов сульфат аммония. Фторид калия занимает промежуточное положение между этими солями. Следует подчеркнуть, что константа 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.

Для объяснения наблюдаемых закономерностей воспользуемся принципом аддитивности энергии Гиббса процесса распределения.

Из табл. 1–3 видно, что инкременты как метиленовой и фенильной, так и полярных функциональных групп растут с увеличением концентрации соли. Зависимости инкрементов могут быть аппроксимированы соответствующими уравнениями.

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 увеличение разницы 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, например, в работе [12] указывается, что можно достигнуть увеличения экстракции с 4 до 10 раз на одну метиленовую группу при замене воды солевыми растворами. При этом наиболее сильное «высаливание» метипеновой группы обеспечивает хлорид кальция, а карбонат калия вообще не изучался в качестве высаливателя (рисунок).



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

Используя величины констант распределения спиртов и задавая определенную эффективность извлечения микропримеси гексаном, легко найти соотношение объемов фаз гексан - солевой раствор при пробоб од готовке. 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 гексане останется 5,4 % от исходного количества. Таким образом, относительное концентрирование бутанола при потере его 6,1 % составит 17,5 раза. Аналогичные результаты получены для бензилового спирта. Еще эффективнее будет отделение более высокомолекулярных алифатических спиртов. Соединения, полярность которых выше этанола, 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) и -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.

Подобная ситуация складывается с -CO- и -COO- группами. Следует отметить, что точно определить инкремент сложноэфирной группы при высаливании карбонатом калия очень сложно, так как протекает реакция щелочного гидролиза этилацетата.

Экспериментальные исследования по распределению бензилового спирта между водно-солевыми растворами и гексаном показали практически равнозначное поведение фенильной и *n*-пропильной групп (см. табл. 1-3).

Таким образом, принцип аддитивности энергии Гиббса процесса распределения позволяет выяснить природу высаливания органических незлектролитов. Принято считать, что высаливание обусловлено падением гидратирующей способности воды при связывании ее солью [2]. Однако в случае с сильнополярными группами, способными конкурировать с молекулами воды при взаимодействии с солью, высаливание полярных групп заметно лишь при очень высоких концентрациях соли, когда резко уменьшается молярная концентрация самой воды (см. табл. 3, фторид калия). При низких и умеренных концентрациях соли эффект высаливания полярных групп в большинстве случаев сопоставим с погрешностью эксперимента. Вместе

с тем видно, что самой значительной высаливающей способностью по отношению к полярным группам обладают соли с наиболее гидрофильными анионами, в данном случае карбонат калия.

Таким образом, природа эффекта высаливания заключается в резком усилении структуры солевого раствора. Поэтому, по всей видимости, трудно добиться эффективного высаливания гидрофильных веществ, молекулы которых содержат много полярных функциональных групп и мало углеводородных и других гидрофобных заместителей, например, Сахаров и полиолов.

В целях проведения пробоподготовки для последующего гззохроматографического 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.

Таким образом, нами было установлено, что 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 0,64 до 1,22, что является «рекордным» для системы вода - соль – гексан. Столь высокое значение инкремента предоставляет возможность 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 с целью их последующего газохроматографического анализа.

1. Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький. 1973. С. 72.
2. Он же. Экстракция в анализе органических веществ. М., 1977. С. 43.
3. Скурихин И.М. Химия коньячного производства. М., 1968. С.53.
4. Нилов В.И., Скурихин И.М. Химия виноделия и коньячного производства. М., 1960. С. 270.
5. Заяц М.Ф. и др. // Всероссийский симпозиум «хроматография и хроматографические приборы». М., 2004. С. 70.
6. Там же. С. 281.
7. Юрченко Р.А. и др. // Молекулпрно-биологические и физико-химические методы идентификации биологических объектов и материалов различного происхождения. Мн., 2003. С. 160.
8. Савчук С.А. и др., // Жури, анализ. химии. 2001. Т. 56 № 3. С. 246
9. Шатиришвили Ш.И. // Виноделие и виноградарство. 2001. № 3. С. 19.
10. Лещев С.М. и др. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 11-12. С. 56.
11. Лещев С.М. и др. // Там же. 1939. Т 35. Вып. 1.С. 62.
12. Лещев С.М., Новик Н. П. // Журн. структур, химии. 2004. Т. 45. №2. С. 339.

Поступила в редакцию 24.11.05

Сергей Михайлович Лещев - доктор химических наук, профессор.

Михаил Федорович Заяц - аспирант. Научный руководитель - С.М. Лещев.

Руслан Александрович Юрченко - ассистент.

Владимир Афанасьевич Винарский - кандидат химических наук, доцент.