

ПОВЕРХНОСТНОЕ И МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ В КОМПОНЕНТАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ—ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР

© 2009 Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков, А. М. Черепяхин, И. В. Дубова

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
ул. 20-летия Октября 84, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 04.08.2009 г.

Аннотация. Получены экспериментальные данные по поверхностному и межфазному натяжению в экстракционной системе азеотропная смесь (0,84:0,16) — водно-солевой раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (17,5 %) в интервале температур 293—303 К. Показано влияние температуры и добавки фенола на величины поверхностного и межфазного натяжения в рассмотренной системе. Экстракционная система рекомендована для пробоподготовки в методике определения фенола с помощью обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: поверхностное и межфазное натяжение, ацетонитрил, фенол, азеотропная система, жидкостно-жидкостная экстракция.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрофильная система для жидкостно-жидкостной экстракции, включающая ацетонитрил и высаливатель $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ перспективна для выделения фенольных соединений из твердых и жидких матриц [1, 2]. Эта система хорошо сочетается с обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией (ОФ ВЭЖХ), в которой ацетонитрил является компонентом подвижной фазы и применяется на стадии пробоподготовки в хроматографическом анализе фенолов [3].

Органическая фаза в зависимости от природы гидрофильного растворителя и концентрации высаливателя в водно-солевом растворе может содержать различное количество воды (от 2 до 50 %), поэтому ее следует рассматривать как бинарную. В этом плане практический интерес представляет применение азеотропной смеси ацетонитрил — вода в объемном соотношении 0,84:0,16, которая образуется при добавлении 17,5 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в водную пробу (рис. 1). Азеотроп с практической точки зрения интересен тем, что легко регенерируется простой перегонкой и может многократно применяться в качестве экстрагента в массовых рутинных анализах с применением спектрофотометрического и электрохимического способов детектирования [4].

В табл. 1. приведены коэффициенты распределения 5 фенолов для ацетонитрильного экстрагента. В экстрагентах с большим количеством воды

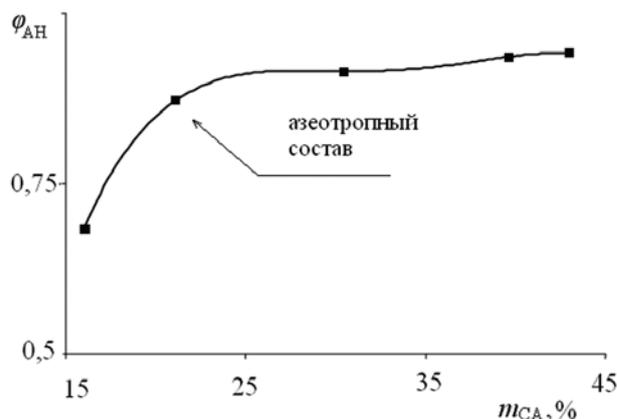


Рис. 1. Зависимость содержания ацетонитрила ($\varphi_{\text{АН}}$) в водно-органической фазе от массовой доли сульфата аммония (m_{CA}) в водно-солевой фазе.

Таблица 1. Коэффициенты распределения (D) фенола в системе вода — ацетонитрил при 298 К

$\varphi_{\text{АН}}$	Фенол	<i>o</i> -Крезол	Гидрохинон	Резорцин	Пирокатехин
0,685	490	420	410	365	270
0,840	450	370	400	320	260
0,870	420	340	370	275	250
0,915	390	275	330	205	195
0,936	330	240	265	180	150
0,941	280	190	230	165	110

коэффициент D может увеличиться в 1,8—2,5 раза. Таким образом, вариация количества воды в водно-органической фазе позволяет целенаправленно регулировать эффективность экстракционного извлечения фенолов.

Целью данной работы явилось изучение межфазного натяжения в двухфазной жидкостно-жидкостной системе, полученной из водно-ацетонитрильного азеотропа и водно-солевого раствора в диапазоне температур 293—303 К без и с добавкой в эту систему фенола.

Данные о межфазном натяжении, о влиянии на него температуры, поверхностной активности фенола в системе могут быть использованы в интерпретации механизма межфазного распределения фенолов в гидрофильных экстракционных системах, в оптимизации условий жидкостно-жидкостной экстракции и методики химического анализа с применением ОФ ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли фенол квалификации «х.ч.» («Merck», Германия), растворитель — ацетонитрил квалификации «о.с.ч. для ВЭЖХ» («Merck», Германия), воду бидистиллированную, высаливатель — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ квалификации «х.ч.».

Межфазное натяжение в системе определяли следующим образом: брали 100 мл воды или водного раствора фенола ($C = 0,60$ мг/л), подкисляли H_2SO_4 (2н) до pH 2—3, добавляли ~ 21 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 10 мл ацетонитрила и экстрагировали в делительной воронке на вибросмесителе в течение 15 мин. После образования двух фаз: водно-солевой (σ_1) и водно-органической (σ_2) определяли поверхностное натяжение.

Межфазное натяжение растворов рассчитывали по формуле Антонова [5]:

$$\sigma_{\text{мф.}} = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (1)$$

Величины поверхностного натяжения σ_1 и σ_2 были получены методом максимального давления в пузырьке воздуха на приборе Ребиндера по методике [6]. Для этого исследуемую жидкость наливали в ячейку до уровня, при котором кончик капилляра погружается в нее, не более чем на 1 мм. 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 пузырек воздуха при достижении $\Delta p_{\text{макс}}$ пробивал поверх-

ностный 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. Для уменьшения пульсации жидкости в измерительной трубке добивались равномерного проскока пузырька с интервалом 20—30 с. Время образования и отрыва пузырьков воздуха регулировали путем изменения скорости вытекания воды из аспиратора. Применение прибора Ребиндера хорошо минимизирует ошибки, обусловленные возможным изменением состава смешанного растворителя из-за испарения, кроме этого прибор позволяет термостатировать ячейку (в отличие от типовых сталагмометров) с точностью $\pm 1^\circ \text{C}$ в термостатах с водным теплоносителем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОСУЖДЕНИЕ

В работе [7] исследованы изотермы поверхностного натяжения от состава бинарных смесей растворителей, используемых в качестве подвижной фазы в различных вариантах ВЭЖХ, и в качестве экстрагентов в жидкостно-жидкостной экстракции (рис. 2). Показано, что для них характерна неаддитивность поверхностного натяжения σ от состава бинарной смеси. Компьютерный анализ показал, что изотермы поверхностного натяжения бинарных систем $\sigma_{12} = f(\varphi_2)$ адекватно описываются модифицированными полиномиальными уравнениями:

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

где σ_{12} — поверхностное натяжение смеси, σ_1 и σ_2 — поверхностное натяжение чистых растворителей, B и C — эмпирические коэффициенты, φ_2 — объемная доля более «активного» растворителя.

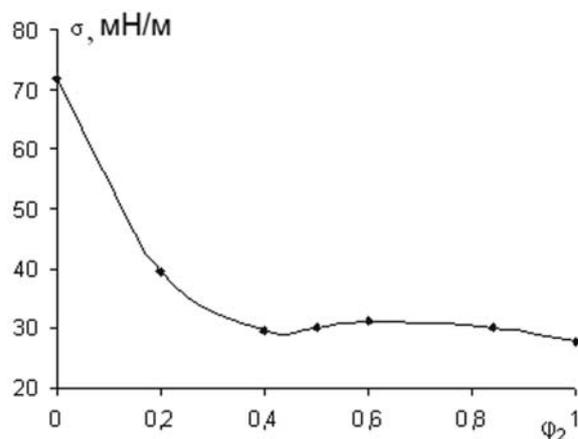


Рис. 2. Зависимость σ_{12} от φ_2 в бинарной системе: «вода — ацетонитрил» при 298 К.

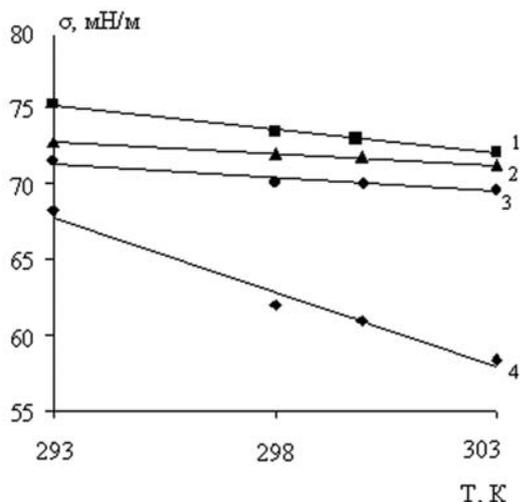


Рис. 3. Влияние температуры на поверхностное натяжение воды, водно-солевой фаз: 1 — водно-солевая фаза без фенола; 2 — чистая вода; водно-солевая фаза без фенола; 3 — водный раствор фенола (0,60 мг/л); 4 — водно-солевая фаза в присутствии фенола.

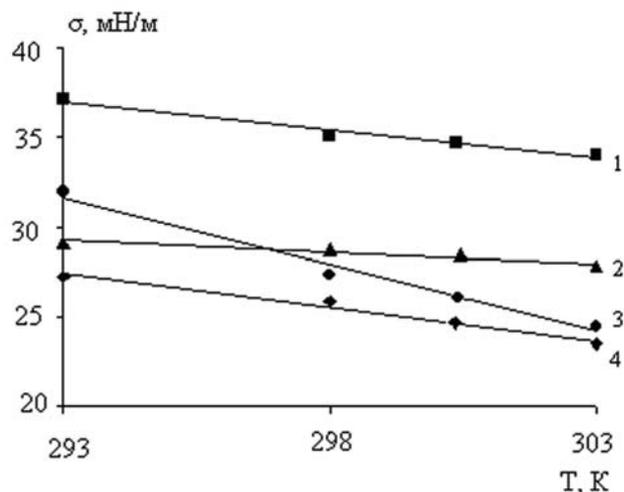


Рис. 4. Влияние температуры на поверхностное натяжение ацетонитрила, водно-ацетонитрильной фазы: 1 — водно-ацетонитрильная фаза без фенола; 2 — чистый ацетонитрил; 3 — водно-ацетонитрильная фаза в присутствии фенола; 4 — ацетонитрильный раствор фенола (0,012 мг/л).

Для уравнения (2) установлены граничные условия: при $\varphi_2 = 1$ $\sigma_{12} = \sigma_2$, при $\varphi_2 = 0$ $\sigma_{12} = \sigma_1$. Для системы «вода — ацетонитрил» при 298 К найдено: $\sigma_1 = 71,76$; $\sigma_2 = 27,86$; $B = -2,906$; $C = 7,138$.

На рис. 3 представлены зависимости поверхностного натяжения водной, водно-солевой фаз от температуры в присутствии и отсутствии в системе фенола. На рис. 4 приведены аналогичные зависимости для чистого ацетонитрила, водно-ацетонитрильной фаз. Из этих графиков следует, что поверхностное натяжение во всех случаях плавно уменьшается при повышении температуры в изученном диапазоне 293—303 К. В табл. 2 представлены найденные температурные зависимости.

Из полученных результатов видно, что добавка в систему фенола приводит к уменьшению поверхностного натяжения, т.е. фенол проявляет свою поверхностную активность в жидкой среде. На рис. 5 приведены результаты измерения межфазного натяжения в присутствии и отсутствии фенола в экстракционной системе, из которых видно, что добавки в систему фенола приводят к изменению параметров межфазных взаимодействий на границе раздела фаз жидкость-жидкость.

Установлено, что изменение температуры практически одинаково влияет на растворимость фенола как в ацетонитриле, так и в водно-солевой фазе, следовательно, коэффициенты распределения фенола в этом интервале температур существенно не изменяются.

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты температурных зависимостей $\sigma = a + bT$

Система	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²
1	81,5	-0,32	0,99
2	75,9	-0,16	0,99
3	75,2	-0,19	0,94
4	87,4	-0,98	0,98
5	43,2	-0,31	0,96
6	31,8	-0,13	0,92
7	46,6	-0,75	0,98
8	34,9	-0,38	0,97

Примечание: 1 — водно-солевая фаза без фенола; 2 — чистая вода; водно-солевая фаза без фенола; 3 — водный раствор фенола (0,60 мг/л); 4 — водно-солевая фаза в присутствии фенола; 5 — водно-ацетонитрильная фаза без фенола; 6 — чистый ацетонитрил; 7 — водно-ацетонитрильная фаза в присутствии фенола; 8 — ацетонитрильный раствор фенола (0,012 мг/л); *R*² — степень аппроксимации.

Данные о закономерностях межфазного распределения фенолов в гидрофильных бинарных растворителях позволяют усовершенствовать стадию пробоподготовки для экстракционно-хроматографических методик определения низших фенолов и фенольных антиоксидантов из твердых и жидких матрицах.

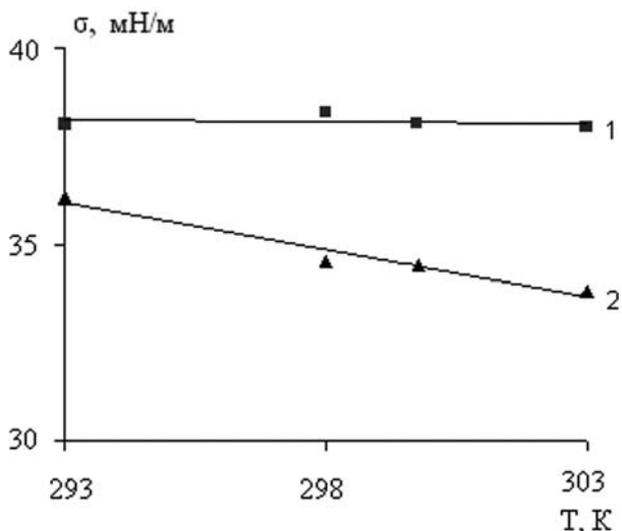


Рис. 5. Влияние температуры на межфазное натяжение в системе водно-ацетонитрильной фазы — водно-солевой раствор: 1 — без добавки в системе фенол; 2 — в присутствии в системе фенола.

Фенолы используются, как известно, в качестве мономеров для производства отделочных строительных материалов и стабилизаторов высокомолекулярных соединений. Наибольшую экологическую опасность представляют строительные и отделочные материалы на полимерной основе, полученные методом поликонденсации фенолов и оксосоединений (фенолформальдегидные смолы и их аналоги), содержащие свободные низшие фенолы и выделяющие их в окружающую среду в процессе эксплуатации. В результате деструкции таких материалов вредные химические вещества могут выделяться в количествах превышающих ПДК [8].

Для определения фенолов в рулонных, плиточных отделочных материалах на полимерной основе нами разработаны экстракционно-хроматографические методики анализа, схема одной из них представлена на рис. 6. При разработке этих методик учитывались свойства межфазных границ рассмотренных гетерогенных систем.

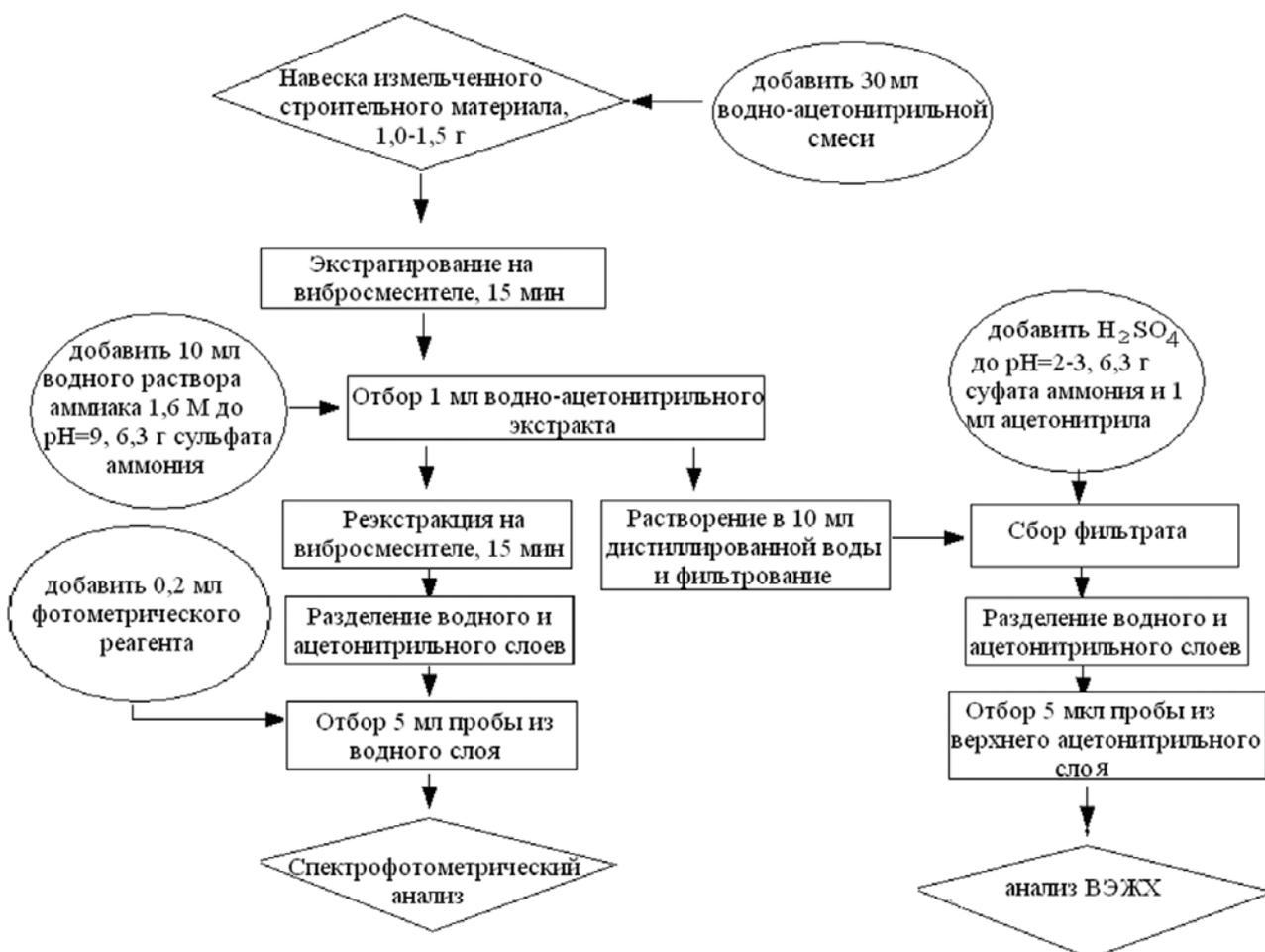


Рис. 6. Единая блок-схема экстракционной пробоподготовки полимерсодержащих строительных материалов для спектрофотометрической и хроматографической методик определения фенолов УФ-детектированием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Григорьев А.М. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 6. С. 599—602.
2. Хорохордина Е.А., Бочарникова И.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В. // Строительные материалы. 2007. № 10. Приложение Архитектура. № 9. С. 28—30.
3. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А. // Журн. физич. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 438—441.
4. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Харитонова Л.А. // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 5. С. 514—518.
5. Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. М.: Химия, 1985. 216 с.
6. Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Рудаков О.Б., Подолина Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 332—338.
7. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А. // Журн. физич. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 438—441.
8. Жукова В.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1993. 23 с.
9. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 446 с.

Хорохордина Елена Алексеевна — ассистент кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Рудаков Олег Борисович — профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: robi@vmail.ru

Черепяхин Александр Михайлович — аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Дубова Инна Владимировна — аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета; тел.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Horo hordina Elena A. — assistant of chemistry of Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Rudakov Oleg B. — professor, chief of chemistry department, Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: robi@vmail.ru

Cherepahin Alexander M. — the post-graduate student of chemistry of Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru

Dubova Inna V. — the post-graduate student of chemistry of Voronezh State University of architecture and civil engineering; tel.: (4732) 717-617; e-mail: choro chordina@mail.ru