

На правах рукописи



КОНСТАНТИНОВА Наталья Александровна

**ЭКСТРАКЦИОННО–ТИТРИМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕН- И АМИНОБЕНЗОЙНЫХ
КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар – 2003

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Воронежской государственной технологической академии

Научные руководители заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор химических наук, профессор
КОРЕНМАН Яков Израильевич,
кандидат химических наук, доцент
НИФТАЛИЕВ Сабухи Илич оглы

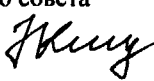
Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
ЧЕРНОВЬЯНЦ Маргарита Сергеевна
кандидат химических наук
ПИЛЬ Людмила Ивановна

Ведущая организация: Белгородский государственный университет

Защита состоится «11» ноября 2003 г. в 14⁰⁰ час на заседании
диссертационного совета Д. 212.101.10 по химическим наукам при Ку-
банском государственном университете по адресу: 350040 Краснодар,
ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке КубГУ

Автореферат разослан «06» октября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент  Н.В. Киселева

2003-A
15615

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В промышленных сточных и технологических водах содержатся ароматические кислоты (в том числе галоген- и аминозамещенные бензойной кислоты) – приоритетные загрязнители водных сред. Важная эколого-аналитическая задача состоит в разработке надежных и экспрессных способов определения бензойных кислот в водах различного генезиса на уровне предельно допустимых и более низких концентраций.

Определение микроколичеств бензойных кислот современными методами (ВЭЖХ, ГЖХ, люминесценция) связано с использованием сложного и дорогостоящего оборудования, требует высокой квалификации обслуживающего персонала. Решение задачи возможно с применением эффективного концентрирования (например, экстракционного) и последующего анализа концентрата. Экстракция ароматических соединений гидрофобными растворителями подробно изучена, однако при этом, как правило, не достигаются высокие коэффициенты концентрирования. Применение частичной и неограниченно растворимых в воде органических растворителей (в присутствии высаливателя) существенно повышает эффективность экстракции гидратированных бензойных кислот.

Известно применение гидрофильных растворителей для экстракции некоторых неорганических и органических соединений, однако планомерные исследования влияния различных факторов на распределение бензойных кислот в системах водный раствор – высаливатель – гидрофильный экстрагент не проводились.

Определение бензойных кислот непосредственно в неводных экстрактах косвенными оптическими и электрохимическими методами расширяет возможности жидкостной экстракции – повышается точность анализа и его экспрессность (отсутствует стадия реэкстракции). Экстракционно-титриметрические способы позволяют селективно определять гомологи и изомеры, прогнозировать коэффициенты распределения бензойных кислот между водно-солевыми растворами и гидрофильными экстрагентами.

В этой связи актуально исследование экстракции бензойных кислот гидрофильными растворителями и их смесями с последующим инструментально-титриметрическим анализом неводных концентратов.

Цель исследования – теоретическое и экспериментальное обоснование новых экстракционно-титриметрических способов определения бензойных кислот в водных растворах, моделирование процесса экстракции.



Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изучение влияния различных факторов на экстракционные характеристики кислот, оптимизация процесса с применением математических методов планирования эксперимента;
- установление общих закономерностей экстракции бензойных кислот гидрофильными растворителями;
- прогнозирование коэффициентов распределения кислот в системах с гидрофильными растворителями с применением алгоритма искусственных нейронных сетей;
- разработка новых экстракционно-титриметрических способов селективного и суммарного определения бензойных кислот в водных растворах.

Научная новизна.

- Оптимизированы факторы, влияющие на эффективность экстракции бензойных кислот (рН, температура, концентрация высаливателя и органического растворителя) с применением многофакторного статистического анализа (центральное композиционное униформпланирование).
- Изучена экстракция 23 галоген- и аминобензойных кислот из водно-солевых растворов 8 гидрофильными растворителями и трехкомпонентной смесью (изобутиловый спирт – ацетон – этилацетат).
- Установлены зависимости экстракционных характеристик от строения и свойств кислот, строения и физико-химических свойств экстрагентов.
- С применением симплекс-решетчатого планирования эксперимента оптимизированы состав трехкомпонентной смеси экстрагентов.
- Исследованы условия алкалиметрического и комплексобразовательного неводного титрования кислот с потенциметрической, кондуктометрической, турбидиметрической индикацией точки стехиометричности.
- Впервые алгоритм искусственных нейронных сетей применен для прогнозирования коэффициентов распределения бензойных кислот при экстракции гидрофильными растворителями.

Практическая значимость.

- Установлены экстракционные параметры ароматических кислот в системах водно-солевой раствор – гидрофильный растворитель (смесь растворителей).
- Разработаны экстракционно-потенциметрические способы раздельного определения бром- и хлорбензойных кислот в этилацетатных экстрактах, а также аминобензойных кислот в экстрактах на основе трехкомпонентной смеси растворителей. Предложен экстракционно-

кондуктометрический способ селективного комплексообразовательного определения аминокислот, экстракционно-турбидиметрический способ определения хлор- и бромбензойных кислот.

- Построена математическая модель экстракции, оптимизирующая условия экстракции и количественные характеристики процесса;

Способы экстракционно-турбидиметрического определения 2,4-дихлорбензойной кислоты и экстракционно-потенциометрического определения 4-аминобензойной кислоты апробированы и используются в аналитических службах различных предприятий.

Новизна и оригинальность практических разработок подтверждена материалами Роспатента.

Основные положения, представляемые к защите.

- Новые способы экстракционно-титриметрического определения бензойных кислот в водных растворах.

- Критерии эффективности экстракционных систем для концентрирования бензойных кислот.

- Математическая модель процесса экстракции кислот гидрофильными растворителями и их смесями.

- Закономерности межфазного распределения бензойных кислот в системах с гидрофильными растворителями и их смесями.

- Искусственная нейронная сеть для прогнозирования коэффициентов распределения кислот в системах водно-солевой раствор – гидрофильный растворитель.

Апробация результатов. Основные положения диссертационной работы доложены соискателем на следующих конференциях:

International Symposium on physico-chemical methods of the mixtures separation "Ars separatoria", Bydgoszcz, Poland, 2001; XLIV – XLVI zjazd naukowy polskiego towarzystwa chemicznego, Katowice, Krakow, Lublin, Poland, 2001 – 2003; XII Всероссийской конференции по экстракции, Москва, 2001; Поволжской конференции по аналитической химии, Казань, 2001; конференции на иностранных языках аспирантов ВГТА, Воронеж, 2001; Международной конференции «Концентрирование в аналитической химии», Астрахань, 2001; Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 2002; Международной конференции молодых ученых, Украина, Киев, 2002; V Региональной конференции «Вопросы региональной экологии», Тамбов, 2002; Всероссийской конференции «Теория конфликта», Воронеж, 2002; Международном Форуме «Аналитика и Аналитики», Воронеж, 2003; XVII. Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Казань, 2003; научных конференциях и семинарах ВГТА (Воронеж, 2001 – 2003).

Публикации. Основные положения диссертации изложены в 4 изобретениях, 10 статьях, тезисах 21 доклада, сделанных на региональных, российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы (221 источник, из них 61 на иностранных языках) и приложения (материалы Роспатента, апробации практических разработок, номограммы). Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 57 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования.

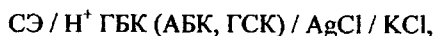
В **Главе 1** («Обзор литературы») представлен обзор современных способов извлечения и концентрирования ароматических кислот из водных растворов методами сорбции, ионного обмена, электрофореза, твердофазной, флюидной и жидкостной экстракции. Обсуждены электрохимические, оптические, хроматографические и сенсорометрические методы детектирования ароматических кислот. Проведен сравнительный анализ и оценены перспективы развития экстракционно-титриметрического определения бензойных кислот.

В **Главе 2** («Экспериментальная часть») приведены основные характеристики объектов исследования (23 ароматические кислоты) и экстрагентов (8 гидрофильных растворителей). Изученные аминок-, галогенбензойные и галогенсалициловые кислоты применяются в химической, медицинской и пищевой промышленности. В качестве экстрагентов изучены гидрофильные растворители: спирты [*n*-пропиловый (ПС), изопропиловый (ИПС), *n*-бутиловый (БС), изобутиловый (ИБС), *трет.*бутиловый (ТБС)], кетоны [ацетон (АЦ), метилэтилкетон (МЭК)], эфир [этилацетат (ЭА)].

Описана методика экстракции с применением высаливателя (сульфат лития). Для установления экстракционных характеристик бензойных кислот в системах с гидрофильными растворителями применена прямая спектрометрия (метод добавок). Оценка правильности полученных результатов проведена методом косвенной потенциометрии.

С целью установления состава органического концентрата применяли титриметрические методы. Воду определяли по Фишеру, кислоты – методами потенциометрического, кондуктометрического и турбидиметрического титрования экстрактов.

При потенциометрическом титровании применяли цепь с переносом заряда:



где СЭ – стеклянный электрод, заполненный ацетонитрилом; ГБК (АБК, ГСК) – галогенбензойные, (аминобензойные, галогенсалициловые) кислоты; AgCl/KCl – хлоридсеребряный электрод, заполненный раствором KCl в этиловом спирте; ЭДС измеряли на высокоомном иономере И – 130.

Кондуктометрические измерения проводили с применением моста 2ВМ-509 (фирма TESLA) в стандартной ячейке с двумя платиновыми электродами (площадь 1 см^2), отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см. Оптическую плотность дисперсной системы при турбидиметрическом титровании измеряли на фотоколориметре КФК – 2МП.

Приведены основные формулы для расчета массы кислоты в анализируемом водном растворе и статистической обработки экспериментальных данных.

Глава 3 («Многофакторные статистические модели экстракции») содержит математическое описание процессов экстракции бензойных кислот индивидуальными гидрофильными растворителями и их смесями. Исследована эффективность экстракции в зависимости от регулируемых факторов (концентрации высаливателя и органического растворителя, температура, рН водного раствора кислоты). Построены математические (регрессионные) модели экстракции четырех видов:

(1–2) для неограниченно растворимых в воде экстрагентов с учетом изменения температуры и без учета этого фактора;

(3–4) для частично растворимых в воде экстрагентов с учетом и без учета изменения температуры;

Критерием оценки эффективности экстракции служил коэффициент распределения D . Для построения математических моделей применено центральное композиционное ротатабельное униформпланирование и выбран полный факторный эксперимент 2^2 . В результате статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии, адекватно описывающие процесс экстракции с учетом влияния изученных факторов.

Исследование совместного влияния условий экстракции на коэффициенты распределения позволяет сделать следующие выводы:

- оптимальное соотношение объемов равновесных водной и органической фаз (τ) не зависит от физико-химических свойств распределяемых кислот и экстрагентов и практически не влияет на коэффициенты D . Принимали $\tau = 10$;

- оптимальная концентрация высаливателя не зависит от свойств кислот и определяется физико-химическими характеристиками экстрагент-

тов. С повышением гидрофильности экстрагента возрастает концентрация высаливателя, необходимая для достижения максимального коэффициента распределения;

- оптимальная величина pH зависит от pK_a в воде и не связана со свойствами экстрагентов. С повышением pK_a кислот снижается pH, при котором достигается практически полное извлечение кислот из водных растворов.

Для установления оптимальных условий экстракции применяли ридж-анализ, основанный на методе неопределенных множителей Лагранжа. Задача оптимизации состоит в нахождении таких условий экстракции, которые в широком диапазоне изменения входных параметров обеспечивают максимальные коэффициенты распределения. В табл. 1 обобщены результаты математических расчетов и систематизированы условия экстракции.

Таблица 1. Оптимальные содержания высаливателя (мас. %) и pH, обеспечивающие максимальные экстракционные характеристики бензойных кислот; $\gamma = 10$, $t = 20^\circ\text{C}$

pH	Экстрагенты							
	ПС	ИПС	БС	ИБС	ТБС	АЦ	МЭК	ЭА
	20–21	19–20	4–5	6–7	18–19	22–23	12–15	5–6
3,0 – 3,5	2,4-диCl-; 2,6-диCl-; 2,3,6-триCl-; 2,4,5-триCl-; 2,3,5-триJ-; 2,3,6-триJ-							
2,5 – 3,0	2-Cl-; 2-Br-; 2-J-; 2,4-диJ-; 2,5-диJ-; 2,3,5-триJ-; 2-ОН-5-Br-; 2-ОН-6-Br-							
1,8 – 2,5	4-Cl-; 3-Br-; 4-Br-; 2,3-диBr-; 3,4-диBr-; 3-J-; 4-J-; 2-NH ₂ -; 3-NH ₂ -; 4-NH ₂ -							

Изучена экстракция бензойных кислот трехкомпонентными смесями растворителей (изобутиловый спирт – этилацетат – ацетон) при 20°C в присутствии Li_2SO_4 (20 мас. %) и подкислении H_2SO_4 до $\text{pH} \sim 2$. Для выбора оптимального состава экстрагента применено симплекс-решетчатое планирование эксперимента.

Математические модели экстракции кислот гидрофильными растворителями и их смесями позволяют прогнозировать коэффициенты распределения в зависимости от условий процесса и состава многокомпонентного экстрагента.

В Главе 4 («Закономерности экстракции бензойных кислот») изучено влияние природы растворителя и строения бензойных кислот на эффективность экстракции, основные закономерности экстракции кислот

смесями растворителей, описано применение искусственных нейронных сетей для прогнозирования коэффициентов распределения кислот.

Изучено влияние природы экстрагента на механизм межфазного распределения кислот. Установлено, что сольватация бензойных кислот неводными растворителями происходит преимущественно под влиянием межмолекулярных водородных связей или вследствие донорно-акцепторного взаимодействия. Неспецифические взаимодействия, обусловленные ориентационными, индукционными и дисперсионными силами, практически не влияют на эффективность экстракции, которая оценена по коэффициентам распределения, установленным в оптимальных условиях.

Метилэтилкетон – более эффективный экстрагент галогенбензойных кислот, чем ацетон. Это обусловлено присутствием большого количества воды и соли в ацетоновом экстракте, что затрудняет переход в концентрат кислот с гидрофобным заместителем. Однако механизм процесса (образование гидрато-сольватов и π -комплексов в системах с ацетоном) повышает эффективность ацетона как экстрагента по отношению к наиболее гидрофильным салициловым и аминокислотам, степень однократного извлечения ($R, \%$) превышает 92% (табл. 2).

Таблица 2. Экстракционные характеристики бензойных кислот в системах с кетонами; $\gamma = 10$; $n = 4$, $P=0,95$

Кислота	Ацетон		Метилэтилкетон	
	D	R, %	D	R, %
2-NH ₂ -	373±12	97,3	258±14	96,3
3-NH ₂ -	146±5	93,4	98±7	90,7
4-NH ₂ -	195±9	94,3	118±9	92,2
5-Br-2-OH-	143±4	93,5	102±5	91,1
6-Br-2-OH-	127±4	92,7	120±6	92,3

Экстрагирующая активность спиртов по отношению ко всем изученным кислотам снижается в ряду *n*.бутиловый > *трет*.бутиловый > > *n*.пропиловый > изопропиловый > изобутиловый спирт. Минимальная экстрагирующая активность изопропилового и изобутилового спиртов обусловлена их сильной самоассоциацией, затрудняющей образование водородных связей между кислотой и экстрагентом. При однократной экстракции *n*.бутиловым и *трет*.бутиловым спиртами достигается практически полное извлечение галогенбензойных кислот (табл. 3).

Таблица 3. Экстракционные характеристики бензойных кислот в системах с бутиловыми спиртами; $r = 10$; $n = 4$, $P = 0,95$

Кислота	н.Бутиловый спирт		трет.Бутиловый спирт	
	D	R, %	D	R, %
4-Cl-	447±12	97,8	220±6	95,7
2,4-диCl-	685±20	98,6	295±8	96,7
4-Br-	437±12	97,8	154±4	93,9
2,3-диBr-	560±10	98,2	248±7	96,1
4-I-	403±9	97,6	116±6	92,1
2,4-диI-	470±10	97,9	198±9	95,2

Высокая экстрагирующая активность этилацетата (табл. 4) объясняется отсутствием самоассоциации и экранирования атомов кислорода и двойной связи алкильными радикалами. Экстрагирующие свойства этилацетата по отношению к бензойным кислотам, содержащим гидрофобный заместитель (галоген), выше, чем к кислотам с гидрофильными NH_2 -, и OH -группами. Это объясняется малым содержанием воды в этилацетатном экстракте, что затрудняет сольватацию гидрофильных кислот.

Таблица 4. Экстракционные характеристики бензойных кислот в системах с этилацетатом; $r = 10$, $n = 4$, $P = 0,95$

Кислота	D	R, %	Кислота	D	R, %
3- NH_2 -	10±1	50,0	3-Br-	502±18	98,0
6-Br-2-OH-	207±9	95,4	2,3-диBr-	597±13	98,4
2-Cl-	571±23	98,3	3-I-	440±15	95,7
2,6-диCl-	733±23	98,7	2,5-диI-	537±15	98,2

Исследовано влияние строения кислот на механизм межфазного распределения. Независимо от характера экстрагента коэффициенты распределения кислот, содержащих электронодонорные заместители, закономерно снижаются в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_2^-$. Минимальные коэффициенты D установлены для 4-иодбензойной кислоты в системе с ацетоном (35 ± 2) и 3-аминобензойной кислоты при экстракции этилацетатом (10 ± 1).

С увеличением числа заместителей, понижающих гидрофильность кислот, эффективность экстракции возрастает, что позволяет практически полностью извлекать трихлор- и трииодбензойные кислоты всеми изученными растворителями (табл. 5).

Независимо от характера заместителя и экстрагента коэффициенты распределения α -замещенных кислот выше, чем других изомеров. Положительный орто-эффект – результат образования внутримолекулярной водородной связи, затрудняющей гидратацию кислоты.

Таблица 5. Экстракция тригалогенбензойных кислот; $r=10$; $n = 4$, $P=0,95$

Экстрагент	2,3,6-триCl-		2,4,5-триCl-		2,3,5-триI-		2,3,6-триI-	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %
<i>n</i> .Пропиловый спирт	256±9	97,3	344±10	97,2	270±8	96,4	285±10	96,6
Изопропиловый спирт	340±7	97,2	327±10	97,0	245±6	96,1	260±10	96,3
<i>n</i> .Бутиловый спирт	950±37	98,9	930±35	98,9	565±12	98,3	580±15	98,3
Изобутиловый спирт	300±4	96,8	280±6	96,6	265±6	96,4	280±9	96,6
<i>трет</i> .Бутиловый спирт	382±9	97,4	370±10	97,4	300±10	96,8	315±12	96,9
Метилэтилкетон	370±15	97,4	355±10	97,3	285±8	96,6	290±11	96,7
Ацетон	100±5	91,2	100±4	90,9	135±5	93,1	150±6	93,8
Этилацетат	980±36	98,9	975±40	98,9	600±17	98,4	620±20	98,4

Эффективность экстракционной системы определяется физико-химическими свойствами экстрагента и кислоты. Этилацетат, *n*.бутиловый и *трет*.бутиловый спирты, метилэтилкетон рекомендуются для экстракции *орто*-изомеров и полигалогензамещенных кислот. Для аминобензойных кислот наиболее эффективный экстрагент – ацетон.

Минимальные экстракционные характеристики практически во всех системах характерны для 3- и 4-амино-, 3- и 4-бром-, 2-, 3- и 4-иодбензойных, а также 5- и 6-бромсалициловых кислот. С целью повышения эффективности извлечения этих кислот из водных растворов применяли трехкомпонентную смесь экстрагентов (изобутиловый спирт – этилацетат – ацетон).

Экстракция смесями растворителей сопровождается конкурентной сольватацией кислот отдельными компонентами смесей экстрагентов, а также взаимной сольватацией молекул растворителей.

Рассчитаны коэффициенты синергетности (K_s), константы вхождения активного компонента в сольват (K_c), сольватные числа (q), а также константы вытеснения кислот из сольвата менее эффективным экстрагентом (K_a).

С целью оптимизации состава трехкомпонентной смеси растворителей построены контурные кривые равных коэффициентов распределения. По полученным номограммам установлены соотношения содержания растворителей, обеспечивающие максимальные экстракционные характеристики. Возможно решение обратной задачи – прогнозирование коэффициентов распределения кислот в зависимости от соотношения содержания

растворителей в смеси. В качестве примера приводим номограммы коэффициентов распределения 2-амино- и 3-бромбензойных кислот (рис. 1 и 2).

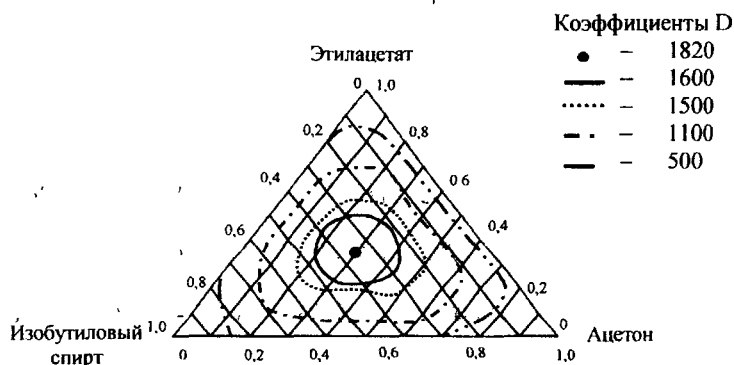


Рис. 1. Номограмма коэффициентов распределения 2-аминобензойной кислоты.

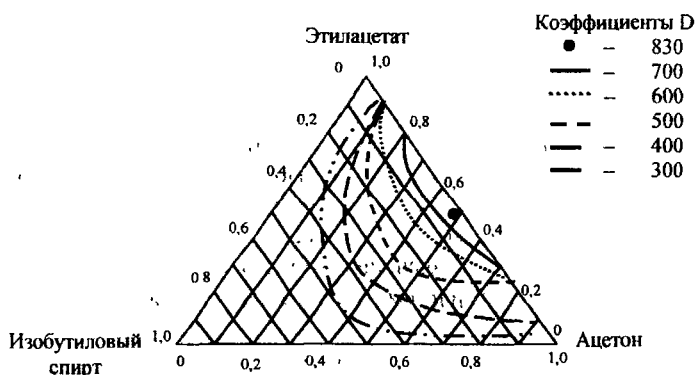


Рис. 2. Номограмма коэффициентов распределения 3-бромбензойной кислоты.

Применение многокомпонентных смесей растворителей для экстракции бензойных кислот значительно повышает эффективность процесса и точность определения, снижает пределы обнаружения кислот.

Применение трехкомпонентных смесей экстрагентов наиболее целесообразно при извлечении аминокислот. Высокие экстракционные характеристики бром- и иодбензойных кислот получены в системах с бинарными экстрагентами, содержащими 0,4 – 0,5 мол. доли этилацетата. Эффективное извлечение бромсалициловых кислот достигается в

системах с трехкомпонентными смесями экстрагентов с содержанием ацетона не менее 0,6 мол. доли.

В табл. 6 приведен оптимальный состав трехкомпонентного экстрагента для извлечения кислот из водно-солевых растворов.

Таблица 6. Состав экстрагента для извлечения бензойных кислот в системе вода – Li_2SO_4 – гидрофильный растворитель.

Кислота	Состав экстрагента, мол. доли			Коэффициент распределения	
	ИБС	АЦ	ЭА	$D_{\text{выч.}}$	$D_{\text{эксп}}$
2- NH_2 -	0,30	0,35	0,35	1800	1690
3- NH_2 -	0,30	0,40	0,30	860	844
4- NH_2 -	0,30	0,30	0,40	680	693
3-Br-	0,40	0,10	0,50	830	855
4-Br-	0,55	0,05	0,40	650	703
2-ОН-5-Br-	0,05	0,65	0,30	470	508
2-ОН-6-Br-	0,05	0,65	0,30	520	498
2- J -	0,35	0,05	0,60	730	735
3- J -	0,35	0,05	0,60	690	712
4- J -	0,40	0	0,60	650	685

Для априорной количественной оценки экстрагирующей активности органических растворителей в отношении ароматических кислот применены специальные математические модели – искусственные нейронные сети (ИНС), представляющие вариант нелинейной и непараметрической методики обработки данных.

С целью прогнозирования коэффициентов распределения для обучения нейронной сети применяли три вида входных данных и учитывали:

- свойства распределяемых кислот;
- свойства растворителей;
- свойства кислот и растворителей.

Изучение влияния только физико-химических свойств кислот или экстрагентов на прогнозирование коэффициентов распределения показало, что количественная оценка эффективности экстракции с высокой точностью невозможна. Для надежного прогнозирования необходимо создание универсальной математической модели, учитывающей физико-химические свойства бензойных кислот и экстрагентов.

Универсальная нейронная сеть построена на примере экстракции иодбензойных кисло-бутиловыми спиртами. Результаты тестирования сети представлены в табл. 7.

Таким образом, применение ИНС позволяет получать надежную количественную информацию о коэффициентах распределения бензойных кислот в системах с гидрофильными растворителями.

Таблица 7. Тестирование универсальной нейронной сети.

Кислота	Экстрагент	Коэффициент распределения		
		дано	прогноз	ошибка, %
3- <i>J</i> -	<i>n</i> .Бутиловый спирт	410	415	1,2
2,4-ди- <i>J</i> -	Изобутиловый спирт	155	152	1,9
2,3,5-три- <i>J</i>	<i>трет</i> .Бутиловый спирт	300	303	1,0

В Главе 5 («Титриметрический анализ неводных концентратов») изучены условия алкалометрического и комплексообразовательного определения бензойных кислот в неводных средах с потенциметрической, кондуктометрической и турбидиметрической индикацией точки стехиометричности.

С целью повышения точности определения изучено влияние экстрагента и заместителя в бензольном кольце на силу бензойных кислот в растворителях.

Одним из способов оценки влияния растворителей на силу кислот является ранжирование относительной кислотности электролитов по потенциалам полунейтрализации ($E_{1/2}$, мВ). Раздельное определение кислот в смеси возможно, если их потенциалы полунейтрализации отличаются примерно на 100 мВ. Дифференцирующее действие спиртов уменьшается в ряду ТБС > ИБС > ИПС > БС > ПС. Дифференцирующее действие кетонов выше, чем спиртов. В этилацетатных экстрактах возможно селективное определение amino-, хлор-, бром- и иодбензойных кислот.

Установлено, что кислотные свойства аминокислот проявляются более заметно, чем в индивидуальных растворителях.

В неводных средах независимо от природы экстрагента сила бензойных кислот возрастает при переходе от *орто*- к *пара*-изомерам. Например, для 2-, 3- и 4-бромбензойных кислот $\Delta E_{1/2}$ в среде *n*.пропилового спирта равны -56, -63 и -98 мВ соответственно, в *трет*.бутиловом спирте 20, -85 и -125 мВ. Кислотность увеличивается при введении заместителя в *о*- или *п*-положения в ряду: Cl- > Br- > J- > NH₂-. Заместители в *м*-положении не участвуют в резонансном взаимодействии и мало влияют на силу кислот.

Алкалометрическое определение бензойных кислот.

Изученные растворители (за исключением *трет*.бутилового и *n*.бутилового спиртов) характеризуются незначительным сольволизом солей бензойных кислот, что позволяет применять эти экстрагенты для протолитометрического титрования. Титрант – раствор КОН в этиловом спирте.

Потенциометрическое титрование бензойных кислот возможно в экстрактах на основе практически любого из изученных растворителей, а также их смесей. Определения характеризуются селективностью (позволяют на стадии детектирования раздельно титровать до 5 кислот одновременно), малой погрешностью и воспроизводимостью получаемых результатов. Солевой фон и вода незначительно влияют на титрование, это влияние устраняется при контрольном титровании экстракта, не содержащего кислот.

В качестве эффективных сред для кондуктометрического определения бензойных кислот рекомендуются *n*-бутиловый и изобутиловый спирты, а также смесь изобутиловый спирт – ацетон – этилацетат. Селективное титрование двух слабых кислот в смеси затруднено, поскольку электропроводность обеих кислот при нейтрализации повышается. При введении дифференцирующего растворителя (диметилформамид) получают более четкие изломы на кривых титрования, относительная погрешность определения уменьшается.

Кондуктометрические определения бензойных кислот отличается низкими пределами обнаружения. Так, возможно определение кислот в неводных экстрактах при концентрациях 10^{-4} – 10^{-6} моль/дм³. Мешают присутствующие в растворе посторонние сильные электролиты.

Установлено, что в этилацетате нерастворимы калиевые соли amino-, хлор- и бромбензойных кислот. В среде других изученных растворителей бензоаты растворимы или не образуют устойчивые золи. В этой связи изучено алкалиметрическое титрование кислот в этилацетатных экстрактах с турбидиметрической индикацией точки стехиометричности, титрант – раствор КОН в этиловом спирте. По точности турбидиметрические определения уступают электрохимическим, что связано с недостаточной воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензий. Тем не менее, турбидиметрический метод позволяет быстро, просто и достаточно точно (погрешность измерений не превышает 10 %) определять хлор- и бромбензойные кислоты при концентрациях на уровне 10^{-7} моль/дм³.

Комплексообразовательное титрование аминокислот.

Применение CuCl_2 как титранта позволяет селективно определять 2-аминобензойную кислоту (образование малорастворимого комплекса антранилата меди) в присутствии изомеров. Изучены условия комплексообразовательного определения кислот в экстрактах на основе ацетона и смеси растворителей (ацетон – изобутиловый спирт – этилацетат). Точку стехиометричности фиксировали методом косвенной кондуктометрии. Кондуктометрическое комплексообразовательное титрование рекомендуется для суммарного определения аминокислот. Селективность способа обусловлена растворимостью образующихся комплексов в неводных средах. Погрешность детектирования не превышает 7 %.

На основе установленных закономерностей экстракции бензойных кислот и оптимизированных условий титриметрического анализа концентратов разработаны новые способы определения ароматических кислот в водных средах.

Предложенные аналитические решения включают предварительную экстракцию гидрофильными растворителями или их смесями в оптимальных условиях и последующий титриметрический анализ неводных концентратов.

Разработан способ экстракционно-потенциометрического определения 2-бромбензойной и 2-бром-6-гидроксибензойной (5-бромсалициловой) кислот, основанный на извлечении и концентрировании кислот этилацетатом. На дифференциальной кривой потенциометрического титрования смеси кислот имеются два пика (рис. 3). Первый соответствует содержанию 2-бромбензойной кислоты, как наиболее ионизированной в среде этилацетата, второй – суммарному содержанию кислот в пробе.

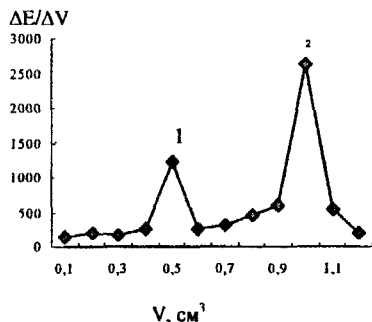


Рис.3. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования 2-бромбензойной (1) и 5-бромсалициловой (2) кислот в этилацетатном экстракте в присутствии диметилсульфоксида.

Минимально определяемые концентрации кислот $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (коэффициент концентрирования 10), погрешность не превышает 10 % (табл. 8).

Таблица 8. Потенциометрическое определение бромбензойных кислот, мг/дм^3 ; $n=5$, $P = 0,95$

2-Бромбензойная кислота			5-Бромсалициловая кислота		
введено	найдено	Sr, %	введено	найдено	Sr, %
10,00	$9,94 \pm 0,42$	4,80	10,00	$10,52 \pm 0,48$	5,20
1,00	$0,98 \pm 0,08$	6,53	1,00	$0,99 \pm 0,10$	6,70
0,100	$0,093 \pm 0,010$	9,00	0,100	$0,106 \pm 0,011$	9,34

Раздельное экстракционно-кондуктометрическое определение аминокислот основано на анализе ацетонового концентрата методами алкалиметрического титрования раствором КОН в этиловом спирте (определение *m*-аминобензойной кислоты и суммарного содержания *o*- и *n*-изомеров) и осадительного титрования раствором CuCl_2 в этиловом спирте (определение *o*-аминобензойной кислоты и суммарного содержания *m*- и *n*-изомеров) (рис. 4).

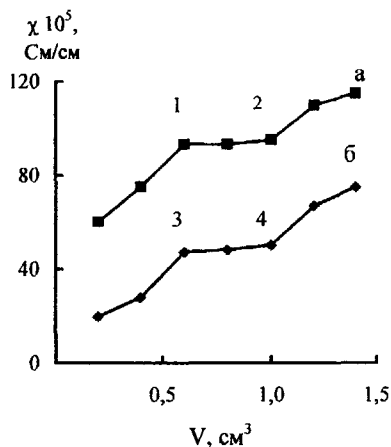


Рис. 4. Кривые кондуктометрического титрования смеси аминокислот в ацетоновом экстракте; титранты – этанольные растворы КОН (а) и CuCl_2 (б): 1 – титрование смеси *o*- и *n*-аминобензойных кислот; 2 – титрование *m*-аминобензойной кислоты; 3 – титрование смеси *m*- и *n*-аминобензойных кислот; 4 – титрование *o*-аминобензойной кислоты.

Предлагаемые аналитические решения проверены методом “введено-найдено”. Раздельное определение изомеров аминокислот (табл. 9) с погрешностью не более 10 % возможно при содержании кислот на уровне $0,01 \text{ мг/дм}^3$ (коэффициент концентрирования 5). С увеличением концентраций кислот в смеси точность анализа возрастает.

Таблица 9. Кондуктометрическое определение аминокислот, мг/дм^3 ; $n=4$, $P=0,95$

<i>o</i> -Аминобензойная кислота			<i>m</i> -Аминобензойная кислота			<i>n</i> -Аминобензойная кислота		
введено	найдено	Sr,%	введено	найдено	Sr,%	введено	найдено	Sr,%
10,00	$10,20 \pm 0,35$	3,00	10,00	$9,95 \pm 0,45$	3,17	10,00	$10,38 \pm 0,55$	4,93
0,100	$0,107 \pm 0,001$	7,00	0,10	$0,094 \pm 0,004$	6,00	0,10	$0,105 \pm 0,007$	7,33
0,010	$0,0108 \pm 0,0002$	8,10	0,01	$0,0089 \pm 0,0005$	8,47	0,01	$0,0109 \pm 0,0010$	9,67

Определение 2,4-дихлорбензойной кислоты в водных растворах включает экстракционное концентрирование и алкалиметрическое титрование этилацетатного концентрата с турбидиметрической индикацией точки стехиометричности (рис. 5).

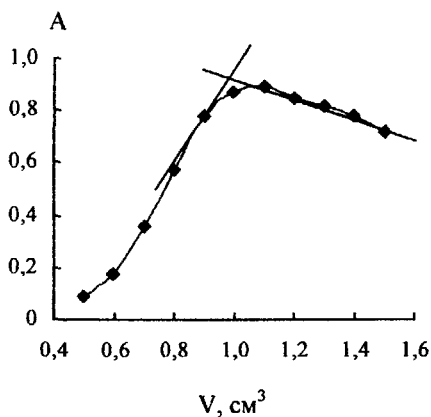


Рис. 5. Кривая турбидиметрического титрования 2,4-дихлорбензойной кислоты в этилацетатном экстракте; $\lambda = 490$ нм; титрант – 0,01 моль/дм³ раствор КОН в этиловом спирте.

Турбидиметрическое определение 2,4-дихлорбензойной кислоты позволяет быстро и точно (погрешность не превышает 8 %) проводить анализ без применения дорогостоящих реагентов. Минимально определяемая концентрация на уровне 0,1 мг/дм³ (табл. 10), присутствие в экстракте примесей кислотного характера не влияет на результаты титрования.

Таблица 10. Турбидиметрическое определение 2,4-дихлорбензойной кислоты, мг/дм³; $n=4$, $P=0,95$

Введено	Найдено	Sr,%
10,00	10,13±0,16	2,40
5,00	5,00±0,42	6,52
0,100	0,098±0,009	7,34

Для экстракции 4-аминобензойной кислоты применена смесь гидрофильных растворителей: изопропиловый спирт (3,5 см³) – этилацетат (3,5 см³) – ацетон (5 см³). Дифференциальная кривая потенциометрического титрования имеет один четко выраженный пик (рис. 6).

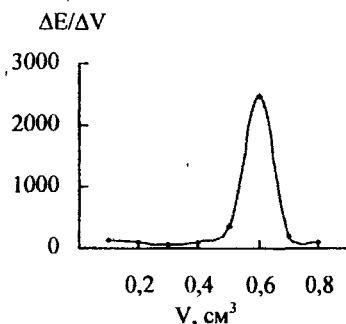


Рис. 6. Потенциометрическое определение 4-аминобензойной кислоты в экстракте на основе смеси растворителей; титрант – раствор КОН в этиловом спирте.

Минимально определяемая концентрация кислоты $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (коэффициент концентрирования 10), погрешность не превышает 6 % (табл.11).

Таблица 11. Потенциометрическое определение *n*-аминобензойной кислоты, мг/дм^3 ; $n=4$, $P=0,95$

Введено	Найдено	Sr, %
5,00	$4,96 \pm 0,26$	3,73
1,00	$0,96 \pm 0,03$	4,00
0,100	$0,099 \pm 0,008$	5,67

Научная новизна предлагаемых аналитических решений подтверждена патентами РФ, способы экстракционно-турбидиметрического определения 2,4-дихлорбензойной кислоты в водных растворах и экстракционно-потенциометрического определения 4-аминобензойной кислоты апробированы и используются в аналитических службах различных предприятий.

Выводы

Теоретически и экспериментально обоснованы новые экстракционно-титриметрические способы определения бензойных кислот в водных растворах.

1. С применением математических методов планирования эксперимента оптимизированы факторы, влияющие на эффективность экстракции кислот (рН, температура, концентрация высаливателя и органического растворителя). С учетом свойств гидрофильных растворителей и извлекаемых кислот оптимизированы условия экстракции.

2. Исследовано распределение 23 кислот между водно-солевыми растворами и 8 индивидуальными гидрофильными растворителями, а также смесью изобутиловый спирт – ацетон – этилацетат. Методом симплексо-решетчатого планирования эксперимента оптимизирован состав трехкомпонентного экстрагента. Изучено влияние экстрагента и характера заместителя в молекуле кислоты на коэффициенты распределения. Предложены системы для практически полного (97 %-ного и более) извлечения бензойных кислот из водных растворов при однократной экстракции.

3. Для прогнозирования коэффициентов распределения кислот в системах с индивидуальными гидрофильными растворителями применен алгоритм искусственных нейронных сетей. Разработана универсальная ИНС, получена количественная информация о коэффициентах распределения бензойных кислот при экстракции из водно-солевых растворов бутиловыми спиртами.

4. Изучены условия алкалометрического и комплексообразовательного титрования кислот в неводных концентратах потенциометрическим, кондуктометрическим и турбидиметрическим методами. Исследовано влияние физико-химических свойств растворителей и кислот на результаты неводного титрования. Рассчитаны относительные параметры кислотности, как критерии селективного определения кислот.

5. Предложены новые способы экстракционно-потенциометрического определения бром- и хлорбензойных кислот при концентрациях на уровне $0,1 \text{ мг/дм}^3$ (экстрагент – этилацетат), а также 4-аминобензойной кислоты (экстрагент – смесь изобутиловый спирт – ацетон – этилацетат). Разработаны способы экстракционно-кондуктометрического селективного определения аминокислот (экстрагент – ацетон) и экстракционно-турбидиметрического определения 2,4-дихлорбензойной кислоты (экстрагент – этилацетат). Рекомендуемые способы характеризуются относительной погрешностью, не превышающей 10 %, продолжительность анализа 30 – 40 мин, что принципиально важно при выполнении серийных анализов. Применение современных малогабаритных приборов позволяет проводить определения в полевых условиях.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ**

Изобретения

1. Способ раздельного определения 2-бромбензойной и 2-бром-6-гидроксibenзойной (5-бромсалициловой) кислот в воде. Патент 2205176, Россия / Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова – Заявл. 25.01.02; опубл. 27.11.03, Бюл. №15, Ч. 2. – С. 394.

2. Способ раздельного определения 4-хлорбензойной и 2,4-дихлорбензойной кислот в воде. Патент 2210767, Россия / Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова – Заявл. 08.07.02; опубл. 20.08.03, Бюл. №23.

3. Способ раздельного определения моноаминобензойных кислот в воде. Патент 2212655, Россия / Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова – Заявл. 25.04.02; опубл. 20.09.03, Бюл. №26.

4. Способ определения 2,4-дихлорбензойной кислоты в водных растворах. № 20021260058, Россия / Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова – Заявл. 01.10.02, уведомление о проведении экспертизы по существу от 05.06.2003.

Статьи

5. Ya. I. Korenman, S.I. Niftaliev, N.A. Konstantinova, R.V. Mashukov. Extraction of benzoic acid derivatives from aqueous solutions with hydrophilic solvents // Ecological Congress (USA). – 2002. – V.5, №2. – P.15 – 18.

6. Ya. I. Korenman, S.I. Niftaliev, N.A. Konstantinova. Extraction and potentiometric determination of halogen benzoic acids in ethylacetate concentrate // Ecological Congress (USA). – 2002. – V.6, №1. – P.1 – 3.

7. S.I. Niftaliev, Ya. I. Korenman, N.A. Konstantinova. Development of a mathematic model for the extraction of chlorbenzoic acids from water with hydrophilic solvents // Ecological Congress (USA). – 2002. – V.6, №1. – P.39–41.

8. Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова. Экстракция галогенбензойных кислот гидрофильными растворителями // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45, №5. – С.21 – 23.

9. С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова. Оптимизация процесса экстракции 2,4-дихлорбензойной кислоты из водных растворов изопропиловым спиртом // Математическое моделирование информационных и технологических систем. – 2002. – Вып. 5. – С. 206 – 207.

10. С.И. Нифталиев, В.В. Сысоев, Н.А. Константинова, Я.И. Коренман. Оптимизация условий экстракции галогенбензойных кислот гидрофильными растворителями в условиях конфликта «стоимость – эффектив-

ность» // Информационные технологии и системы. – 2002. – Вып. 5. – С. 113 – 115.

11. С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова, Я.И. Коренман. Оптимизация состава бинарного экстрагента для извлечения аминокислот из водных сред // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т.46, №2. – С.8 – 11.

12. Я.И. Коренман, Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев. Турбидиметрическое титрование галоген- и аминокислот в этилацетатных экстрактах // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т.76, №3. – С. 515 – 517.

13. С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова, Я.И. Коренман, О.А. Шеламова, С.Е. Светолунова. Экстракция моноаминокислот и электрохимический анализ неводных концентратов. // Каталог Межд. Форума «Аналитика и аналитики», Воронеж – 2003. – CD-диск.

14. Я.И. Коренман, Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев. Распределение галогенбензойных кислот в системе водно-солевой раствор – гидрофильный растворитель // Журн. физ. химии. – 2003. – Т.77, №7. – С. 1276 – 1280.

Тезисы некоторых докладов

15. Ya. Korenman, S. Niftaliev, N. Konstantinova, S. Bogachev, N. Babichev, S. Perov, M. Ovcharenko. n-Butylalcohol as a medium for extraction-titrimetric determination of monoaminobenzoic acids // Ars Separatoria, Borowno, Bydgoszcz, Poland, 20 – 23 June 2001 – P.237 – 238.

16. Ya.I. Korenman, S.I. Niftaliev, N.A. Konstantinova, S.A. Bogachev, S.N. Perov, M.Yu Ovcharenko. Titrimetric determination of monoaminobenzoic acids in the extracts based on n-butyl alcohol // Materialy XLIV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Katowice, Poland, 9 – 13 wrzesnia 2001. – S.11. – P.23.

17. Н.А. Константинова, Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, С.А. Богачев, С.П. Перов. Потенциметрическое определение бромбензойных кислот в этилацетатных экстрактах // Тез. докл. XII Рос. конф. по экстракции, Москва, 7 – 13 окт. 2001. – С.226.

18. Я.И. Коренман, Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев. *трет.*Бутиловый спирт как среда для экстракционно-титриметрического определения 4-хлорбензойной и 2,4-дихлорбензойной кислот // Тез. докл. Поволжской конф. по аналитической химии, Казань, 20 – 22 ноябр. 2001. – С.69.

19. Я.И. Коренман, Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев, Р.В. Машуков. Потенциметрическое определение 2-бромбензойной и 5-бромсалициловой кислот в экстрактах на основе н.бутилового спирта // Тез. докл. Междунар. конф. «Концентрирование в аналитической химии», Астрахань, 26 – 29 нояб. 2001. – С.38.

20. Я.И. Коренман, Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев, Р.В. Машуков. Кондуктометрическое определение аминокислот в экстрактах на основе изопропилового спирта // Тез. докл. Всерос. конф. «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 11-15 марта 2002. – Т.2. – С.143.

21. Н.А. Константинова, Р.В. Машуков, С.И. Нифталиев, Я.И. Коренман. Раздельное определение хлорбензойных кислот в водной среде // Матер. Міжнарод. наукова конф. молодих учених, аспірантів і студентів, Київ (Україна), 23 – 25 квітня 2002. – С.107.

22. Н.А. Константинова, С.Ю.Винограй, Я.Х. Бабков, Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев Экстракция галогенбензойных кислот гидрофильными растворителями // Матер. Міжнарод. наукова конф. молодих учених, аспірантів і студентів, Київ (Україна), 23 – 25 квітня 2002. – С.107 – 108.

23. Н.А. Константинова, Я.И. Коренман, С.И. Нифталиев, С.Ю.Винограй, Я.Х. Бабков. Экстракционно-потенциометрическое определение галогенбензойных кислот в водных растворах с применением гидрофильных растворителей // Матер. V регион. конф. «Вопросы региональной экологии», Тамбов, 21 – 24 мая 2002. – С.103 – 105.

24. Н.А. Константинова, Р.В. Машуков, С.И. Нифталиев, Я.И. Коренман. Раздельное определение микроколичеств хлорбензойных кислот // Матер. V регион. конф. «Вопросы региональной экологии», Тамбов, 21 – 24 мая 2002. – С. 123 – 125.

25. Р.В. Машуков, Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев, Я.И. Коренман, С.Ю.Винограй, Я.Х. Бабков. Титриметрическое определение хлорбензойных кислот в экстрактах на основе этилацетата и изопропанола // Materiały XLV zjazdowe Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Krakow, Poland, 9 – 13 wrzesnia 2002. – V.III. – P.1124.

26. С.И. Нифталиев, В.В.Сысоев, Я.И. Коренман, Н.А. Константинова. Оптимизация условий экстракции галогенбензойных кислот гидрофильными растворителями в конфликтующих системах // Матер. II Всерос. конф. «Теория конфликта и ее приложения», Воронеж, 30 сент. – 2 окт. 2002. – С. 229.

27. Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев, С. Копач, Я. Калембкевич, Я.И. Коренман. Экстракционное концентрирование бензойных кислот гидрофильными растворителями и электрохимический анализ экстрактов // Каталог Межд. Форума «Аналитика и аналитики», Воронеж, 1 – 6 июня. – 2003. – Т. 1. – С.66.

28. С.И. Нифталиев, Н.А. Константинова, Я.И. Коренман, О.А. Шеламова, С.Е. Светолунова. Экстракция аминокислот и электрохимический анализ неводных концентратов // Каталог Межд. Форума «Аналитика и аналитики», Воронеж, 1 – 6 июня. – 2003. – Т. 1 – С.223.

29. Н.А. Константинова, С.И. Нифталиев, Я.И. Коренман. Экстракция галогенбензойных и аминокислот смесями гидрофильных

