

На правах рукописи



НИФТАЛИЕВ Сабухи Илич оглы

**ЭКСТРАКЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ
ГИДРОФИЛЬНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ - МОДЕЛИРОВАНИЕ,
ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ,
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ**

02.00.02 - Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Краснодар 2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Воронежской государственной технологической академии

Научный консультант заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор химических наук, профессор
КОРЕНМАН Яков Израильевич

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
ЮРТОВ Евгений Васильевич

доктор химических наук, профессор
УЛАХОВИЧ Николай Алексеевич

доктор химических наук, профессор
СТРИЖОВ Николай Константинович

Ведущая организация: **Нижегородский государственный университет
им. Н.И.Лобачевского**

Защита состоится 15 июня 2004 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 по химическим наукам при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г.Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Кубанского государственного университета.

Автореферат разослан 3 мая 2004 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета**



Киселева Н.В.

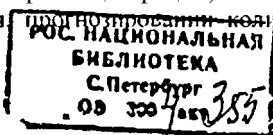
Актуальность проблемы. Определение ароматических соединений в водах различного генезиса на уровне микро- и ультрамикрoконцентраций - актуальная аналитическая задача, решение которой призвано сбалансировать экосистему. Современные и стандартные методики определения базируются на обязательной пробоподготовке водных объектов и последующем анализе концентрата. Распространенным способом концентрирования является жидкостная экстракция гидрофобными растворителями, однако при этом, как правило, не достигаются высокие коэффициенты концентрирования сильно гидратированных органических соединений, к числу которых относятся ароматические кислоты. Использование частично и неограниченно растворимых в воде органических растворителей (образование двухфазных систем происходит под действием высаливателей, изменяющих активность воды и способствующих расслаиванию на две жидкие фазы) существенно увеличивает количественные параметры системы, но такие системы сложны, априори непредсказуемы. Применение математических методов моделирования процесса межфазного распределения ароматических кислот позволяет оптимизировать условия концентрирования.

Гидрофильные растворители применяются для экстракции некоторых неорганических и органических соединений, однако планомерные исследования распределения ароматических кислот в системах водный раствор - водорастворимый экстрагент не проводились. Априорная количественная оценка экстрагирующей активности гидрофильных растворителей в отношении ароматических кислот с применением искусственных нейронных сетей и метода корреляций исключает длительные экспериментальные исследования.

Актуальная аналитическая задача состоит в разработке новых способов экстракционно-инструментального детектирования ароматических кислот - приоритетных загрязнителей, содержащихся в промышленных сточных и технологических водах различных производств. В концентратах на основе гидрофильных растворителей возможно определение ароматических кислот с применением косвенных оптических и электрохимических методов. Инструментально - титриметрические определения *исключают* стадию реэкстракции, позволяют селективно определять гомологи и изомеры, прогнозировать распределение кислот между водно-солевыми растворами и гидрофильными экстрагентами.

Компьютерная обработка кривых титрования (линеаризация) снижает погрешности установления точки стехиометричности по сравнению с известными методами. В этой связи исследование экстракции ароматических кислот гидрофильными растворителями, моделирование межфазного распределения, прогнозирование экстракционных параметров с применением искусственных нейронных сетей и инструментально-титриметрический анализ концентратов актуально в теоретическом и прикладном аспектах.

Цель исследования состоит в научном обосновании применения гидрофильных растворителей для концентрирования и титриметрического определения ароматических кислот на уровне микроконцентраций, математическом моделировании межфазного распределения, прогнозировании количественных



характеристик концентрирования с применением искусственных нейронных сетей.

При этом решались следующие задачи:

- установление общих закономерностей межфазного распределения кислот в системах с гидрофильными экстрагентами;
- разработка математической модели концентрирования ароматических кислот;
- изучение влияния различных параметров на экстракционные характеристики кислот методом полнофакторного статистического анализа с центральным композиционным униформпланированием, оптимизация условий экстракции с применением метода «ридж-анализа», основанного на неопределенных множителях Лагранжа;
- прогнозирование количественных характеристик ароматических кислот в экстрактах на основе гидрофильных растворителей с применением искусственных нейронных сетей и метода корреляционного анализа;
- разработка новых экстракционных систем для концентрирования кислот;
- оптимизация условий неводного титриметрического определения кислот;
- компьютерная обработка кривых титрования (метод линеаризации).

Научная новизна:

- развиты теоретические представления об экстракции гидратированных органических соединений гидрофильными растворителями (на примере ароматических кислот);
- оптимизированы влияющие факторы (рН, температура, концентрация высаливателя и органического растворителя) с применением многофакторного статистического анализа с центральным композиционным униформпланированием;
- установлены взаимосвязи экстракционных характеристик кислот со строением и свойствами органического растворителя (характер и число функциональных групп, размер и форма углеводородного радикала, его положение относительно функциональной группы), природой и растворимостью высаливателя в воде и экстрагенте; строением и свойствами экстрагируемой кислоты;
- изучено влияние на экстракционные параметры кислот характера и положения заместителя в ароматическом кольце, количества заместителей и их взаимного расположения, стерических эффектов;
- построены математические модели межфазного распределения кислот;
- искусственные нейронные сети и метод корреляций применены для прогнозирования количественных экстракционных параметров кислот в системах с гидрофильными растворителями и их смесями;
- кривые титрования ароматических кислот обработаны методом линеаризации;
- оптимизированы условия титрования, разработаны новые способы определения кислот в неводных концентратах оптическими и электрохимическими методами.

Практическая значимость:

- разработаны новые экстракционные системы на основе гидрофильных растворителей для разделения, концентрирования и определения микроколичеств ароматических кислот;

- в идентичных условиях впервые установлены 1500 коэффициентов распределения 45 ароматических кислот в системах с гидрофильными спиртами, эфирами, кетонами;
- предложена математическая модель межфазного распределения кислот, позволяющая оптимизировать условия концентрирования и повысить количественные характеристики экстракции;
- искусственная нейронная сеть и метод корреляций применены для прогнозирования коэффициентов распределения ароматических кислот;
- для компьютерной обработки кривых титрования применен метод линеаризации;
- разработан комплекс селективных способов экстракционно-титриметрического определения микроколичеств кислот в неводных концентратах, апробированных на реальных объектах и применены для анализа очищенных сточных и природных вод; новизна и оригинальность практических разработок подтверждены материалами Роспатента.

К защите представляются:

- закономерности, обобщающие влияние состава экстракционных систем на коэффициенты распределения ароматических кислот;
- установленные в идентичных условиях количественные характеристики межфазного распределения кислот;
- математическая модель процесса экстракции кислот гидрофильными растворителями;
- критерии эффективности экстракционных систем для концентрирования ароматических кислот;
- прогнозирование количественных параметров кислот в экстракционных системах с гидрофильными растворителями искусственной нейронной сетью и методом корреляций;
- компьютерная обработка кривых титрования - метод линеаризации;
- новые способы извлечения, концентрирования и раздельного определения кислот.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены на следующих съездах, конференциях и симпозиумах:

VI Всесоюзной конференции по аналитической химии, Москва, 1991; II Международной конференции по экстракции органических соединений «ISECOS-92», Воронеж, 1992; XV, XVI и XVII Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Минск, 1993; Санкт-Петербург, 1998, Казань, 2003); Toxic organic compounds in the environment «TOCOEN-93», Znojmo, Czech Republic, 1993; IV Всероссийской конференции "Электрохимические методы анализа", Москва, 1994; VI International Conference on correlation analysis in chemistry, Praga, Czech Republik, 1994; International Symposium "Chromatography and mass spectrometry in environmental analysis", St.Petersburg, Russia, 1994; 35th IUPAC Congress, Istanbul, Turkey, 1995; Ecological Congress, Voronezh, Russia, 1996; Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика» (Краснодар, 1996; 1998; Санкт-Петербург, 2003); III, IV, VI International Symposium "Forum Chemiczne" (Warszawa, Poland, 1997; 1998;

2001); VII International Conference "Separation of ionic solutes", Piestany Spa, Slovakia, 1997; International congress of analytical chemistry, Moscow, Russia, 1997; International symposium on physico-chemical methods of the mixtures separation "Ars Separatoria" (Minikovo, Poland, 1997; Gniew, Poland, 1998; Bydgoszcz, Poland, 2001); International Conference "Analyses for geology and environment", Spisska Nova, Slovakia, 1997; XI и XII Всероссийских конференциях по экстракции (Москва, 1998; 2001); Всеукраинской конференции по аналитической химии, Ужгород, Украина, 1998; III Yugoslav Symposium "Chemistry and the environment", Vrnjaska Banja, Yugoslavia, 1998; Zjazd naukowy polskiego towarzystwa chemicznego (Rzesow, Poland, 1999; Lodz, Poland, 2000; Katowice, Poland, 2001; Krakow, Poland, 2002; Ljubiin, Poland, 2003); VII Всероссийской конференции "Органические реагенты в аналитической химии", Саратов, 1999; Всероссийской конференции «Российские химические дни», Красноярск, 2001; II Всероссийской конференции «Актуальные проблемы экологии, экспериментальной и клинической медицины», Орел, 2001; Поволжской конференции по аналитической химии, Казань, 2001; Международной конференции «Концентрирование в аналитической химии», Астрахань, 2001; Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 2002; Всероссийской конференции «Теория конфликта», Воронеж, 2002; Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии», Краснодар, 2002; Международном Форуме «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2003; отчетных научных конференциях ВГТА (1994-2004).

Обзорный доклад по диссертации обсужден на Московском семинаре комиссии по экстракции Научного совета РАН по неорганической химии (ИОНХ им. Н.С.Курнакова, 2004).

Глава 1 содержит обзор известных методов концентрирования и определения ароматических кислот в водных и неводных средах, обработки кривых титрования на ЭВМ, прикладных аспектов применения нейронных сетей.

В главе 2 описана методика эксперимента. Объекты анализа — ароматические кислоты (бензойная кислота и ее замещенные, хлорфенолы). Гидрофильные заместители в полярных соединениях обеспечивают прочную связь с водой и слабую сольватацию гидрофобными растворителями. Априори можно предположить высокие количественные характеристики экстракции кислот в системах с изученными нами гидрофильными спиртами (C_3 - C_4 , бензиловый), эфирами (этилацетат, этилпропинат, бутилацетат) и кетонами (ацетон, метилэтилкетон).

Присутствие электролита в системе - обязательное условие экстракции кислот неограниченно растворимыми в воде гидрофильными растворителями. Для частично растворимых в воде экстрагентов органическую и водную фазы предварительно взаимонасыщали. В качестве высаливателей применяли соли щелочных металлов (сульфаты, хлориды, нитраты, галогениды, карбонаты, дигидрофосфаты).

Состав органического концентрата устанавливали титриметрически. Воду определяли по К.Фишеру; кислоты, соли - методами потенциометрическо-

го, кондуктометрического, фотометрического и турбидиметрического титрования экстрактов.

Эффективность экстракционных систем оценивали по коэффициентам распределения (D) и степени извлечения (R, %).

Глава 3 посвящена моделированию межфазного распределения ароматических кислот в системах с гидрофильными растворителями. Получена информация о факторах, влияющих на извлечение кислот, построена математическая модель процесса, рассчитаны коэффициенты распределения ароматических кислот в системе гидрофильный растворитель - вода внутри выбранных интервалов варьирования входных факторов. Задача оптимизации состоит в нахождении условий экстракции, которые в широком диапазоне изменения входных параметров обеспечивают максимальный коэффициент распределения.

Математическая модель имеет вид уравнения регрессии, найденного статистическими методами по экспериментальным данным и представляется в виде полинома второй степени

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i x_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j} b_{ij} x_i x_j,$$

где b_0 - свободный член, равный средней величине отклика при условии, что рассматриваемые факторы находятся на средних («нулевых») уровнях; x - масштабированные значения факторов, которые определяют функцию отклика и поддаются варьированию; ij — индексы факторов; b_i - коэффициенты при линейных членах; b_{ij} - коэффициенты двухфакторных взаимодействий, оценивающих изменения влияния одного фактора при изменении другого; b_{ii} - коэффициенты квадратичных эффектов, определяющие нелинейность выходного параметра, N — число факторов в матрице планирования.

В качестве основных факторов, влияющих на межфазное распределение кислот, выбраны: x_1 - массовая доля высаливателя (сульфат лития), %; x_2 - соотношение объемов равновесных водной и органической фаз (r); x_3 - температура, °C; x_4 - pH водного раствора кислоты.

Все факторы совместимы и некоррелируемы между собой. Критерием оценки влияния различных факторов на экстракцию выбран y - коэффициент распределения кислоты. Пределы изменения исследуемых факторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Пределы изменения входных факторов для неограниченно растворимых в воде экстрагентов с учетом изменения температуры

Условия планирования	Пределы изменения факторов			
	x_1 , %	x_2	x_3 , °C	x_4
основной уровень	20,30	10,00	30	4
интервал варьирования	2,60	5,00	10	1
верхний уровень	22,90	15,00	40	5
нижний уровень	17,70	5,00	20	3
верхняя «звездная точка»	25,50	20,00	50	6
нижняя «звездная точка»	15,00	1,00	10	2

Выбор интервалов изменения факторов обусловлен особенностями процесса экстракции. Применено центральное композиционное ротatableное униформпланирование и выбран полный факторный эксперимент 2^2 . Порядок экспериментов рандомизирован с применением таблицы случайных чисел, что исключало влияние неконтролируемых параметров.

При обработке результатов эксперимента применены следующие критерии: проверка однородности дисперсий - критерий Кохрена, значимость коэффициентов уравнений регрессии - критерий Стьюдента, адекватность уравнений - критерий Фишера. В результате статистической обработки экспериментальных данных получено уравнение регрессии, адекватно описывающее процесс под влиянием исследуемых факторов

$$y = 58,345 + 16,847 x_1 - 1,229 x_2 - 24,406 x_3 - 26,748 x_4 + 1,981 x_1 x_2 - \\ - 5,356 x_1 x_3 - 9,119 x_1 x_4 + 1,844 x_2 x_3 + 1,931 x_2 x_4 + 3,844 x_3 x_4 - \\ - 1,717 x_1^2 + 0,870 x_2^2 + 24,945 x_3^2 + 8,370 x_4^2$$

Анализ уравнения регрессии позволяет сделать вывод, что на экстракцию в большей степени влияют температура и рН. Отрицательные значения коэффициентов указывают на уменьшение D при увеличении входных параметров. Минимальное влияние на эффективность экстракции оказывает соотношение объемов равновесных фаз.

Для установления оптимальных условий экстракции применяли метод «ридж-анализ», который базируется на неопределенных множителях Лагранжа (λ), составлена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} (b_{11} - \lambda) x_1 + 0,5 b_{12} x_2 + 0,5 b_{13} x_3 + 0,5 b_{14} x_4 + 0,5 b_1 = 0 \\ 0,5 b_{21} x_1 + (b_{22} - \lambda) x_2 + 0,5 b_{23} x_3 + 0,5 b_{24} x_4 + 0,5 b_2 = 0 \\ 0,5 b_{31} x_1 + 0,5 b_{32} x_2 + (b_{33} - \lambda) x_3 + 0,5 b_{34} x_4 + 0,5 b_3 = 0 \\ 0,5 b_{41} x_1 + 0,5 b_{42} x_2 + 0,5 b_{43} x_3 + (b_{44} - \lambda) x_4 + 0,5 b_4 = 0 \end{cases}$$

В решаемой задаче допустимые значения λ находятся в пределах $0 < \lambda < 20$. Задаваясь значениями X из этого интервала, по системе уравнений вычислены оптимальные условия процесса экстракции. При этом руководствовались максимальным значением коэффициента распределения ($\lambda=20$): $x_1 = -0,197$; $x_2 = -0,078$; $x_3 = -2,851$; $x_4 = 0,750$. Переходя от кодированных значений x_i к натуральным, получаем, на-пример, для 2,4-дихлорбензойной кислоты: массовая доля высаливателя 19,7 %, соотношение объемов равновесных фаз 9,66; температура 1,5 °C; рН водного раствора кислоты 4,75. В этих условиях коэффициент распределения D = 302,6.

Экстракция при низкой температуре (1,5 °C) делает анализ энергоемким и менее экспрессным. Актуальная задача состоит в оптимизации условий экстракции при фиксированной температуре (20°C). Для решения задачи составлен план эксперимента, не учитывающий влияния температуры.

В качестве факторов выбраны: x_1 - массовая доля высаливателя, %; x_2 - соотношение объемов равновесных водной и органической фаз; x_3 - рН водного раствора кислоты.

Уравнение регрессии имеет вид

$$y = 106,881 + 21,110 x_1 + 1,330 x_2 - 13,449 x_1 + 11,400 x_1 x_2 - \\ - 5,575 x_1 x_1 - 5,800 x_2 x_3 + 2,818 x_1^2 + 6,483 x_2^2 + 17,069 x_3^2$$

Из уравнения следует, что при постоянстве температуры решающее влияние на экстракцию оказывает массовая доля высаливателя; с увеличением x_1 коэффициент распределения возрастает. В результате вычислений получен множитель Лагранжа в пределах $0 < \lambda < 20$. По этим данным установлены эффективные условия процесса экстракции.

Наибольшие коэффициенты распределения 2,4-дихлорбензойной кислоты ($D > 900$) получены при $\lambda = 16$ и $\lambda = 18$. Однако экстракция в таких условиях невозможна, поскольку при $\lambda = 16$ требуется $pH \approx -5$, при $\lambda = 18$ необходим $pH \approx 14,5$, что практически неосуществимо.

Таким образом, оптимальные интервалы значений параметров: $x_1 = 1,140 - 0,778$, $x_2 = -1,076 - 0,350$, $x_3 = -0,390 - (-2,190)$. В натуральном выражении: массовая доля высаливателя 22,7 - 23,8 %, соотношение объемов равновесных водной и органической фаз 3,7 - 12,1, pH водного раствора кислоты 1,8-3,5.

Глава 4 содержит основные закономерности экстракции ароматических кислот. Экстракционные характеристики кислот в системах с частично или неограниченно смешивающимися с водой растворителями обусловлены многими факторами, неоднозначно действующими в конкретной системе в зависимости от строения и свойств распределяемого соединения и экстрагента. Основные факторы, влияющие на коэффициенты распределения ароматических кислот:

- свойства молекул кислоты и экстрагента (дипольный момент, поляризуемость);
- число электронодонорных и электроноакцепторных центров в молекулах кислоты и растворителя;
- размер и форма углеводородной части молекулы кислоты;
- относительное расположение полярных функциональных групп в молекуле, их конформация, свобода вращения;
- природа и растворимость электролита в воде и органическом растворителе.

Выделение самостоятельной фазы неограниченно смешивающегося с водой экстрагента происходит одновременно с высаливанием распределяемого соединения.

Влияние состава экстракционной системы на количественные характеристики экстракции. Влияние гидратации на распределение ароматических кислот снижается при экстракции в системах, обе фазы которых содержат воду. Такие системы образуются при изменении температуры или под действием электролитов, легко растворимых в воде и практически нерастворимых в органическом растворителе (соли щелочных металлов). Высаливатели изменяют активность системы и расслаивают ее на две жидкие фазы.

Соотношения объемов равновесных водной и органической фаз (\mathbf{r}) учитывают при расчете коэффициентов концентрирования. Максимальное значение \mathbf{r} достигается в системах с невысоким содержанием - органического растворителя и концентрацией высаливателя практичеки на пределе его растворимости в воде. В таких системах органическая фаза минимально обогащена водой и ее объем приближается к объему неводного растворителя.

В качестве высаливателя наиболее эффективен нерастворимый в спиртах, кетонах и эфирах сульфат лития, который "положительно" гидратируется, т.е. стабилизирует структуру водного раствора. В водной фазе, содержащей Li_2SO_4 , отсутствует органический растворитель, мольные соотношения соль - вода практически постоянны (1:10) и не зависят от природы экстрагента. Это свидетельствует о том, что вода в водной фазе полностью входит в сольватные сферы ионов соли.

Органические фазы изученных экстракционных систем вода — соль - неводный растворитель, неограниченно смешивающийся с водой, содержат различные количества отдельных компонентов в зависимости от характера высаливателя. Соль переходит в органическую фазу, вероятно, в виде гидратов и гидрато-сольватов, ее содержание в неводной фазе определяется способностью растворителя образовывать такие комплексы.

Известно, что спирты входят в гидратные оболочки ионов соли только при дефиците воды и их сольватирующая способность снижается с «утяжелением» молекулы спирта. С увеличением объема молекулы концентрация воды в неводной фазе снижается. Так, в равновесном растворе на основе изопропилового и трет бутилового спиртов растворитель и вода присутствуют в соотношении 2 : 1 (содержание соли 0,02 и 0,09 мол. % соответственно). н.Пропиловый и н.бутиловый спирты выделяются в самостоятельную фазу с минимальным содержанием воды в отличие от спиртов изомерного строения и практически не содержат соли. В системах на основе ацетона стехиометрическое соотношение вода - растворитель примерно 1:1. Незначительный избыток воды по сравнению с ацетоном объясняется присутствием в органической фазе небольшого количества гидратированной соли (~ 0,2 мол. %). Содержание высаливателя в неводной фазе, образуемой эфирами, невелико (~ 0,3 мол. %) и примерно одинаково во всех изученных системах, которые отличаются объемными эффектами смешения.

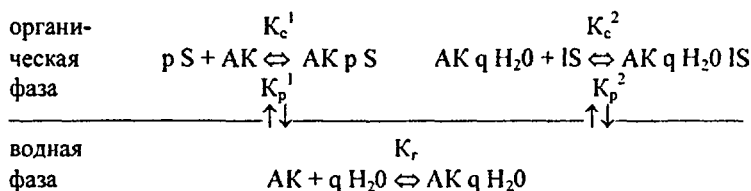
Для смесей воды с органическим растворителем характерны отрицательные объемы смешения ($\mathbf{V}^E < 0$), для неводных растворов, как правило, $\mathbf{V}^E > 0$. Кроме того абсолютные значения \mathbf{V}^E для водных растворов выше, чем для неводных и возрастают в системах с неограниченно смешивающимися с водой растворителями.

При выборе экстракционной системы для концентрирования кислот следует учитывать характер изменения соотношения \mathbf{r} и параметра R. Степень извлечения кислот порядка 95 - 98 % и максимальные значения \mathbf{r} достигаются только при концентрациях высаливателя, близких к насыщению, и их незначительном содержании в гидрофильных растворителях.

Влияние pH на объем выделяемой органической фазы обусловлено содержанием высаливателя в системе.

Влияние природы и растворимости экстрагента на межфазное распределение кислот. В системах с полярными органическими растворителями распределение кислот происходит между фазами с одинаковым качественным составом и отличающихся соотношением компонентов (вода - высаливатель - органический растворитель).

Переход кислот в органическую фазу на основе полярных растворителей происходит как в гидратированном, так и негидратированном виде. Процесс экстракции ароматических кислот (АК) можно представить следующей схемой:



где q - число молекул воды, участвующих в гидратации; p - число молекул органического растворителя (S), образующих сольваты.

Для упрощения модели распределения кислот между водной и органической фазами влияние высаливателя не учитывали. Во внимание принимались следующие равновесные процессы с участием кислот:

- гидратация неионизированных молекул в водной фазе (K_r);
- распределение негидратированных молекул в органическую фазу (K_p^1);
- распределение гидратированных молекул в органическую фазу (K_p^2);
- сольватация экстрагентом негидратированных молекул (K_c^1);
- сольватация экстрагентом гидратированных молекул (K_c^2).

Ионизация кислот подавляется при поддержании постоянного pH водного раствора, димеризация в водной и органической фазах отсутствует.

С учетом сделанных допущений коэффициент распределения описывается уравнением:

$$D = \frac{K_c^2 \cdot K_p^2 \cdot K_r [H_2O]^q [S]^p + K_c^1 \cdot K_p^1 \cdot [S]^1}{K_r [H_2O]^q + 1}$$

Коэффициент D зависит от констант межфазного распределения гидратированных и негидратированных молекул ароматических кислот (K_p^1, K_p^2), связанных с константами сольватации (K_c^1 и K_c^2) и количественно характеризующих силу межмолекулярных взаимодействий. Сольваты образуются за счет Н-связей и универсальных сил, поскольку константы K_c^1 и K_c^2 определяются протонодонорными и электронодонорными свойствами экстрагентов, а также стерическими эффектами. Во всех изученных системах $K_p^2 > K_p^1$, то есть доминирует распределение в органическую фазу гидратированных

молекул кислот. В зависимости от строения кислот и экстрагента эти различия усиливаются или ослабевают. Так, для 2-производных бензойной кислоты в результате образования внутримолекулярной Н-связи между карбоксильной группой и заместителем превалирует переход в экстракт негидратированных молекул. Вследствие сложности механизма экстракции ароматических кислот не всегда возможна однозначная оценка констант сольватации и распределения.

Экстракционные системы на основе гидрофильных растворителей применимы для концентрирования ароматических кислот, степень однократной экстракции достигает 95-98 %. Максимальные коэффициенты концентрирования (К) некоторых кислот приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты концентрирования бензойной и салициловой кислот

Кислота	Экстрагент	К
бензойная	н.пропиловый спирт	250
	н.бутиловый спирт	350
	бензиловый спирт	400
	метилэтилкетон	150
	ацетон	200
салициловая	н.пропиловый спирт	210
	н.бутиловый спирт	250
	бензиловый спирт	350
	ацетон	180

Коэффициенты концентрирования порядка 250-400 обеспечивают существенное снижение пределов обнаружения ароматических кислот различными физико-химическими методами.

Влияние природы и растворимости электролита на экстракцию кислот Концентрация распределяемой кислоты значительно ниже концентрации высаливателя и органического растворителя, поэтому основной вклад в неидеальность экстракционной системы вносит гидратация высаливателя и растворителя. С возрастанием теплоты растворения электролита преобладающим фактором становится его растворимость в воде, при этом растворимость экстрагента, как процесс менее энергетически выгодный, снижается. Если теплота смешения органического растворителя с водой превышает теплоту растворения соли, уменьшить растворимость экстрагента в воде сложно. При этом не удастся нарушить гомогенность системы и выделить органический растворитель в отдельную фазу. Полнота выделения (Ω , %) экстрагента в самостоятельную фазу зависит от растворимости высаливателя и органического растворителя в воде (табл.3).

Карбонат калия и сульфат лития обеспечивают расслаивание фаз и наиболее полное выделение экстрагента в системах со всеми исследованными растворителями. Галогениды и нитраты калия, сульфаты натрия и калия, растворимые в спиртах и кетонах, не выделяют в самостоятельную фазу даже частично смешивающиеся с водой экстрагенты при невысоких концентрациях электролита и растворителя.

Таблица 3

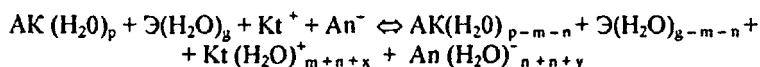
Влияние природы высаливателя на полноту выделения самостоятельной фазы экстрагента: $(V_B/V_0)_{\text{КХ}} = 10:1$

Экстрагент	Высаливатель	Ω, %	Экстрагент	Высаливатель	Ω, %
н.пропиловый спирт (нПС) Q = ∞	Li ₂ S ₀ ₄	100	изобутиловый спирт (иБС) Q = 12,5	Na ₂ S ₀ ₄	90, z
	Na ₂ S ₀ ₄	80, z		Li ₂ S ₀ ₄	100
	LiCl	100		NaN ₀ ₃	100
	NaN ₀ ₃	90		NaCl	100
изопропиловый спирт (иПС) Q = ∞	Li ₂ S ₀ ₄	100	бензиловый спирт (БС) Q = 17	Na ₂ S ₀ ₄	100
	Na ₂ S ₀ ₄	65, z		Li ₂ S ₀ ₄	100
	K ₂ C ₀ ₃	100		NaN ₀ ₃	100
	NaN ₀ ₃	60		NaCl	100
	LiCl	85	ацетон (АЦ) Q = ∞	Li ₂ S ₀ ₄	100
NaCl	u, z	NaN ₀ ₃		u, z	
н. бутиловый спирт (нБС) Q = 19	Li ₂ S ₀ ₄	100	LiCl	35	
	Na ₂ S ₀ ₄	100, z	K ₂ C ₀ ₃	100	
	LiCl	100	метилэтил-кетон (МЭК) Q = 27,9	Li ₂ S ₀ ₄	100
	NaCl	100		Na ₂ S ₀ ₄	95
	NaN ₀ ₃	100		NaCl	65
			NaN ₀ ₃	20	

Q — растворимость экстрагента, г/100 г воды; u — система не расслаивается; z — электролит высаливается.

Полнота выделения кислот в органическую фазу экстрагента определяется равновесием двух процессов — высаливания электролита в органическую фазу и высаливания в водную фазу за счет взаимодействия распределяемой кислоты с неполностью выделенным экстрагентом. Введение высаливателей изменяет ионную силу раствора, повышает коэффициенты активности и органического растворителя, и кислоты, что способствует возрастанию коэффициентов распределения.

Схема высаливания ароматических кислот (АК):

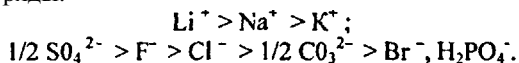


где Э — экстрагент, Кt⁺, Ан⁻ — катион и анион соли; p, g — молекулы воды, образующие гидратные оболочки кислоты и экстрагента соответственно.

Общее число молекул воды ($m_{AK} + m_3 + x$) и ($n_{AK} + n_3 + y$), образующих гидратные оболочки катиона и аниона соли, включает молекулы воды, освободившиеся при дегидратации кислот (m_{AK} , n_{AK}) и экстрагента (m_3 , n_3), а также "свободные" молекулы воды (x , y). При приближении концентрации высаливателя к насыщению объем самостоятельной органической фазы и полнота выделения кислот достигают максимума.

Высаливающий эффект электролита аддитивен суммарному действию катиона и аниона, связанному с радиусами ионов. Ионы с малым радиусом характеризуются большей плотностью заряда и повышенной гидратируемостью (имеют большие гидратные числа) по сравнению с крупными ионами.

В соответствии с ионными радиусами катионы и анионы изученных электролитов по высаливающему действию в отношении ароматических кислот располагаются в ряды:



С увеличением радиуса иона при одинаковом заряде уменьшаются энергии гидратации и радиус гидратированного иона, следовательно, высаливающее действие электролитов снижается. По этой причине наиболее эффективны фториды, хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Однако вследствие растворимости солей щелочноземельных металлов в гидрофильных спиртах, кетонах и эфирах их применение в экстракционных системах ограничено.

Концентрация воды и органического растворителя в сопряженных растворах влияет на экстракционные характеристики системы. Повышение концентрации воды в органической фазе на основе ацетона от минимальной до максимальной (55 мас. %) сопровождается увеличением коэффициентов распределения галогенбензойных кислот в несколько раз, например, D 2-хлорбензойной кислоты возрастает при этом с 38 до 87.

Экспериментальные данные подтверждают эффективность сульфата лития как высаливателя при экстракции ароматических кислот из водных растворов. Наименьшим высаливающим действием среди изученных электролитов характеризуется дигидрофосфат калия. В системах с этой солью установлен эффект всаливания бензойной, β -резорциловой и галловой кислот. Повышение растворимости бензойной и галловой кислот в воде происходит также в системах с сульфатом натрия. При применении хлорида натрия всаливание отсутствует, но эффективность этого электролита значительно ниже, чем сульфата лития. В присутствии сульфата натрия возможно разделение салициловой ($K_s = 0,94$) и β -резорциловой ($K_s \approx 0$) кислот на стадии концентрирования. Такое различие в константах высаливания принципиально важно, поскольку эти кислоты имеют близкие константы ионизации и их селективное определение в экстрактах затруднено.

Влияние строения кислот на эффективность их экстракции Строение ароматических кислот определяется характером заместителей, их количеством и положением в бензольном кольце. Заместители изученных кислот можно разделить на две группы:

- повышающие гидрофобность кислот,
- повышающие гидрофильность кислот.

Наибольшими коэффициентами распределения (табл.4-9) отличаются галогензамещенные, затем следуют гидрокси-, метил-, метокси- и аминокислоты а также хлорфенолы (высаливатель— Li_2SO_4).

Таблица 4

Экстракционные характеристики замещенных бензойной кислоты и хлорфенолов в системах с пропиловыми и бензиловыми спиртами; $r = 10$; $n = 4$; $P = 0,95$

Кислота	нПС		иПС		БС	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %
2-NH ₂ -	205±10	95,3	340±12	97,1	205±10	95,3
3-NH ₂ -	23±3	69,7	97±9	90,7	64±3	86,5
4-NH ₂ -	69±5	87,3	113±7	91,9	69±4	87,3
2-F-	245±10	96,1	207±8	95,4	900±50	98,9
2-Cl-	215±8	95,5	195±5	95,2	720±35	98,6
4-Cl-	198±5	95,2	180±4	94,7	540±30	98,2
2,4-диCl-	275±7	96,5	255±6	96,2	2200±120	99,5
2,6-диCl-	295±8	96,7	278±6	96,5	2100±90	99,5
2,3,6-триCl-	255±9	97,3	340±7	97,2	2900±150	99,6
2,4,5-триCl-	345±10	97,2	325±10	97,0	3100±160	99,7
2-Br-	170±4	94,4	140±6	93,3	840±40	98,8
3-Br-	144±7	93,5	120±5	92,3	630±30	98,4
4-Br-	131±5	92,9	115±4	92,0	500±25	98,0
2,3-диBr-	240±9	96,0	225±5	95,7	1350±70	99,3
3,4-диBr-	230±7	95,8	200±8	95,2	1300±60	99,2
5-Br-2-OH-	87±4	89,7	76±7	88,4	130±6	92,9
6-Br-2-OH-	105±6	91,3	90±5	90,0	155±8	94,0
2-J-	110±3	91,7	100±5	90,9	500±25	98,0
3-J-	100±5	90,9	93±4	90,3	420±15	97,8
4-J-	96±4	90,6	84±3	89,4	365±10	97,3
2,4-диJ-	163±6	94,2	154±7	93,9	890±30	98,9
2,5-диJ-	180±4	94,7	175±3	94,6	870±25	98,9
2,3,5-триJ-	270±8	96,4	245±6	96,1	1230±60	99,2
2,3,6-триJ-	285±10	96,6	260±10	96,3	1180±50	99,1
4-Cl-фенол	630±35	98,4	490±25	98,0	850±40	98,8
2,4-диCl-фенол	1430±90	99,3	1280±80	99,2	1760±10	99,4
2,4,6-триCl-фенол	2240±150	99,6	2000±130	99,5	2900±180	99,7

Таблица 5

Экстракционные характеристики замещенных бензойной кислоты и хлорфенолов в системах с бутиловыми спиртами; $r = 10$; $n = 4$, $P = 0,95$

Кислота	нБС		нБС		тБС	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %
2-NH ₂ -	450±25	97,8	222±5	95,7	270±2	96,4
3-NH ₂ -	86±4	89,6	28±2	73,7	30±1	75,0
4-NH ₂ -	98±4	90,7	78±3	88,6	82±3	89,1
2-Cl-	532±10	98,2	156±9	93,9	231±5	95,9
4-Cl-	447±12	97,8	143±7	93,5	220±6	95,7
2,4-диCl-	685±20	98,6	215±9	95,6	295±8	96,7
2,6-диCl-	703±18	98,6	234±10	95,9	313±8	96,9
2,3,6-триCl-	947±37	98,9	302±4	96,8	382±9	97,4
2,4,5-триCl-	933±35	98,9	280±6	96,6	370±10	97,4
2-Br-	487±27	97,9	109±7	91,6	182±5	94,8
3-Br-	463±15	97,9	91±6	90,1	163±6	94,2
4-Br-	437±12	97,8	80±5	88,9	154±4	93,9
2,3-диBr-	560±10	98,2	190±5	95,0	248±7	96,1
3,4-диBr-	547±15	98,2	174±8	94,6	240±10	96,0
5-Br-2-OH-	123±7	92,5	83±4	89,2	107±4	91,5
6-Br-2-OH-	189±9	94,9	96±3	90,6	122±7	92,4
2-J-	418±17	97,7	98±5	90,7	138±5	93,2
3-J-	410±10	97,6	87±5	89,7	124±9	92,5
4-J-	403±9	97,6	73±4	87,9	116±6	92,1
2,4-диJ-	470±10	97,9	155±7	93,9	198±9	95,2
2,5-диJ-	492±8	98,0	173±4	94,5	215±5	95,6
2,3,5-триJ-	563±12	98,2	264±6	96,4	300±10	96,8
2,3,6-триJ-	578±15	98,3	280±9	96,6	315±12	96,9
4-Cl-фенол	580±20	98,3	385±13	97,5	325±14	97,0
2,4-диCl-фенол	1300±35	99,2	1060±35	99,1	850±25	98,8
2,4,6-триCl-фенол	2030±85	99,5	1670±55	99,4	1400±40	99,3

Таблица 6

Экстракция кислородсодержащих замещенных бензойной кислоты спиртами; $r = 10$;
 $n = 5$, $P = 0,95$

Кислота	нБС		нБС		БС	
	D	R, %	D	R, %	D	R, %
2-OH-	170±8	94,5	75±5	88,2	190±10	95,0
3-OH-	270±15	96,4	230±10	95,8	360±20	97,3
2-OCH ₃ -	135±8	93,1	45±2	81,8	150±8	93,8
4-OCH ₃ -	180±10	94,8	120±5	92,3	520±30	98,1
4-OC ₂ H ₅ -	1250±65	99,2	670±35	98,5	2200±120	99,5
3-NO ₂ -	150±8	93,8	165±10	94,3	265±10	96,1
3-COOH-	135±8	93,1	155±8	93,9	240±12	96,0
3-CH ₃ CONH-	140±8	93,3	110±5	91,7	3500±200	99,7
4-CH ₃ CONH-	160±8	94,1	340±20	97,1	2800±150	99,6

Таблица 7

Экстракционные характеристики замещенных бензойной кислоты и хлорфенолов
в системах с кетонами; $r = 10$; $n = 4$; $P = 0,95$

Кислота	АЦ		МЭК	
	D	R, %	D	R, %
2-NH ₂ -	373±12	97,4	258±14	96,3
3-NH ₂ -	146±5	93,6	98±7	90,7
4-NH ₂ -	195±9	94,3	118±9	92,2
2-Cl-	97±3	90,7	230±7	95,8
4-Cl-	82±3	89,1	213±10	95,5
2,4-диCl-	120±5	92,3	288±12	96,6
2,6-диCl-	147±6	93,6	320±10	96,9
2,3,6-триCl-	103±5	91,2	371±15	97,4
2,4,5-триCl-	100±4	90,9	355±10	97,2
2-Br-	72±3	87,8	184±9	94,8
3-Br-	67±3	87,0	159±7	94,1
4-Br-	58±2	85,3	146±6	93,6
2,3-диBr-	134±3	93,1	260±9	96,3
3,4-диBr-	120±6	92,3	245±10	96,1
5-Br-2-OH-	143±4	93,5	102±5	91,1
6-Br-2-OH-	127±4	92,7	120±6	92,3
2-I-	47±3	82,5	125±5	92,6
3-I-	40±3	80,0	115±7	92,0
4-I-	35±2	77,8	111±5	91,7
2,4-диI-	105±5	91,3	170±8	94,4
2,5-диI-	140±4	93,3	203±7	95,3
2,3,5-триI-	134±5	93,1	285±8	96,6
2,3,6-триI-	150±6	93,8	293±11	96,7
2,4-диOH-	135±8	93,1	180±6	94,7
3,4-диOH-	255±15	96,2	290±14	96,7
3,4,5-триOH-	145±8	93,6	185±7	94,8
2,3,4-триOH-	200±10	95,2	245±9	96,1
2,4-диNO ₂ -	64±3	86,5	72±2	87,8
2-COON-3-NO ₂ -	150±8	93,8	188±8	94,9
2-COON-4-NO ₂ -	160±8	94,1	191±7	95,0
3,4-диOCH ₃ -	80±4	88,9	90±3	90,3
4-Cl-фенол	1880±55	99,4	2150±65	99,5
2,4-диCl-фенол	3300±150	99,6	3800±160	99,7
2,4,6-триCl-фенол	4500±180	99,8	5300±200	99,8

Таблица 8

Экстракционные характеристики замещенных бензойной кислоты и хлорфенолов в системе с этилацетатом; $r = 10$; $n = 4$, $P = 0,95$

Кислота	D	R, %	Кислота	D	R, %
2-NH ₂ -	310±12	96,9	3,4-диBr-	580±21	98,3
3-NH ₂ -	10±1	50,0	5-Br-2-OH-	162±7	94,2
4-NH ₂ -	61±8	85,9	6-Br-2-OH-	207±9	95,4
2-Cl-	571±23	98,3	2-J-	458±16	97,9
4-Cl-	486±20	97,9	3-J-	440±15	95,7
2,4-диCl-	727±31	98,6	4-J-	337±14	97,1
2,6-диCl-	733±23	98,7	2,4-диJ-	505±18	98,1
2,3,6-триCl-	980±36	98,9	2,5-диJ-	535±15	98,2
2,4,5-триCl-	975±40	98,9	2,3,5-триJ-	600±17	98,4
2-Br-	525±25	98,1	2,3,6-триJ-	620±20	98,4
3-Br-	500±18	98,0	4-Cl-фенол	290±10	96,7
4-Br-	475±14	97,9	2,4-диCl-фенол	840±20	98,8
2,3-диBr-	600±13	98,4	2,4,6-триCl-фенол	1220±35	99,1

Таблица 9

Экстракционные характеристики кислородзамещенных бензойной кислоты в системах со сложными эфирами; $r = 10$; $n = 5$, $P = 0,95$

Кислота	этилацетат (ЭА)		этилпропионат (ЭП)		бутилацетат (БА)	
	D	R,%	D	R,%	D	R,%
2-OH-	330±20	97,1	320±15	97,0	140±8	93,3
3-OH-	520±30	98,1	400±20	97,6	370±20	97,4
2-ОСН ₃ -	60±3	85,7	30±1	75,0	25±1	71,4
4-ОСН ₃ -	180±10	94,7	165±10	94,3	150±8	93,8
4-ОС ₂ H ₅ -	200±10	95,2	560±30	98,2	700±40	98,6
3-NO ₂ -	80±5	88,9	120±6	92,3	680±40	98,5
3-COON-	45±2	81,8	50±3	83,3	110±6	91,7
3-СН ₃ СОНН-	140±8	93,3	30±1	75,0	25±1	71,4
4-СН ₃ СОНН-	55±3	84,6	85±5	89,5	50±3	83,3

Это связано с особенностями строения кислот, влияющими < на распределение электронной плотности и, следовательно, на механизм экстракции, включающий:

- образование Н-связей в сольватных или гидрато-сольватных комплексах экстрагент (спирт) - кислота;
- образование π-комплексов экстрагент - кислота вследствие мезомерного взаимодействия сопряженных связей в бензольных кольцах (бензиловый спирт - бензойная кислота) или между бензольным кольцом и О=C-группой (кетон, эфир - кислота).

Независимо от характера экстрагента коэффициенты распределения кислот, содержащих электронодонорные заместители, закономерно снижаются в ряду $F^- > Cl^- > Br^- > J^- > NH_2 > OH^- > RO^-$ в соответствии с уменьшением энергии мезомерного сопряжения. Минимальные коэффициенты D установлены для 4-йодбензойной кислоты в системе с ацетоном (35 ± 2) и 3-аминобензойной кислоты при экстракции этилацетатом (10 ± 1).

Сильное мезомерное сопряжение заместителя (галоген) с бензольным кольцом способствует образованию H -связей и π -комплексов, в результате усиливается сольватация кислот. В ряду 2-галогенбензойных кислот максимальные экстракционные характеристики получены для 2-фторбензойной кислоты. Электронодонорный заместитель (фтор) образует с экстрагентами прочные сольватные π -комплексы, снижающие гидратацию и способствующие экстракции кислот. С уменьшением электроотрицательности заместителей ($F^- > Cl^- > Br^- > J^-$) коэффициенты распределения кислот снижаются. С увеличением числа заместителей, понижающих гидрофильность кислот, эффективность экстракции галогенсодержащих кислот возрастает. Так, коэффициенты D ди- и тригалогензамещенных кислот значительно выше, чем монопроизводных. Это позволяет практически полностью (на 95 - 96 %) извлекать трихлор- и триiodзамещенные кислоты из водных растворов при однократной экстракции всеми изученными растворителями.

Амино- и гидроксигруппы, как правило, понижают коэффициенты распределения кислот. Это обусловлено электронодонорными свойствами заместителей, влияющими на прочность связи между кислотой и экстрагентом. Гидрофильные NH_2 - и OH -группы образуют более сильные H -связи с водой, чем с экстрагентом. Это приводит к закономерному уменьшению коэффициентов распределения. Наиболее эффективный экстрагент для аминобензойных кислот — ацетон, соответствующий экстракт содержит максимальное количество воды. Кроме того, NH_2 -группа повышает полярность кислот, что способствует их сольватации ацетоном.

Группа OH - в 2-положении дезактивирует образование межмолекулярных H -связей, экстракция спиртами затруднена. Бромсалициловые кислоты переходят в экстракт за счет образования π -комплексов с эфиром, максимальные коэффициенты распределения (162 и 207 соответственно для 3- и 4-бромсалициловой кислот) установлены для систем с этилацетатом.

Независимо от характера заместителя и экстрагента коэффициенты распределения 2-замещенных кислот выше, чем других изомеров (положительный *орто*-эффект). Высокие коэффициенты распределения 2-изомеров можно объяснить с позиции теории регулярных растворов Гильдебранда. Внутримолекулярная H -связь снижает энтальпию испарения и плотность энергии когезии, приближая ее к параметру растворимости экстрагента.

Анализ коэффициентов D аминобензойных кислот позволяет установить некоторые общие закономерности. Максимальные экстракционные характеристики получены для 2-изомеров, минимальные — для 3-производных. Такая последовательность сохраняется и при экстракции гидрофобными раствори-

телями и объясняется энергетическим фактором - гидратация 3- и 4-изомеров происходит более интенсивно вследствие пространственной конфигурации кислот. В результате сольватация кислот затрудняется, коэффициенты D снижаются.

Этилацетат, *n*-бутиловый и трет бутиловый спирты, метилэтилкетон рекомендуются для экстракции 2-изомеров и полигалогензамещенных кислот. В то же время при экстракции индивидуальными растворителями степень извлечения некоторых 3- и 4-замещенных бензойных кислот не превышает 95%. Задача практически полного извлечения кислот из водных растворов решается с применением смеси растворителей.

При сопоставлении коэффициентов распределения кислот с кислородсодержащим заместителем следует различать электронодонорные (OH- , OC_2H_5 -, OCH_3 -) и электроноакцепторные (NO_2 -, COOH-) функциональные группы. Наиболее эффективные экстрагенты гидроксibenзойных кислот - бензиловый спирт, алкилацетаты, этилпропионат. Группы COOH- и OH- в 2-положении дезактивируют образование межмолекулярных H- связей. Кислоты переходят в органическую фазу (бензиловый спирт, эфиры) вследствие образования π -комплексов. По этой причине коэффициенты распределения салициловой "кислоты" в системах с алкилацетатами и бензиловым спиртом выше, чем при экстракции бутиловыми спиртами.

С уменьшением мезомерного сопряжения с бензольным кольцом групп в ряду $\text{OH-} > \text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5$ - экстракционные характеристики гидрокси- и метоксибензойных кислот (при одинаковом положении заместителя относительно COOH- группы) в системах с фиксированным растворителем закономерно снижаются. Ослабление мезомерного сопряжения приводит к повышению экстракционных характеристик в системах с бутиловыми спиртами по сравнению с эфирами. 4-Этоксibenзойная кислота практически полностью экстрагируется и спиртами, и эфирами (этоксигруппа повышает гидрофобность кислоты). Кислород экранирован с одной стороны бензольным кольцом, с другой - алкильным радикалом. Гидратация кислоты весьма условна (растворимость 4-этоксibenзойной кислоты 10^6 г / 100 см³ воды), характер органического растворителя практически не влияет на экстракцию этой кислоты.

В отличие от электронодонорных заместителей с увеличением отрицательного мезомерного взаимодействия COOH- и NO_2 -групп с бензольным кольцом коэффициенты распределения возрастают от изофталевой кислоты к 3-нитробензойной кислоте. Более полярная изофталевая кислота сильно гидратирована (растворимость в воде на несколько порядков выше растворимости 3-нитробензойной кислоты), ее экстракция затруднена. Однако в системе с полярным бензиловым спиртом при однократной экстракции извлекается 97 % изофталевой кислоты. В отношении 3-нитробензойной кислоты бензиловый спирт менее активен ($D = 185$), что объясняется снижением полярности этой кислоты по сравнению с изофталевой кислотой.

Влияние $\text{CH}_3\text{CONH-}$ группы на электронную плотность бензольного кольца неоднозначно. Межфазное распределение затруднено вследствие мезомерных и индукционных эффектов ацетил- и аминогрупп. При экстракции

кислот в равной мере образуются Н-связи и π -комплексы. Практически во всех системах эти кислоты извлекаются более, чем на 92 %.

Увеличение числа гидрофильных заместителей способствует образованию гидратов — эффективная экстракция кислот из водных растворов без применения сольватропного или высаливающего реагентов невозможна. Активность спиртов при экстракции гидрофильных кислот обусловлена гидратным механизмом межфазного распределения. Способность эфиров образовывать гидрато-сольваты за счет Н-связей ниже, поэтому при экстракции гидрофильных кислот эфиры относительно малоэффективны.

Более активны неограниченно растворимые в воде ацетон и трет. бутиловый спирт. Влияние заместителей на распределение кислот связано с их гидрофильностью (гидрофобностью).

С возрастанием pK_a кислот в воде коэффициенты распределения увеличиваются. Характеризующаяся слабыми кислотными свойствами протокатеховая кислота ($pK_a = 4,48$) отличается максимальными экстракционными характеристиками, убывающими в ряду 4-нитрофталева (4,38) — 3-нитрофталева (4,22) - β -резорциловая (3,32) - 2,4-динитробензойная (1,80) кислоты. Такая закономерность обусловлена экстракцией кислот без дополнительного подкисления (неорганические кислоты мешают последующему потенциометрическому титрованию кислот).

Несоответствие экстракционных характеристик галловой кислоты установленной закономерности объясняется частичным переходом ее в водном растворе в более гидрофильную хиноидную форму.

Зависимость степени извлечения кислот от их растворимости в воде обусловлена различным составом гидратов, сольватов и гидрато-сольватов кислот в сопряженных фазах при экстракции трет.бутиловым спиртом и ацетоном. В системах с ацетоном органическая фаза содержит в основном гидрато-сольваты кислот. Характеризующийся повышенным по сравнению с трет. бутиловым спиртом сродством к воде ацетон — более эффективный экстрагент для относительно легко растворимых в воде кислот.

Экстракция смесями растворителей. Минимальные экстракционные параметры получены для 3- и 4-амино-, 3- и 4-бром-, 2-, 3- и 4-иодбензойных, 5- и 6-бромсалициловых кислот. С целью повышения эффективности извлечения этих кислот из водных растворов применяли трехкомпонентную смесь растворителей изопропиловый спирт - этилацетат - ацетон.

Оптимальные соотношения компонентов смеси устанавливали эмпирически на основании большого объема экспериментальных данных. Применение математических методов планирования эксперимента для оптимизации состава смеси экстрагентов значительно сокращает временные и материальные затраты. При установлении оптимального соотношения растворителей в трехкомпонентной смеси реализован симплекс-решетчатый план третьего порядка. Полученные при статистической обработке экспериментальных данных уравнения регрессии применены для оптимизации состава смеси растворителей.

Коэффициенты синергетности (K_s), константу вхождения активного компонента в сольват (K_c), сольватные числа (q), а также константу вытеснения кислот из сольвата менее эффективным экстрагентом (K_e) рассчитывали по известным уравнениям.

Добавление к активному растворителю (ацетон) этилацетата и изопропилового спирта значительно повышает коэффициенты распределения. В таких системах апротонный этилацетат способствует разрыву межмолекулярных Н-связей в спирте, что усиливает сольватацию кислот растворителем и увеличивает коэффициенты распределения. Положительный эффект в основном проявляется при малых концентрациях этилацетата.

Рассчитаны константы вхождения ацетона и изопропилового спирта (более активные экстрагенты) в состав сольватов и соответствующие сольватные числа (табл.10).

Таблица 10

Константы вхождения изопропилового спирта (K_{c1}) и ацетона (K_{c2}) в смешанные сольваты и сольватные числа (q)

Кислота (К)	K_{c1}	K_{c2}	q_1	q_2	Состав сольвата
2-NH ₂ -	1,45	2,95	4,33	1,33	Э _x КИ ₄ А ₁
3-NH ₂ -	28,2	1,58	1,28	1,54	Э _x К ₂ И ₃ А ₃
4-NH ₂ -	7,76	2,29	2,75	3,49	Э _x К ₂ И ₅ А ₇

*) Э - этилацетат; И - изопропиловый спирт; А - ацетон

Для оптимизации состава трехкомпонентной смеси растворителей построены контурные кривые равных коэффициентов распределения, при этом применяли уравнения регрессии, полученные при статистической обработке экспериментальных данных:

2-аминобензойная кислота

$$y = 222X_1 + 310X_2 + 373X_3 + 637X_1X_2 + 1037X_1X_3 + 792X_2X_3 - 173X_1X_2(X_1 - X_2) + 70X_1X_3(X_1 - X_3) - 27X_2X_3(X_2 - X_3) + 33597X_1X_2X_3;$$

3-аминобензойная кислота

$$y = 28X_1 + 10X_2 + 146X_3 + 124X_1X_2 + 702X_1X_3 + 594X_2X_3 + 7X_1X_2(X_1 - X_2) - 396X_1X_3(X_1 - X_3) - 194X_2X_3(X_2 - X_3) + 6910X_1X_2X_3;$$

4-аминобензойная кислота

$$y = 78X_1 + 61X_2 + 195X_3 + 437X_1X_2 + 1010X_1X_3 + 842X_2X_3 + 50X_1X_2(X_1 - X_2) - 358X_1X_3(X_1 - X_3) - 131X_2X_3(X_2 - X_3) + 7895X_1X_2X_3$$

x_1 - изопропиловый спирт, x_2 - этилацетат, x_3 - ацетон.

По номограммам установлены соотношения растворителей, обеспечивающие максимальные экстракционные характеристики. В качестве примера приводим номограмму коэффициентов распределения 2-аминобензойной кислоты (рис. 1).

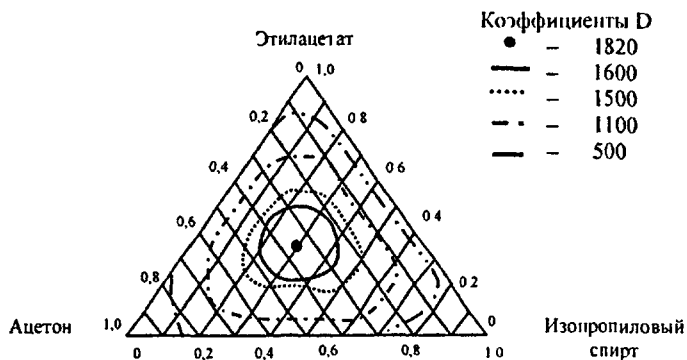


Рис. 1. Номограмма коэффициентов распределения 2-аминобензойной кислоты.

Оптимальный состав трехкомпонентной смеси растворителей для экстракции аминокислот приведен в табл. 11.

Таблица 11

Состав экстрагента для извлечения аминокислот в системе вода - Li_2SO_4 - смесь гидрофильных растворителей

Кислота	Состав экстрагента, мол. доли			Коэффициент распределения	
	иПС	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	840
4-NH ₂ -	0,30	0,30	0,40	680	690

Экстракция 3- и 4-бромбензойных кислот трехкомпонентными смесями растворителей с малым содержанием изопропилового спирта и этилацетата сопровождается антагонистическим эффектом. Константы вытеснения кислот ацетоном из сольватов 1,83 и 1,53 соответственно. Ацетон связывает часть изопропилового спирта и этилацетата в сольваты, в результате снижаются коэффициенты распределения.

Увеличение концентрации активных растворителей в смеси до 0,5 мол. доли повышает эффективность экстракции бромбензойных кислот. Анализ коэффициентов синергетности показал, что для экстракции бромбензойных кислот оптимальными являются бинарные смеси изопропиловый спирт - этилацетат или трехкомпонентные смеси экстрагентов с содержанием ацетона не более 0,1 мол. доли (табл. 12).

Гидрофильная ОН-группа в бензольном кольце способствует переходу кислот в ацетоновый экстракт с высоким содержанием воды, кроме того, образование π -комплексов кислоты с этилацетатом также повышает коэффициенты распределения.

Коэффициенты синергетности при экстракции бромбензойных кислот

Кислота	Смесь экстрагентов			
	иПС-ЭА	иПС-АЦ	ЭА-АЦ	иПС-ЭА-АЦ
3-Br-	0,28	0,15	-	0,10
4-Br-	0,11	0,09	-	0,13
5-Br-2-ОН-	0,08	0,15	0,22	0,09
6-Br-2-ОН-	0,09	0,18	0,34	0,08

Приводим номограмму коэффициентов распределения 3-бромбензойной кислоты, по которой выбирали оптимальное соотношение компонентов смеси экстрагентов (рис. 2).

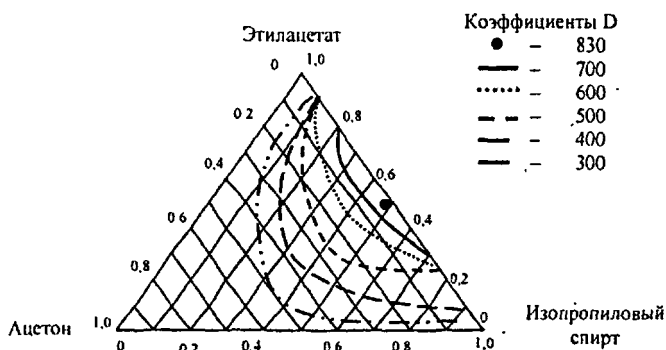


Рис. 2. Номограмма коэффициентов распределения 3-бромбензойной кислоты.

По изотермам экстракции рассчитаны константы вхождения в сольват этилацетата и ацетона, установлены составы сольватов и числа сольватации бромсалициловых кислот (табл. 13).

Таблица 13

Константы вхождения этилацетата (K_{c1}) и ацетона (K_{c2}) в смешанные сольваты и сольватные числа (q)

Кислота (К)	K_{c1}	K_{c2}	q_1	q_2	Состав сольватов
5-Br-2-ОН-	2,09	1,05	1,54	2,53	$\text{Э}_3\text{К}_2\text{И}_x\text{А}_5$
6-Br-2-ОН-	3,15	1,50	1,50	2,68	$\text{Э}_3\text{К}_2\text{И}_x\text{А}_5$

*) Э - этилацетат; И - изопропиловый спирт; А - ацетон

Наименьшее влияние на экстракцию оказывает изопропиловый спирт, молекулам которого энергетически выгодно участвовать в сольвофильных взаимодействиях друг с другом, а не с молекулами растворенного вещества. Максимальные коэффициенты распределения 5- и 6-бромсалициловых кислот получены в системах с содержанием ацетона не менее 0,6 мол. доли (табл.14).

Состав экстрагента для извлечения бромбензойных кислот

Кислота	Состав экстрагента, мол. доли			Коэффициент распределения	
	иПС	АЦ	ЭА	D _{выч}	D _{экл}
3-Br-	0,40	0,10	0,50	830	855±30
4-Br-	0,55	0,05	0,40	650	703±25
5-Br-2-OH-	0,05	0,65	0,30	470	508±15
6-Br-2-OH-	0,05	0,65	0,30	520	498±13

Глава 5 посвящена прогнозированию коэффициентов распределения ароматических кислот с применением искусственных нейронных сетей и метода корреляций. Для решения задачи прогнозирования коэффициентов распределения бензойных кислот в системах с гидрофильными экстрагентами применяли однонаправленную нейронную сеть, обучаемую по алгоритму обратного распространения ошибки. Модель сети организована в слои, состоящие из некоторого количества соединенных между собой простых обрабатывающих нейронов. Имеется входной слой, который представляет значения входных сигналов, и выходной, обеспечивающий отклик для набора входных сигналов. Кроме того, присутствует один или более скрытых слоев, отвечающих за построение моделей. Каждый нейрон сети может быть связан с любым нейроном предыдущего слоя, каждой связи в нейронной сети присваивается сила связи (вес). Набор нейронов, их группировка в слои и способ связи между собой составляет топологию нейронной сети.

К весам синапсов сети обычно предъявляется требование принадлежности к некоторому диапазону значений. Это приводит к тому, что нельзя подавать сети входные сигналы в их истинном диапазоне величин и получать от сети выходные сигналы в требуемом интервале. Поэтому входные параметры необходимо нормировать, например, в интервале значений $[-1, 1]$. Нормировку выполняли по формуле, каждому компоненту входного вектора данных заменяли нормированной величиной:

$$x_i = \frac{x_i - (\max x_i + \min x_i)/2}{(\max x_i - \min x_i)/2},$$

где x_i - нормированное значение входного параметра; x_i - компонента входного вектора; $\max x_i$ и $\min x_i$ - соответственно максимальное и минимальное значение компоненты, вычисленные по всей обучающей выборке.

Обучение осуществляли с применением специализированной оценки методом наименьших квадратов (МНК) с люфтом, позволяющим ускорить процесс обучения сети. Оценка МНК с люфтом имеет вид:

$$H = \sum_i P \left(\frac{Y_i - Y_i'}{\varepsilon} \right); \text{ где } P(\Delta) = \begin{cases} (\Delta - 1)^2, & \text{если } |\Delta| \geq 1, \\ 0, & \text{если } |\Delta| < 1 \end{cases}$$

После обучения проводили упрощение (оптимизацию) топологии

нейронной сети, исключая из нее наименее значимые входные сигналы и элементы. Упрощение нейронной сети включает:

- сокращение слоев нейронов;
- сокращение числа нейронов в каждом слое;
- сокращение числа входных параметров;
- минимизацию сигналов, приходящихся на нейрон;
- сокращение числа синапсов (связей между нейронами).

Теоретически обоснованный способ выбора оптимальной топологии отсутствует, поэтому ее определяли в каждой конкретной системе эмпирически, проводя обучение с различными вариантами. Тестирование нейронной сети осуществляли по контрольной выборке, не входившей в обучающий набор задач. Точность решения зависит от репрезентативности обучающей выборки, т.е. в обучающем множестве должны отсутствовать задачи с одинаковыми условиями, но разными ответами (одинаковыми входными векторами данных, но разными выходными). Таким задачам нейронная сеть обучиться не может.

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

- свойства бензойных кислот;
- свойства растворителей;
- свойства кислот и растворителей.

Корреляционные взаимосвязи коэффициентов распределения кислот позволяют прогнозировать экстракционные характеристики и оценить влияние заместителей на механизм экстракции. В качестве входных параметров для обучения нейронной сети изучены: константа ионизации кислот в воде pK_a , температура плавления $T_{пл}$, °C и молекулярная масса кислоты. Для надежного прогноза коэффициентов распределения необходимо учитывать строение кислот: характер заместителей, их число и положение в бензольном кольце.

Обучение проводили с заданной точностью $\pm 0,002$. Оценка значимости входных сигналов сети показала, что поставленную задачу можно решить и при меньшем числе входных параметров. Прогнозируемые коэффициенты распределения бензойных кислот в системе н.бутиловый спирт— Li_2SO_4 — вода приведены в табл.15 (нейронная сеть обучена по нормированным значениям M , pK_a и $T_{пл}$).

Изучение влияния физико-химических свойств кислот на возможность прогнозирования коэффициентов распределения показало, что только на основании численных значений M , pK_a и $T_{пл}$ невозможна количественная оценка эффективности экстракции. Необходимым и важным критерием прогнозирования коэффициентов D является строение бензойных кислот.

Для прогнозирования зависимости коэффициентов распределения бензойных кислот от свойств экстрагентов составлена нейронная сеть. В качестве входных параметров для обучения применяли нормированные значения физико-химических свойств, а также некоторые эмпирические параметры органических растворителей.

Прогнозирование коэффициентов распределения замещенных бензойной кислоты в системе н бутиловый спирт - Li_2SO_4 - вода

Кислота	Нормированное значение			Натуральное значение		
	дано	прогноз	ошибка	дано	прогноз	ошибка, %
2,6-диCl-	0,433	0,5921	-0,1591	703	770	9,5
2,4,5-триCl-	0,967	1,0369	-0,0699	933	962	3,1
4-Br-	-0,185	-0,1021	0,0829	437	472	8,0
2-ОН-6-Br-	-0,761	-0,6930	0,0680	189	218	15,3
2,5-диJ-	-0,057	-0,1030	-0,0460	492	472	4,1

*) абсолютная ошибка

Выбраны эмпирические параметры, характеризующие:

1) вклад неспецифического взаимодействия:

- параметр полярности Кирквуда-Борна $f(\epsilon)$, пропорциональный соотношению $(\epsilon - 1)/(2\epsilon - 1)$, где ϵ - диэлектрическая проницаемость растворителя;
- параметр поляризуемости Лоренца-Лоренца $f(n)$ равный отношению $(n^2 - 1)/(2n^2 - 1)$, где n - показатель преломления растворителя;

2) вклад специфического взаимодействия:

- плотность энергии когезии δ , связанная с количеством работы, необходимой для нарушения всех типов межмолекулярных взаимодействий растворителя;

3) аддитивный параметр:

- нормализованный параметр полярности Димрота-Райхарда E_t описывающий специфические и неспецифические взаимодействия между кислотой и растворителем (связан со спектром поглощения бетаинового красителя в различных растворителях).

Другие эмпирические параметры не учитывались из-за отсутствия данных для большинства изученных растворителей.

Обучающую выборку составляли для 7 экстрагентов по 13 параметрам. Обучение проводили с заданной точностью $\pm 0,002$. Оценка значимости входных параметров показала, что наибольшее влияние на результаты прогнозирования оказывают межфазное поверхностное натяжение, растворимость экстрагента в воде и плотность. Полученная сеть прогнозирует коэффициенты распределения практически безошибочно (табл.16).

Для надежного прогнозирования коэффициентов распределения необходимо создание универсальной математической модели, учитывающей физико-химические свойства ароматических кислот и экстрагентов. В качестве входных параметров нейронной сети применяли наиболее значимые факторы, установленные при обучении нейронной сети по физико-химическим свойствам кислот и растворителей. Тестирование сети проводили с заданной точностью $\pm 0,002$. После упрощения получили трехслойную однонаправленную сеть из 22 нейронов.

Таблица 16

Обучение нейронной сети на примере экстракции 4-хлорбензойной кислоты из водно-солевых растворов

Экстрагент	Нормированное значение			Натуральное значение		
	дано	прогноз	ошибка	дано	прогноз	ошибка, %
ПС	-0,426	-0,4242	-0,0018	198	198	0
иПС	-0,509	-0,5108	0,0018	181	181	0
БС	0,807	0,8076	-0,0006	447	447	0
тБС	-0,317	-0,3189	0,0019	220	220	0
АЦ	-1	-0,9992	-0,0008	82	82	0
МЭК	-0,351	-0,3491	-0,0019	213	213	0
ЭА	1	1,0011	-0,0011	486	486	0

*) абсолютная ошибка

Поставленную задачу нейронная сеть решала с использованием всех входных параметров, наиболее значимые учитывали положение заместителя в бензольном кольце. Универсальная нейронная сеть способна прогнозировать коэффициенты D с относительной погрешностью не более 2 % (табл. 17).

Таблица 17

Тестирование универсальной нейронной сети

Кислота	Экстрагент	Нормированное значение коэффициента D		Натуральное значение коэффициента D		
		дано	прогноз	дано	прогноз	ошибка, %
3-Ј-	нБС	-0,920	-0,8612	410	415	1,2
2,4-диЈ-	нБС	-0,208	-0,2367	155	152	1,9
2,3,5-триЈ	тБС	0,849	0,8835	300	303	1,0

Применение искусственных нейронных сетей позволяет получить количественную информацию о межфазном распределении ароматических кислот.

Глава 6 посвящена компьютерной обработке кривых титрования, полученных при определении кислот в неводных концентратах косвенными инструментальными методами. Предложен способ обработки графиков с использованием методов и средств хемометрики в системах, когда перегиб на кривой выражен нечетко либо вообще отсутствует. Такие графики описывают титрование растворов с низкими концентрациями, а также растворов слабых электролитов. Математические методы позволяют преобразовать экспериментальную кривую в линейную регрессионную характеристику (линеаризация), соответствующие коэффициенты повышают надежность установления точки стехиометричности, снижают нижнюю границу определяемых концентраций, расширяют круг реакций, применимых в титриметрическом анализе.

Воспроизводимость результатов титриметрического анализа зависит не только от случайной погрешности установления точки стехиометричности, но и от погрешности пипетирования анализируемого раствора, скорости титрования, устойчивости термодинамических характеристик системы (например, стандартного потенциала индикаторного электрода при потенциометрическом тит-

ровании), адсорбции ионов на стенках стеклянной аппаратуры, других факторов. Поэтому случайная погрешность среднего результата нескольких титрований, как правило, превышает ошибку установления точки стехиометричности методом наименьших квадратов по данным отдельного титрования. Например, при обработке кривой потенциометрического титрования 2-метоксibenзойной кислоты в н.бутиловом спирте раствором КОН в изопропиловом спирте (рис. 3) найдено, что линейная связь между регрессионными переменными x и y максимальна ($r = 0,99991$) при $E_t = 0,383$ В (рис. 3б). По экспериментальным данным находим: $E_t = 0,485$ В.

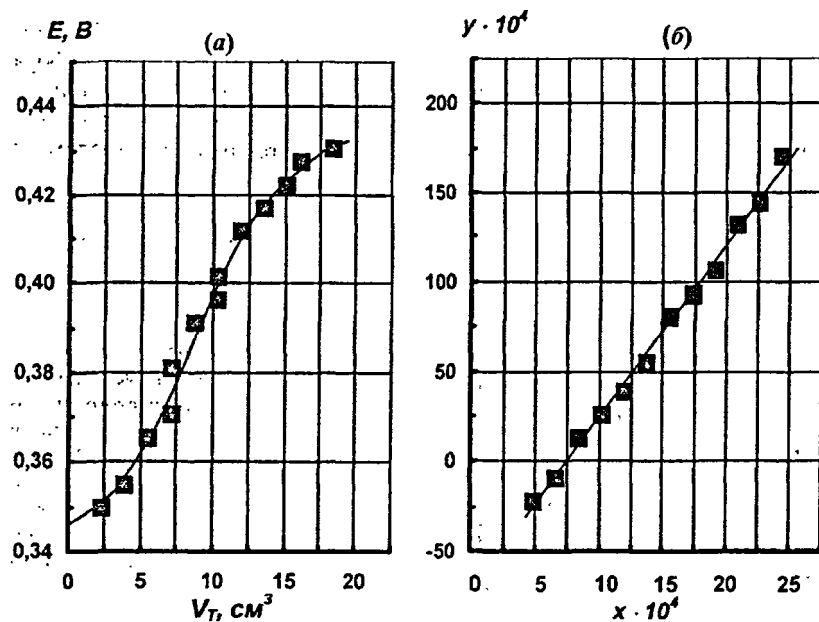


Рис.3. Кривая потенциометрического титрования 0,002 М раствора 2-метоксibenзойной кислоты в н.бутиловом спирте 0.01 М раствором КОН в изопропиловом спирте (а) и график ее линеаризации (б).

Установление точки стехиометричности традиционным способом (по перегибу на кривой титрования) приводит к результату, заниженному на 4 - 5 %, при хемометрической оценке погрешность составляет +0,6 %.

Линеаризация кривых протолитометрического, редоксиметрического, комплексообразовательного и осадительного титрования позволяет надежно установить точку стехиометричности при любом положении равновесия реакции, соответствующая погрешность утрачивает доминирующее значение в сум-марной погрешности результатов анализа.

Инструментальная титриметрия в сочетании с хемометрической интерпретацией первичной информации - точный метод определения кислот при концентрациях 10^{-3} - 10^{-6} М.

Кривые титрования обработаны на ЭВМ (программа PROTOLYT на языке Turbo-Pascal).

В главе 7 оптимизированы условия титриметрического определения ароматических кислот (потенциометрическое, кондуктометрическое, фотоколориметрическое, турбидиметрическое титрование неводных концентратов).

Потенциометрическое титрование. При неводном титровании индикаторным электродом обычно служит стеклянный, реже платиновый или платинированный. Известным требованиям (химическая инертность, четкость и воспроизводимость аналитического сигнала, малое время отклика, максимальное изменение потенциала вблизи точки стехиометричности) отвечают модернизированный стеклянный и платиновый электроды. С целью выбора титранта, обеспечивающего максимальный скачок на кривой титрования и точность индикации точки стехиометричности, бензойную кислоту титровали в среде н.бутилового спирта со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения (рис. 4).

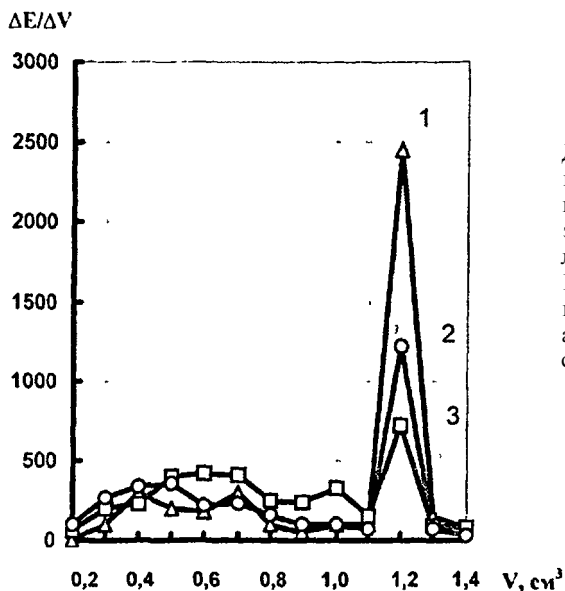


Рис.4. Дифференциальные кривые потенциометрического титрования бензойной кислоты в экстракте на основе н.бутилового спирта растворами КОН (1), гидроксида тетраметиламмония (2) и диэтиламина (3) в изопропиловом спирте.

Оптимальный скачок на кривой и минимальная погрешность определения отмечены при титровании растворами КОН и гидроксида тетраметиламмония в изопропиловом спирте. Это объясняется большей силой КОН и тетраметиламмония по сравнению с раствором диэтиламина в изопропиловом спирте. Для других изученных кислот установленная закономерность сохраняется.

Выбор среды для титрования. Эффективность органического растворителя как среды для алкалометрического титрования при прочих равных усло-

виях (повышение растворимости кислот, отсутствие сольволиза и эффекта гомосопрежения, негативно влияющих на динамическое равновесие при титровании) определяют следующие факторы:

- дифференцирующее действие (возможность раздельного определения кислот);
- ионизирующее действие (присутствие протонированного иона);
- малая погрешность определения на стадии детектирования.

Первые два фактора зависят от диэлектрической проницаемости и кислотности растворителей. Следует учитывать также специфические взаимодействия в неводной среде, например, образование Н-связей или π -комплексов, с целью выбора оптимальной среды кислоты титровали в экстрагентах, в системах с которыми получены высокие коэффициенты распределения (нормальный, изомерный, третичный бутиловые и бензиловый спирты, этилацетат, ацетон). Оптимальный способ оценки влияния растворителя на силу кислот - установление относительной кислотности по потенциалу полунейтрализации (табл.18).

Таблица 18

Относительная сила замещенных бензойной кислоты ($E_{\text{плн}}$, мВ)
в органических растворителях

Бензойные кислоты	тБС	иБС	нБС	БС	БА	АЦ
2-гидрокси-	50	25	0	-45	110	55
3-гидрокси-	205	50	-75	-30	10	-40
2,4-дигидрокси-	60	60	-170	30	0	30
3,4-дигидрокси-	120	-35	-190	-135	-80	-105
3,4,5-тригидрокси-	50	-160	-260	-95	-80	-235
2-амино-	200	-165	-330	-75	-140	-105
3-амино-	155	-110	-400	-115	-200	-115
4-амино-	15	-100	-380	-125	-140	-85
2-фтор-	410	-40	-320	-15	10	-35
4-хлор-	610	-75	-280	-45	-30	-95
2-бром-	375	-40	-390	-125	30	-85
4-бром-	415	-40	-400	-105	-60	-65
2-иод-	420	-45	-370	-5	20	-55
4-метил-	90	-20	-370	-15	-45	-60
2-метокси-	270	0	-390	-35	-5	-55
4-метокси-	260	-45	-360	-70	0	-40
3-нитро-	470	20	30	-10	20	15
изофталевая	-200	-5	-10	5	30	-5

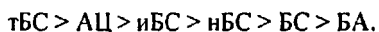
В зависимости от природы экстрагента величины $E_{\text{плн}}$, полученные при титровании кислот в неводных растворителях и отнесенные к эталонному соединению (бензойная кислота), имеют различные значения. При $E_{\text{плн}} < 0$ кислота сильнее ионизирована в среде экстрагента по сравнению с бензойной кислотой. С увеличением $E_{\text{плн}}$ электролитические свойства кислот ослабевают; при $\Delta E_{\text{плн}} \geq 100$ мВ возможно селективное определение кислот в экстрактах.

Различия между $E_{гппн}$ бензойной, салициловой, протокатеховой и галловой кислот позволяют селективно определять их в одной пробе. Это связано с образованием гидратированных Н-связей между ОН-группами кислот и ацетоном. Эффективность образования Н-связей с увеличением числа ОН-групп возрастает, что приводит к усилению электролитических свойств кислот. Так, параметры $E_{ппн}$ для 2-, 3-, 3,4-ди- и 3,4,5-тригидроксibenзойных кислот соответственно 55, -40, -105, -235 мВ.

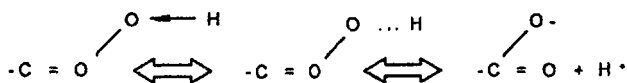
В среде трет, бутилового спирта практически невозможно алкалиметрическое определение галоген-, amino- и метоксибензойных кислот (скачок на кривых титрования не превышает 20-30 мВ). Гидроксibenзойные, 3-нитробензойная и изофталевая кислоты титруются селективно. В среде бутилацетата, бензилового, нормального и изомерного бутиловых спиртов метрологические параметры определения кислот повышаются. Дифференцирующее действие этих растворителей обусловлено в основном изомерией кислот.

В экстрактах на основе этилацетата дифференцирующее влияние среды проявляется при титровании 2- и 4-замещенных. Константы ионизации 3-изомеров близки, исключение составляют aminoбензойные кислоты, что связано с частичным присутствием их в виде цвиттер-ионов. Параметры $E_{ппн}$ 3-изомеров при титровании в среде изобутилового спирта для изофталевой, 3-гидрокси-, 3-нитро- и 3-aminoбензойных кислот -5, 50, 20, -10 мВ соответственно. В среде н.бутилового спирта дифференцирующее влияние растворителя характерно для 3- и 4-изомеров. Параметры $E_{ппн}$ 2-производных независимо от природы заместителя практически одинаковы. В среде бензилового спирта дифференцирующее действие растворителя проявляется слабо - параметры $E_{ппн}$ отличаются не более, чем на 20-30 мВ. Кривые потенциометрического титрования кислот в среде бутилацетата и бензилового спирта характеризуются резким изменением потенциала вблизи точки полунейтрализации. Это объясняется димеризацией кислот в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (этилацетат) и эффектом гомосопрежения (бензиловый спирт). В этилацетатных экстрактах селективно титруются гидрокси- и aminoбензойные кислоты при относительно высоких концентрациях ($\approx 0,02-0,04$ мг/дм³). В бензиловом экстракте возможно суммарное определение кислот.

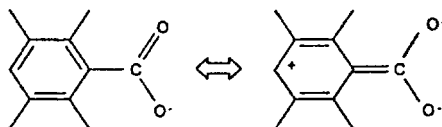
Дифференцирующее влияние растворителей при протолитометрическом потенциометрическом титровании кислот характеризует эмпирический ряд:



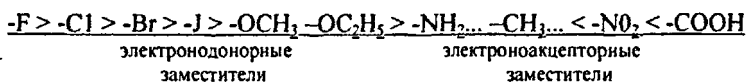
Заместитель в молекуле кислоты влияет на силу кислот в соответствии с его электрофильной или нуклеофильной природой и положением относительно СООН-группы. Как правило, замещение атома водорода бензольного кольца более сильной электрофильной группой (NO_2 -, COOH -) является причиной смещения электронной плотности в противоположном от СООН-группы направлении; это способствует ионизации протона и увеличению его подвижности :



Стабильность бензоат-иона уменьшается вследствие образования резонансных структур:



Кислотность, обусловленная эффектом сопряжения в резонансных структурах бензойной кислоты или бензоат-иона, изменяется при введении заместителя в 2- или 4-положения в ряду:



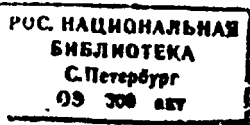
Заместители OCH_3 -, C_2H_5 -, NH_2 -, F -, Cl -, Br -, J - в 2-положении увеличивают, NO_2 - и COOH - уменьшают резонансный эффект; в 3-положении не участвуют в резонансном взаимодействии и практически не влияют на силу кислот.

Кислотность 2-замещенных, образующих Н-связи (F -, Cl -, Br -, J -, OCH_3 -, NH_2 -), увеличивается за счет хелатного цикла между карбоксильным водородом и электроотрицательным атомом заместителя. В ассоциированных растворителях (спирты) образование внутримолекулярной Н-связи менее влияет на электролитические свойства кислот, чем сольватация или гидратосольватация за счет Н-связей.

Сила кислот обусловлена не только электрофильностью и нуклеофильностью заместителя, его положением относительно COOH -группы, влияющими на общую полярность и резонансные эффекты, но и свойствами сольватов или гидрато-сольватов, анионов и катионов, образующихся при экстракции.

На результаты титрования в неводных экстрактах влияет присутствие воды, обуславливающее большую ионизацию кислот по сравнению с обезвоженным экстрактом. Это уменьшает относительную погрешность определения. Отрицательное влияние воды состоит в нивелировании дифференцирующих свойств растворителя.

При титровании экстрактов на основе трет. бутилового спирта и ацетона присутствие в концентрате более 5% Li^+ и SO_4^{2-} искажает результаты измерений. Рекомендуется снижать концентрацию соли в экстракте и проводить контрольное титрование водного концентрата, насыщенного высаливателем, но не содержащего кислот.



Кондуктометрическое титрование в присутствии солевого проводящего фона невозможно при низких концентрациях. При титровании кислот в экстрактах, содержащих высаливатель, необходимо удалить из концентрата ионы соли, подвижность которых в неводных растворах выше подвижности протонов. Кондуктометрическое титрование проводили в экстрактах без применения высаливателя. Титранты - растворы КОН, гид-роксида тетраметиламмония и диэтиламина в изопропиловом спирте (рис.5).

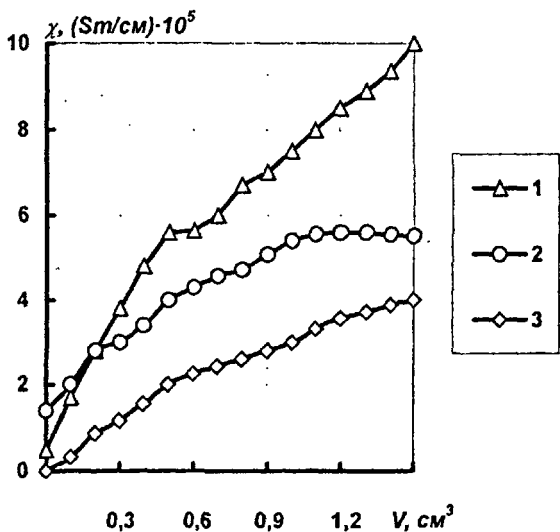


Рис. 5. Кривые титрования бензойной кислоты в изобутиловом спирте растворами КОН (1), диэтиламина (2) и гидроксида тетраметиламмония (3) в изопропиловом спирте.

При титровании раствором гидроксида тетраметиламмония образуются ионы, подвижность которых близка к подвижности протона, поэтому характер изменения электропроводности не позволяет фиксировать точку стехиометричности. Продукты нейтрализации кислоты и КОН характеризуются слабыми диэлектрическими свойствами, подвижность ионов образующихся соединений меньше, чем исходных веществ. Минимальной погрешностью определения кислот характеризуется титрование раствором диэтиламина в изопропиловом спирте. Однако применение диэтиламина связано с необходимостью защиты органов дыхания; кроме того, высокая летучесть аминов требует постоянного контроля концентрации титранта. Поэтому для кондуктометрического титрования неводных экстрактов рекомендуется раствор NaOH (КОН) в изопропиловом спирте.

С целью выбора эффективной среды для кондуктометрических измерений бензойную кислоту титровали в различных растворителях. Характер изменения электропроводности в системах различен, его определяют:

- подвижность ионов кислоты и продуктов реакции;
- константы ионизации исходных и образующихся веществ;

- механизм нейтрализации кислот, обуславливающий диэлектрические свойства системы растворитель - кислота - титрант в статическом и динамическом вариантах;

- диэлектрическая проницаемость, характеризующая эффективность кондуктометрии как метода детектирования.

Кондуктометрическое титрование в экстрактах на основе н.бутилового и бензилового спиртов невозможно, т.к. характер изменения электропроводности (χ) системы не позволяет фиксировать точку стехиометричности. Величина χ обусловлена подвижностью ионов титранта. Приводим кривые кондуктометрического титрования бензойной кислоты (рис.6).

$\chi, (Sm/cm) \cdot 10^5$

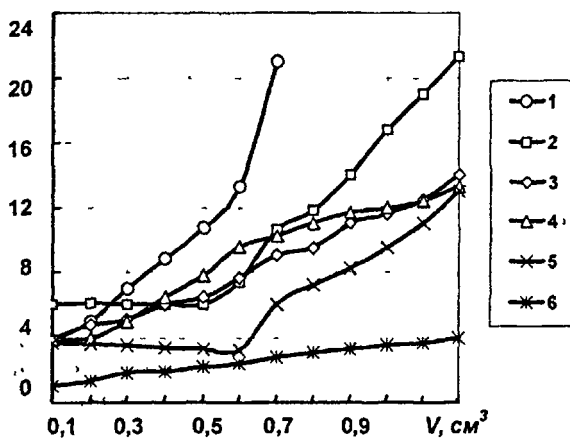


Рис. 6. Кривые титрования бензойной кислоты раствором NaOH в изопропиловом спирте в среде н.бутилового (1), изобутилового (2), трет.бутилового (3) и бензилового (4) спиртов, этилацетата (5), ацетона (6).

Экстракты на основе трет.бутилового спирта и ацетона применимы для титрования кислот в присутствии ионов высаливателей. Характер изменения электропроводности при титровании в среде этих растворителей аналогичен и обусловлен подвижностью ионов титранта.

Титрование в этилацетатных экстрактах аналогично определениям в ацетоне и трет. бутиловом спирте (увеличение электропроводности после точки стехиометричности связано с высокой подвижностью ионов титранта).

Вид кривой кондуктометрического титрования в изобутиловом спирте обусловлен подвижностью ионов исходных веществ. После достижения точки стехиометричности электропроводность изменяется менее интенсивно, что объясняется уменьшением подвижности продуктов нейтрализации в связи с подавлением ионизации избытком титранта. Точность кондуктометрических измерений в изобутиловом спирте и этилацетате позволяет рекомендовать их в качестве среды при разработке экстракционно-кондуктометрических способов определения кислот.

Фотометрическое титрование изучено при анализе неводных растворов. Параметры оптимизации условий титрования - толщина светопоглощающего слоя, длина волны, индикатор и среда титрования; критерий оптимизации

ции - минимальная погрешность определения. Окраска индикаторов определяется природой и концентрацией протонов, активность которых зависит от свойств растворителя. Поэтому переход окраски кислотной и основной форм индикаторов, применяемых для титрования в протоносодержащих и инертных растворителях, отличается от соответствующих изменений при титровании в водной среде.

Для титрования кислот в н.бутиловом спирте применены 10 рН-индикаторов, получены данные о переходе окрасок, установлены характеристические длины волн. Применимость индикаторов оценивали по известным факторам:

- совпадение интервала перехода индикатора с максимумом на дифференциальной кривой потенциометрического титрования кислот;
- максимальная разность светопоглощения протонированной и депротонированной формами индикатора.

При правильном выборе индикатора кривые фотометрического титрования кислот с близкими константами ионизации в фиксированном растворителе идентичны ($\lambda = \text{const}$). Например, бензойную, 2-, 3- и 2,4-дигидрокси-, 3-нитро-, 2- и 4-метокси-, 2-бром- и 4-хлорбензойные кислоты в среде н.бутилового спирта титровали с универсальным индикатором при 590 нм; с применением бромкрезолового пурпурного фиксирование точки стехиометричности возможно при 590 и 400 нм.

При экспериментировании с титрантами различной природы установлено, что оптимальными свойствами характеризуется раствор NaOH (KOH) в изопропиловом спирте. Применение раствора гидроксида тетраметиламмония в изопропиловом спирте приводит к нестабильной окраске ионизированной и неионизированной форм индикатора вследствие протекания побочных реакций. Растворители бесцветны и применимы в качестве среды при фотометрическом титровании. Влияние растворителя оценивали по результатам титрования салициловой кислоты в нормальном, изомерном и третичном бутиловых и бензиловом спиртах, бутилацетате и ацетоне с применением универсального индикатора (рис.7.).

Салициловая кислота в присутствии этого индикатора титруется с минимальной погрешностью (< 3 %). Наибольший скачок на кривой титрования отмечен при титровании кислот в ацетоне, бутилацетате, изомерном и третичном бутиловых спиртах.

Титрование в этилацетатных экстрактах сопровождается сравнительно большой погрешностью (>7 %), исключающей применение этого растворителя в качестве среды для фотометрического титрования с универсальным индикатором. В бензиловом экстракте можно титровать кислоты при концентрациях $\approx 10^{-1}$ мг/дм³ (погрешность 3,5 %), поскольку разность спектров поглощения протонированной и депротонированной форм индикатора мини-малына.

Фотометрическое титрование с универсальным индикатором позволяет определять кислоты при концентрациях 1 - 5 мг/дм³ с погрешностью 9 - 10 %; титрант - раствор NaOH в изопропиловом спирте. В качестве среды для титрования рекомендуются ацетон, бутиловые и бензиловый спирты (высаливатель не влияет на результаты определения).

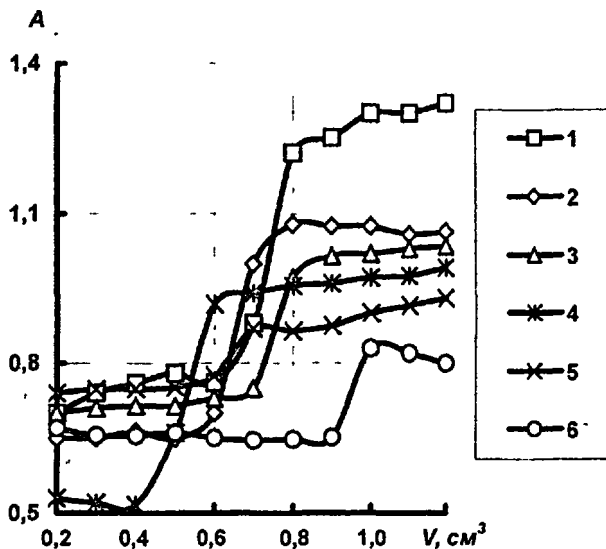


Рис. 7. Кривые фотометрического титрования салициловой кислоты в третичном (1), нормальном (2) и изомерном (3) бутиловых спиртах, бензиловом спирте (6), ацетоне (4) и бутилацетате (5) с применением универсального индикатора; титрант - раствор КОН в изопропиловом спирте

Селективное фотометрическое титрование возможно при применении одного или нескольких индикаторов, интервалы перехода которых соответствуют нейтрализации кислот. Присутствие воды в экстракте изменяет электролитические свойства кислот и индикаторов. Для учета этих факторов проводили контрольное титрование неводного концентрата, не содержащего кислот.

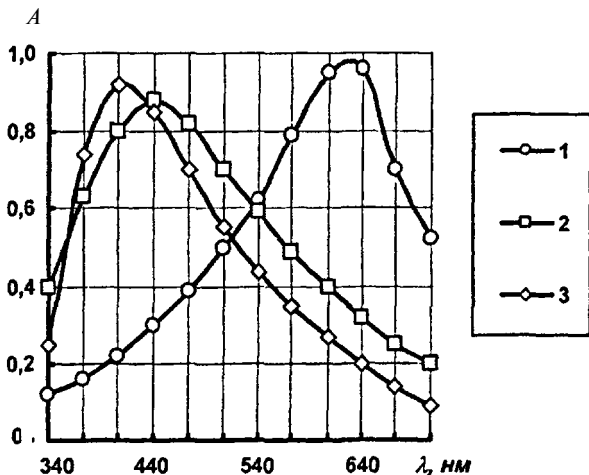
Турбидиметрическое титрование Изучено алкалиметрическое титрование некоторых кислот в этилацетатных экстрактах, титрант - 0,01 моль/дм³ раствор КОН в этиловом спирте (в этилацетате нерастворимы амино-, хлор- и бромбензоаты калия). Продукты взаимодействия иодбензойных и бромсалициловых кислот с КОН не образуют дисперсную фазу в органических растворителях. Для точных турбидиметрических определений необходимы следующие условия:

- минимальная растворимость дисперсной фазы, поскольку применяются разбавленные растворы кислот;
- кинетическая и агрегативная устойчивость золь в течение времени, необходимого для определений (10-15 мин);
- максимальное светорассеяние дисперсной фазы.

Оптические свойства золь зависят от концентрации и размеров частиц твердой фазы, соотношения концентраций растворов, порядка добавления реагентов и скорости перемешивания. Применение этилацетата как среды для турбидиметрического титрования повышает кинетическую устойчивость дисперсных систем, снижает пределы обнаружения кислот, небольшое количество высаливателя в экстракте способствует осаждению и коагуляции.

Условием надежного турбидиметрического титрования является постоянство размеров частиц золь: $\phi/\lambda \leq 1/20$, где ϕ - радиус частицы, нм;

λ - длина волны, нм. Рабочую длину волны выбирали по спектральным характеристикам кислот в этилацетатных экстрактах (рис.8). Максимум светопоглощения хлорбензойных кислот достигается при 490 нм, бром- и аминобензойных кислот - при 440 и 590 нм соответственно.



При выборе толщины светопоглощающего слоя учитывали диапазон оптических плотностей, для которых относительная погрешность измерения минимальна (0,5 - 1,0 %). $0,1 < A < 0,8$. С уменьшением толщины светопоглощающего слоя точность турбидиметрического титрования возрастает. Оптическую плотность раствора измеряли в кювете с $l = 2$ см.

Для получения частиц одного размера и предотвращения седиментации золь раствор перемешивали механической мешалкой со скоростью 30 об/мин. Постоянство условий получения золь обеспечивает максимальную воспроизводимость оптических свойств дисперсной фазы при фиксированной концентрации кислот.

Форма кривых турбидиметрического титрования зависит от светопоглощающей способности дисперсной системы, длины световой волны, растворимости образующегося осадка и природы растворителя. Постепенное добавление титранта к анализируемому раствору приводит к появлению осадка, усилению мутности, следовательно, увеличению оптической плотности раствора. После достижения точки стехиометричности дальнейшее прибавление осадителя не отражается на мутности раствора, она остается практически постоянной.

Глава 8 посвящена новым аналитическим решениям - определению микроколичеств ароматических кислот.

Экстракционно-потенциометрическое определение гидроксibenзойных кислот Разработан способ экстракционно-потенциометрического определения бензойной, салициловой, протокатеховой и галловой кислот, основанный на концентрировании (экстрагент - ацетон) в присутствии сульфата лития и

потенциометрическом титровании концентрата раствором КОН в безводном изопропиловом спирте. Экстракт количественно помещают в ячейку для потенциометрического титрования и титруют 10^{-2} - 10^{-4} моль/дм³ раствором КОН в безводном изопропиловом спирте с платиновым индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. По дифференциальной кривой (рис.9) находят объем раствора КОН, израсходованный на титрование каждого компонента смеси.

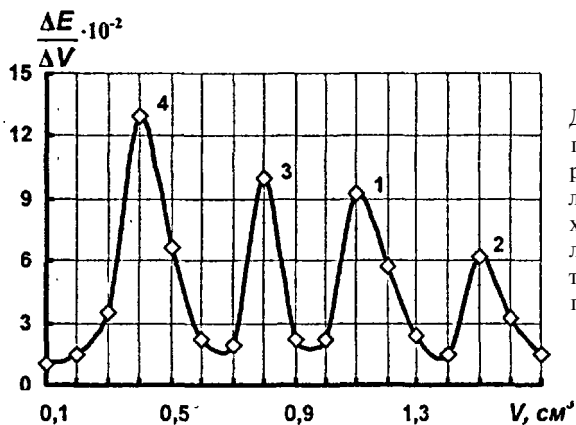


Рис.9.

Дифференциальная кривая потенциометрического титрования бензойной (1), салициловой (2), протокатеховой (3) и галловой (4) кислот в ацетоновом экстракте раствором КОН в изопропиловом спирте.

Минимально определяемые концентрации кислот (коэффициент концентрирования $K = 100$) - 1 мг/дм³ погрешность не превышает 7% (табл.19).

Таблица 19

Экстракционно-потенциометрическое определение бензойной и гидроксibenзойных кислот; $n = 5$, $P = 0,95$

Бензойная кислота	Салициловая кислота	Протокатеховая кислота	Галловая кислота
введено, мг/дм ³			
100,00	100,00	100,00	100,00
10,00	10,00	10,00	10,00
1,00	1,00	1,00	1,00
найдено, мг/дм ³			
97,50 ± 4,86	102,00 ± 3,45	101,01 ± 3,00	100,60 ± 2,80
10,85 ± 0,62	9,83 ± 0,54	9,98 ± 0,40	10,22 ± 0,48
1,06 ± 0,11	1,05 ± 0,10	0,99 ± 0,10	0,98 ± 0,08
$S_r \cdot 100$			
4,20	1,72	2,40	2,23
4,58	4,40	3,22	3,76
8,30	8,40	6,70	6,53

Определению мешают 2-нитро-, 2-амино-, 2-хлор- и 2-бромбензойные кислоты; не мешают 10-кратные избытки фенола, анилина и мононитрофенолов.

Экстракционно-кондуктометрическое определение аминокислот основано на применении двух механизмов реакций при анализе концентрата. Определение кислот происходит в 3 стадии: I) экстракционное концентрирование; II) алкалометрическое титрование - определение 3-аминобензойной кислоты и суммарного содержания 2- и 4-изомеров; III) осадительное титрование — определение 2-аминобензойной (антралиновой) кислоты и суммарного содержания 3- и 4-изомеров.

После расслаивания фаз экстракт отделяют, не захватывая водного слоя, разделяют на две равные части. Одну часть количественно переносят в ячейку для кондуктометрического титрования, добавляют диметилсульфоксид в соотношении 1 : 5 к объему органического слоя (при этом содержание ионов Li^+ и SO_4^{2-} в экстракте снижается до минимума, не мешающего определению кислот) и титруют 10^{-2} - 10^{-4} моль/дм³, раствором КОН в безводном изопропиловом спирте (платиновые электроды).

В водных растворах аминокислоты алкалометрическим методом титруются совместно. Добавление в экстракт диметилсульфоксида дифференцирует их кислотные свойства, при этом 2- и 4-изомеры титруются совместно, затем титруется 3-аминобензойная кислота (рис. 10).

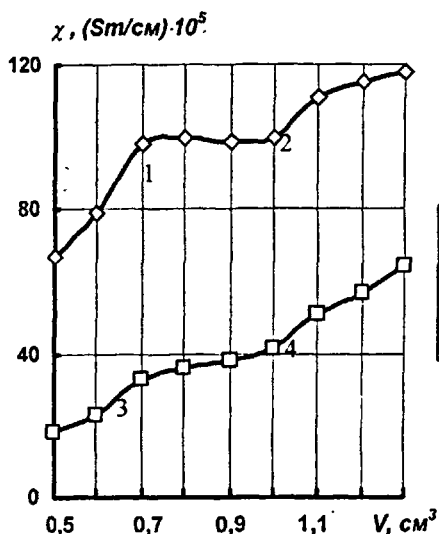


Рис.10.

Кривые кондуктометрического титрования смеси аминокислот в трет. бутиловом спирте:

I - титрант - раствор КОН в изопропиловом спирте: 1 - титрование 2- и 4-аминобензойных кислот; 2 - титрование 3-аминобензойной кислоты;

II - титрант - раствор CuCl_2 в изопропиловом спирте: 3 — титрование 3- и 4-аминобензойных кислот; 4 - титрование 2-аминобензойной кислоты

Кривая кондуктометрического титрования по кислотно-основному механизму хорошо воспроизводится, т.к. отсутствует эффект гомосопряжения в среде трет.бутилового спирта и диметилсульфоксида. Объем титранта, израсходованный на определения 2- и 4-аминобензойных кислот, находят по первому изгибу. При определении 3-аминобензойной кислоты вычисляют разность объемов, соответствующих первому и второму изгибам. Погрешность определения $\approx 5\%$.

Определение 2-аминобензойной кислоты в присутствии 3- и 4-изомеров основано на образовании осадка антранилата меди ярко-зеленого цвета. Вторую часть предварительно полученного экстракта разбавляют примерно в 5 раз трет.бутиловым спиртом (для устранения влияния ионов Li^+ и SO_4^{2-}), количественно помещают в ячейку для кондуктометрического титрования и титруют 10^{-4} моль/дм³ раствором CuCl_2 в изопропиловом спирте.

Титрант расходуется на образование растворимых в трет.бутиловом спирте соединений Cu^{2+} с 3- и 4-аминобензойными кислотами (первый изгиб на кривой кондуктометрического титрования по осадительному механизму), затем с накоплением ионов Cu^{2+} образуется осадок антранилата меди (второй изгиб).

Антраниловую кислоту можно определить осадительным титрованием в присутствии 3- и 4-аминобензойных кислот непосредственно в водном растворе, однако их раздельное определение при этом невозможно. Содержание 4-изомера находят опосредованно, обобщая результаты алкалометрического и осадительного титрований.

Изучено раздельное определение 2-, 3- и 4-аминобензойных кислот в одной пробе, при этом ошибка определения возрастает до 13-15 %. Условие раздельного определения кислот - титрование двух проб: первой кислотнo-основным методом, второй - осадительным. Минимально определяемые концентрации на уровне 1 мг/дм³ ($K = 100$), относительная погрешность 5-7 %, продолжительность анализа 40-50 мин (табл.20).

Таблица 20

Экстракционно-кондуктометрическое определение аминокснзойных кислот;

$$n = 4, P = 0,95$$

Введено, мг/дм ³			Найдено, мг/дм ³			S, 100 (сум.)
2-	3-	4-	2-	3-	4-	
10,00	10,00	10,00	9,90 ± 0,40	10,02 ± 0,35	10,20 ± 0,42	3,11
5,00	5,00	5,00	5,05 ± 0,26	4,88 ± 0,20	5,06 ± 0,32	4,16
1,00	1,00	1,00	1,07 ± 0,08	0,94 ± 0,09	0,97 ± 10,08	6,77

Определению не мешают 10-кратные избытки фенола, аминофенолов; мешают 2-гидробензойная и 2,4-дигидроксibenзойная кислоты.

Экстракционно-фотометрическое определение бромбензойных кислот.

Раздельное фотометрическое титрование 2- и 4-бромбензойных кислот в концентрате возможно с применением двух рН-индикаторов, интервалы перехода которых различны и зависят от рК титруемых кислот. Кислоты титруют в присутствии ализаринового желтого и ализаринового красного (окраска раствора после добавления обоих индикаторов - желтая).

После расслаивания фаз экстракт отделяют, количественно переносят в ячейку для фотометрического титрования, добавляют диметилсульфоксид, индикаторы и титруют 10^{-4} моль/дм³ раствором КОН в безводном изопропиловом спирте. Приводим кривые фотометрического титрования 2- и 4-бромбензойных кислот в бутанольном экстракте (рис. 11). 2-Бромбензойная кислота титруется только в присутствии ализаринового желтого. Для

определения 4-бромбензойной кислоты применимо большинство изученных нами индикаторов. Выбор ализаринового красного обоснован возможностью детектирования как 2-, так и 4-бромбензойных кислот при 540 нм; что минимизирует ошибку определения.

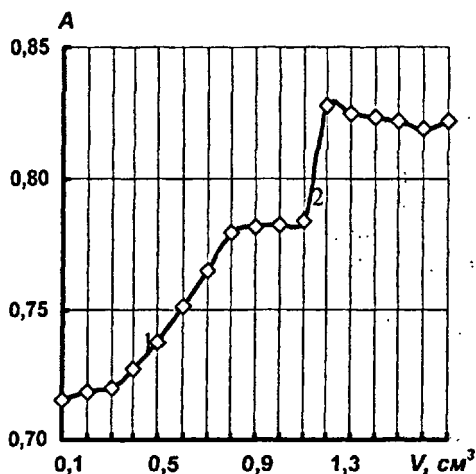


Рис. 11. Фотометрическое титрование 2-(1) и 4-(2) бромбензойных кислот с индикаторами - ализариновым желтым и ализариновым красным

На кривой титрования фиксируются два перехода окраски индикаторов. Первый характеризует титрование более сильной 2-бромбензойной кислоты ($pK = 3,43$), индикатор (ализариновый желтый) изменяет желтую окраску на кирпично-красную. Второй индикатор (ализариновый красный) при этом не меняет свою форму (интервал перехода этого индикатора характеризуется более высокими значениями pH). Лишь после добавления последующих порций титранта происходит переход окраски ализаринового красного в фиолетовую, что соответствует титрованию 4-бромбензойной кислоты ($pK = 4,78$).

Характер изменения pH при титровании кислот в бутанольном экстракте аналогичен титрованию в водных растворах» однако скачок на кривых титрования и интервал перехода индикаторов смещаются в сторону больших значений pH. Объем раствора КОН, затраченный на титрование 2-бромбензойной кислоты, находят линеаризацией кривой титрования. Объем титранта, пошедший на определение 4-бромбензойной кислоты, вычисляют по разности объемов раствора КОН, израсходованных на титрование двух кислот. Приводим данные о раздельном определении 2- и 4-бромбензойных кислот в бутанольном экстракте (табл.21).

Минимально определяемые концентрации кислот - на уровне 10 мг/дм^3 ($K = 10$); 10-кратный избыток одного компонента не влияет на результаты определения другого. Погрешность не превышает 9 %; определению мешают салициловая, β -резорциловая, нитробензойные кислоты; не мешают 10-кратные избытки фенола, анилина, нитрофенолов.

Определение бромбензойных кислот (мкг/дм³); $n = 5, P = 0,95$

2-Бромбензойная кислота			4-Бромбензойная кислота		
введено, мг/дм ³	найдено, мг/дм ³	$S_r \cdot 100$	введено, мг/дм ³	найдено, мг/дм ³	$S_r \cdot 100$
100,00	98,62 ± 3,35	2,75	50,00	48,63 ± 2,66	4,26
50,00	50,18 ± 2,64	4,22	100,00	96,50 ± 4,88	4,08
10,00	10,11 ± 0,68	5,44	10,00	10,17 ± 1,04	8,32

Раздельное определение таннина и катехинов в чае включает подготовку пробы, экстракционное концентрирование и кондуктометрическое определение. Таннин предварительно определяют методом осадительного кондуктометрического титрования (реакция с желатином), затем раствор фильтруют, проводят концентрирование (экстрагент - изобутиловый спирт) и определяют катехины непосредственно в экстракте (в пересчете на галловую кислоту) методом косвенной кондуктометрии (реакция комплексообразования с диоксановым раствором Fe^{3+}).

Для приготовления водного экстракта образец чая измельчают. Содержание таннина в экстракте чая находят линеаризацией кривой кондуктометрического титрования (рис. 12) и пересчитывают на процентное содержание по отношению к сухим веществам. Для этого предварительно находят влажность образца (высушивание до постоянной массы).

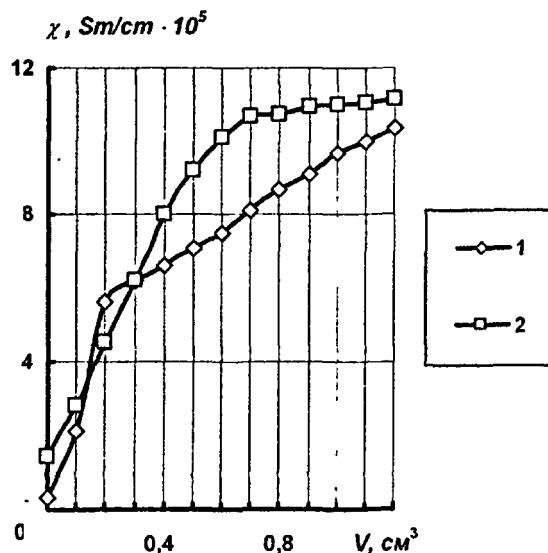


Рис. 12.

Кривые кондуктометрического титрования:

- 1 - чайного экстракта, титрант - раствор желатина (определение таннина);
- 2 - концентрата чайного экстракта, полученного экстракцией изобутиловым спиртом, титрант - раствор $FeCl_3$ в 1,2-диоксане (определение катехинов в пересчете на галловую кислоту).

Способ позволяет количественно определять катехины в чае на уровне 20-30 мг/кг сырья. Погрешность не превышает 10 %, предел обнаружения

катехинов в пересчете на галловую кислоту 1 мг/дм³ водного чайного экстракта, продолжительность анализа 40 - 60 мин (табл. 22).

Таблица 22

Определение танина и галловой кислоты в чае; $n = 4, P = 0,95$

Введено, мг	Найдено, мг	$S_r \cdot 100$
танин		
10,00	25,13 ± 1,33	4,16
5,00	21,05 ± 1,10	4,22
1,00	16,08 ± 0,92	4,50
катехин в пересчете на галловую кислоту		
5,00	9,88 ± 0,68	5,52
1,00	5,10 ± 0,65	5,53
0,50	4,75 ± 0,33	5,58

* * *

Разработанные способы определения микроколичеств ароматических кислот в неводных концентратах после экстракционного концентрирования характеризуются низкими пределами обнаружения, селективностью, экспрессностью, простотой аппаратного оформления. Предлагаемые аналитические решения применимы при серийных анализах технологических и очищенных сточных вод лакокрасочных, фармацевтических, гальванических и пищевых производств, при этом необходимо учитывать влияние мешающих факторов.

В Ы В О Д Ы

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

2. Разработаны теоретические аспекты исследования межфазных равновесий экстракции ароматических кислот в системах с гидрофильными растворителями. Установлены факторы, влияющие на экстракционные характеристики кислот: строение и свойства экстрагента, природа и растворимость высаливателя в воде и органическом растворителе, состав экстракционной системы, строение и свойства кислот. Методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента оптимизирован состав трехкомпонентной смеси экстрагентов. Предложены системы для практически полного (95 %-ного и более) извлечения кислот из водных растворов при однократной экстракции.

3. Искусственные нейронные сети и метод корреляций применены для прогнозирования коэффициентов распределения ароматических кислот в системах с индивидуальными гидрофильными растворителями. Предложена

универсальная нейронная сеть, получена количественная информация о коэффициентах распределения кислот при экстракции из водно-солевых растворов гидрофильными растворителями.

4. Предложен способ обработки кривых титрования ароматических кислот методами и средствами хеометрики в системах, когда невозможно установить точку стехиометричности на кривой титрования с минимальной ошибкой. Математическая интерпретация позволяет преобразовать экспериментальную кривую в линейную регрессионную характеристику (линеаризация), соответствующие коэффициенты повышают надежность установления точки стехиометричности с незначительной погрешностью, расширяют круг реакций, применимых в титриметрическом анализе неводных концентратов.

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

6. Теоретически обоснован и разработан комплекс экстракционно-титриметрических способов определения ароматических кислот, включающий предварительное концентрирование гидрофильными растворителями и инструментальное определение непосредственно в неводном концентрате. Предложены новые потенциометрические, кондуктометрические, фотометрические и турбидиметрические способы определения ароматических кислот, характеризующиеся селективностью, низкими пределами обнаружения, воспроизводимостью и правильностью результатов. Новизна предлагаемых аналитических решений подтверждена патентами РФ. Способы апробированы на модельных смесях и реальных объектах, внедрены в аналитическую практику заводских лабораторий.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах.

Монографии

1. Нифталиев С.И., Коренман Я.И. Экстракция хлорфенолов активными кислородсодержащими растворителями / ВИНТИ №3040- В97, 127 с.
2. Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети - вчера, сегодня, завтра/ Воронеж, гос. технол. акад.- 2002. 291 с.

Изобретения

1. Пат. 2021593 Россия, МПК 5 G 01 N 31/16. Способ определения фснола и 2,4,6-трихлорфенола в водных средах / Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Кучмско Т.Д., Нифталиев С.И. - № 4890698/04; Заявл. 17.02.90; Опубл. 15.10.94, Бюл. №19, 1994.- С. 158.

2. Пат. 2037148 Россия, МПК 6 G 01 N 21/78. Способ определения 2,4-дихлорфенола в водных растворах / Коренман Я.И., Нифталиев С.И. - № 93000506/04; Заявл. 06.01.93; Опубл. 10.06.95, Бюл. №16,1995.- С. 188.

3. Пат. 2037149 Россия, МПК 6 G 01 N 21/78. Способ определения 2,4,5-трихлорфенола в водных растворах в присутствии фенола / Коренман Я.И., Нифталиев С.И. - № 93000507/04; Заявл. 06.01.93; Опубл. 10.06.95, Бюл. №16, 1995.- С. 188.

4. Пат. 2127878 Россия, МПК 6 G 01 N 31/16. Способ отдельного определения таннина и катехинов (в пересчете на галловую кислоту) в чае / Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев С.И. - № 97116058/04; Заявл. 30.09.97; Опубл. 20.03.99, Бюл. № 8 (ч. И), 1999.-С. 434.

5. Пат. 2205176 Россия, МПК 7 G 01 N 27/48. Способ отдельного определения 2-бромбензойной и 2-бром-6-гидроксibenзойной (5-бромсалициловой) кислот в воде / Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Константинова Н.А. - № 2002102330/04; Заявл. 25.01.02; Опубл. 27.11.03, Бюл. №15 (ч. II), 2003.- С.394

6. Пат. 2210767 Россия, МПК 7 G 01 N 31/15. Способ отдельного определения 4-хлорбензойной и 2,4-дихлорбензойной кислот в воде / Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Константинова Н.А. - № 2002118376/04; Заявл. 08.07.02; опубл. 20.08.03. Бюл. №23 (ч. III), 2003.- С628-629.

7. Пат. 2212655 Россия, МПК 7 G 01 N 20/00, 27/00. Способ отдельного определения моноаминобензойных кислот в воде / Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Константинова Н.А., - №20021111308/28; Заявл. 25.04.02; опубл. 20.09.03. Бюл. №26 (ч. III), 2003.- С628-629.

8. Приоритет по заявке 2002126058. Способ определения 2,4-дихлорбензойной кислоты в водных растворах / Коренман Я.И., Константинова Н.А., Нифталиев С.И. - Заявл. 2002.

Статьи

1. Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Торгов В.Г., Дроздова М.К. Экстракционное извлечение моно- и дихлорфенолов фосфор-, азот- и серосодержащими органическими оксидами из водных сред // Журнал прикладной химии. - 1993.-Т.66,№ 1.-С. 168-171.
2. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Извлечение 2,4-дихлорфенола из водных растворов // Журнал прикладной химии.- 1993.- Т.66,№ 1.- С. 172-175.
3. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Извлечение хлорфенолов кетонами из водных растворов // Журнал прикладной химии.-1993.- Т.66, № 2.- С. 372-375.
4. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Экстракционное извлечение 2,4,6-трихлорфенола из водных сред гексановыми растворами некоторых диалкилсульфоксидов // Журнал прикладной химии.-1993.-Т.66, № 6.- С. 1394-1397.
5. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Экстракция хлорфенолов гидрофильными растворителями // Журнал прикладной химии.-1993.- Т.66, № 8.- С. 1763-1766.
6. Коренман Я.И., Нифталиев С.И., Горохов А.А. Извлечение трихлорфенолов из водных сред растворами органических оксидов // Журнал прикладной химии.- 1993.- Т.66, № 10.- С. 2296-2299.
7. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Выделение хлорфенолов из водных сред нейтральными эфирами фосфорной кислоты // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15, № 2.- С. 120-124.
8. Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Экстракционно - спектрофотометрическое определение 2,4,5-трихлорфенола в фенолсодержащих водах // Нефтяная и газовая промышленность. Серия «Защита от коррозии и охрана окружающей среды». М., 1993.- Вып. 4.- С. 16-18.

9. Коренман Я.И., Нифталиев СИ., Суханов П.Т., Калинин С.П., Сельманшук Н.Н., Страшила Н.Ю. Экстракционное концентрирование и фотометрическое определение хлорфенолов и нафтолов в водных средах // Журнал аналитической химии.- 1994.- Т.49, № 11.- С.1189-1192.
10. Коренман Я.И., Нифталиев СИ. Комплекс способов определения хлорфенолов после концентрирования //Журнал прикладной химии.- 1994.- Т.67,№ 9.- С. 1505-1508.
11. Коренман Я.И., Нифталиев СИ., Суханов П.Т., Щербина А.Э. Применение корреляционных уравнений для описания экстракционных равновесий в системах ароматические гидроксисоединения - вода // Весці АН РБ. Серія хімічных навук.- 1994, № 4.- С 65-69.
12. Korenman Ya.I., Niftaliev S.I. Application of correlation method for studying of organic compound extraction regularities // Organic Reactivity (Estonia).-1995.- V. 29, № 1.- P. 61 -63.
13. Korenman Ya.I., Niftaliev S.I., Bastic M., Milovanovic L., Ranic M. The extraction of chlorophenols - regularities and application in analysis // Chemical Industry (Yugoslavia).- 1995.- V. 49, № 6.- P. 273-277.
14. Коренман Я.И., Нифталиев СИ. Экстракционное концентрирование и раздельное определение хлорфенолов в водах // Заводская лаборатория -1995.- Т. 61, № 2.- С 1-4.
15. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ., Копач С, Калембкевич Я. Раздельное определение аминобензойных кислот методом кондуктометрического титрования неводного концентрата// Экология и безопасность жизнедеятельности.- 1997.- Вып.3.- С. 111-116.
16. Коренман Я.И., Нифталиев СИ., Шеголева Н.А., Солодовникова Н.С Раздельное экстракционно-фотометрическое определение моно- и трихлорфенолов в водных средах: Учебное пособие «Определение органических веществ в объектах окружающей среды».- М.: НИИТЭХИМ, 1997.-С 1-2.
17. Korenman Ya.I., Novikova N.A., Niftaliev S.I. Extraction-titrimetric determination of hydroxybenzoate acids in foodstuff// Ecological Congress (USA).-1998.- V. 2, № 2.- P. 31-34.
18. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ., Ермолаева Т.А. Экстракционное концентрирование и кондуктометрическое определение аминобензойных кислот // Журнал аналитической химии.-1998.- Т. 53, № 10.- С. 1038-1041.
19. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ. Титриметрическое определение ароматических кислот в неводных концентратах // Журнал аналитической химии.- 1998.- Т.53,№ 12.-С 1299-1305.
20. Коренман Я.И., Новикова И.А., Нифталиев СИ. Экстракционное извлечение мультисамещенных бензойных кислот из водных растворов гидрофильными растворителями // Журнал прикладной химии.- 1998.- Т. 71, № 6.- С. 933-936.
21. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ. Экстракция замещенных бензойных кислот из водных растворов n-бутиловым спиртом // Журнал физической химии.- 1998.- Т.72,№5.-С856-860.
22. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ., Бугаев Ю.В. Построение статистической модели экстракции ароматических кислот // Информационные технологии и системы.- 1998.- Вып. 2.- С 132-134.
23. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ. Экстракционное извлечение и фотометрическое титрование галогенбензойных кислот в экстрактах // Известия вузов. Химия и химическая технология.-1999.- Т. 42, № 5.- С. 32-36.
24. Коренман Я.И., Новикова Н.А., Нифталиев СИ., Каланчина СВ. Комплексообразовательное титрование гидроксibenзойных кислот в неводных экстрактах // Экология и безопасность жизнедеятельности.- 1999.- Вып. 4.- С. 99-101.
25. Korenman Ya.I., Novikova N.A., Niftaliev S.I. Extraction-titrimetric determination of aromatic acids in food products // Ecological Congress (USA).- 2000.- V.3, № 2.- P. 33-35.

26. Коренман Я.И., Нифталиев СИ, Раякович Л., Петрович С. Экстракционное концентрирование бензойных кислот гидрофильными растворителями // Экстракция органических соединений: Междунар. сб. - Воронеж, 2000.- Вып. 2.- С. 39-47.
27. Korenman Ya.I., Konstantinova N.A., Niftaliev S.I. Extraction of benzoic acid derivatives from aqueous solutions with hydrophilic solvents // Ecological Congress (USA).- 2002.- V.5, №2.-P. 15-18.
28. Коренман Я.И., Константинова Н.А., Нифталиев СИ. Оптимизация состава бинарного экстрагента для извлечения аминокислот из водных сред // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2003. - Т.46, № 2. - С.8 - 11.
29. Коренман Я.И., Константинова Н.А., Нифталиев СИ. Турбидиметрическое титрование галоген- и аминокислот в этилацетатных экстрактах // Журнал прикладной химии. - 2003. - Т.76, № 3. - С. 515 - 517.
30. Коренман Я.И., Константинова Н.А., Нифталиев СИ. Распределение галогенбензойных кислот в системе водно - солевой раствор - гидрофильный растворитель // Журнал физической химии. - 2003. - Т.77, № 7. - С. 1276 - 1280.
31. Нифталиев СИ., Коренман Я.И., Константинова Н.А., **Сысоев В.В.** Селективное определение хлорбензойных кислот с применением экстракции гидрофильными растворителями // Журнал аналитической химии. - 2004. - Т. 59, № 4. - С. 360 - 363.
32. Нифталиев СИ., Коренман Я.И., Константинова Н.А., Сербулов Ю.С. Определение аминокислот с применением экстракции гидрофильным растворителем и неводного титрования концентрата // Журнал аналитической химии. - 2004. - Т. 59, № 4. - С 364 - 368.

Материалы докладов

Опубликованы рефераты 80 докладов, сделанных на съездах, конференциях и симпозиумах в России, странах ближнего и дальнего зарубежья (1991-2004), перечисленных на стр. 5-6.

Соискатель признателен сотрудникам кафедры аналитической химии Воронежской государственной технологической академии; профессорам **Сысоеву В.В.** и Сербулову Ю.С. за помощь и консультации при работе над диссертацией.

Лицензия ЛР № 020527 от 31.10.97.

Подписано в печать 25.03.04. Формат 60x 90 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Тайме. Ризография.

Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ № **113**

Воронежская государственная технологическая академия (ВГТА).

Участок оперативной полиграфии.

Адрес академии и участка оперативной полиграфии:

394017 Воронеж, пр. Революции, 19