

**ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПАРОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2008 г. **В. Н. Бехтерев\***, канд. хим. наук; **А. Н. Бехтерев\*\***, канд. физ.-мат. наук;  
**В. М. Золотарев\*\***, докт. физ.-мат. наук

\* Научно-исследовательский центр курортологии и реабилитации Министерства здравоохранения и социального развития РФ, г. Сочи

\*\* Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: alexbehterev@yandex.ru

Методом ИК фурье-спектроскопии исследована физическая природа молекулярного механизма парофазной экстракции низкомолекулярных органических кислот  $C_2-C_6$  из водных растворов. Установлен факт смещения характеристических полос поглощения в колебательном спектре экстрагируемого компонента в паровой фазе, на основе которого сделан вывод о существовании межмолекулярных взаимодействий между молекулами данного компонента и экстрагента в паровой фазе. Проведен расчет кинетических параметров парофазной экстракции органических веществ структурной формы  $C_2-C_6$ .

Коды OCIS: 300.0300.

*Поступила в редакцию 26.04.2007.*

Хорошо известно, что экстракция основана на избирательном стимулированном переносе конкретного вещества или нескольких компонентов из одной фазы в другую, имеющих общую границу раздела. Важнейшим прикладным аспектом данной проблемы является применение экстракции для предварительного разделения многокомпонентных систем на фракции и последующего структурного спектроскопического анализа. Парофазная экстракция (ПФЭ), как показал предварительный эксперимент [1], более эффективна, чем газовая и жидкостная экстракции [2, 3], для выделения гидрофильных органических веществ из водных растворов. Для традиционных вариантов экстракции общим моментом является приведение в контакт несмешивающихся систем: исследуемого водного раствора органической жидкости и экстрагента – не растворимой в воде органической жидкости, газа, сорбента. При парофазной экстракции перераспределение целевого компонента происходит в ходе формирования границы раздела пар экстрагента–жидкая фаза.

Актуальной проблемой с научной и практической точек зрения являлось изучение молекулярного механизма экстракционного процесса при формировании границы раздела фаз непосредственно в исследуемой пробе [4, 5]. Предполагалось, что в процессе ПФЭ происходит образование пара добавленной органической жидкости, экстрагента, в объеме и над поверхностью анализируемого водного раствора с последующим взаимодействием молекул экстрагента и молекул экстрагируемого вещества.

В работе решалась задача спектрофотометрического обоснования проявления специфических вза-

имодействий экстрагируемого вещества и экстрагента в процессе ПФЭ.

**Методика эксперимента и анализ результатов**

Установлено, что если в водный раствор, содержащий растворенные органические вещества, добавить смешивающийся с водой органический растворитель с температурой кипения ниже 100 °С и произвести его отгонку, то в конденсате обнаруживаются анализируемые органические вещества [1, 4]. Аналогичный результат получается, если через предварительно нагретый до температуры кипения экстрагента исследуемый водный раствор органических веществ пропускать его пар. Такого же эффекта можно достигнуть, если в объем пробы, нагретой до температуры на 10–15 °С выше точки кипения экстрагента, подавать его в жидком виде [4, 5]. Эффективность извлечения органических веществ с помощью спиртов в качестве экстрагента при этом растет с увеличением молекулярной массы вещества в рассматриваемом гомологическом ряду (табл. 1), т. е. с увеличением температуры кипения, что противоречит теории дистилляции [6].

Следовательно, при ПФЭ летучесть не является единственной причиной в процессе переноса веществ из водной среды в конденсат, который получается в результате отгонки растворителя. Подтверждением специфического взаимодействия паров добавленного в пробу растворителя с экстрагируемым компонентом в процессе ПФЭ может служить результат эксперимента, когда водный раствор орга-

**Таблица 1.** Степень однократной парофазной экстракции одноосновных карбоновых кислот из воды (10 мл этанола, pH 3,5)

Кислота	Степень извлечения, %
Уксусная	2,5 ± 0,29
Пропионовая	7,8 ± 0,84
Масляная	15 ± 1,7
Валериановая	21 ± 2,2
Капроновая	30 ± 3,5

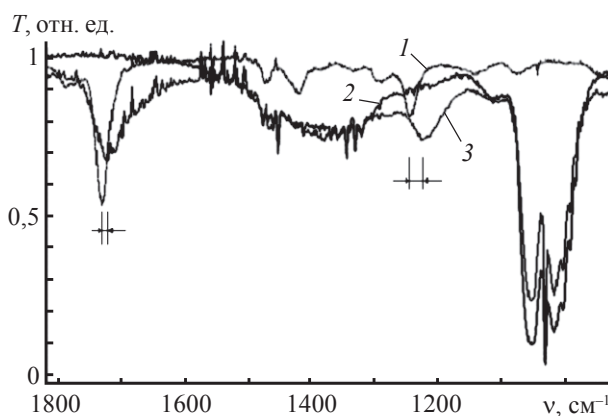
**Примечание.** Объем собираемого конденсата 15 ± 0,3 мл, объем раствора кислот в воде 300 ± 4 мл, исходные концентрации кислот в воде составляли 65 ± 5 мкг/мл.

нических кислот  $C_2$ – $C_6$  без добавки и с добавкой спирта помещали в герметичный сосуд и нагревали в кипящей водяной бане. После чего методом газожидкостной хроматографии анализировали состав парогазовой среды над раствором (табл. 2). Из полученных результатов следует, что при ПФЭ этанолом низкомолекулярных органических веществ при всех прочих равных условиях наблюдается ощутимое возрастание их равновесных концентраций в парогазовой фазе по сравнению с процедурой газовой экстракции [2].

Известно, что в основе механизма жидкостной экстракции органических веществ из водных растворов лежит процесс замещения молекулами экстрагента молекул воды в гидратной оболочке извлекаемого вещества [3]. Данный процесс сопровождается образованием новых молекул – ассоциатов экстрагируемого вещества и растворителя [7–9]. Для исследования молекулярного механизма ПФЭ в настоящей работе был изучен состав парогазовой фазы над исследуемым веществом методом инфракрасной фурье-спектроскопии [8, 9]. На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания насыщенных паров пропионовой кислоты и метанола, а также их смеси при температуре 20 °С, зарегистриро-

ванные с разрешением 0,5 см<sup>-1</sup> на фурье-спектрометре “Икар”, в газовой кювете с оптической длиной 19,3 см и окнами из KBr.

Из рис. 1 следует, что ИК спектр образца, представляющего собой смесь насыщенных паров метанола и пропионовой кислоты, выделенных при ПФЭ, не может быть получен аддитивным сложением соответствующих спектров индивидуальных веществ. Эксперимент показал также, что смешивание насыщенных паров метанола и пропионовой кислоты (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) приводит также к смещению максимумов поглощения C=O-связи при 1730 см<sup>-1</sup> и CO–OH-связи при 1245 см<sup>-1</sup> кислоты в длинноволновую область спектра соответственно на 5 и 20 см<sup>-1</sup> (показано на рис. 1 выделенными интервалами). Кроме этого, наблюдается заметное их уширение по сравнению с полушириной данных полос поглощения в спектрах названных веществ

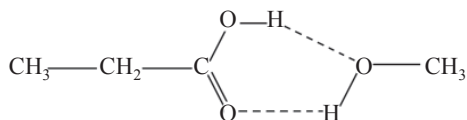


**Рис. 1.** Инфракрасные спектры пропускания. 1 – насыщенный пар пропионовой кислоты, 2 – насыщенный пар метанола, 3 – смесь насыщенных паров пропионовой кислоты и метанола.

**Таблица 2.** Результаты сравнительного изучения газовой экстракции воздухом и парофазной экстракции этанолом карбоновых кислот из воды при 100 °С, pH 3,5

Опыт	Содержание органической кислоты в парогазовой фазе, мкг/мл				
	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
Газовая экстракция	0,05 ± 0,012	0,089 ± 0,0082	0,13 ± 0,011	0,19 ± 0,022	0,23 ± 0,024
Парофазная экстракция, т. е. при добавлении в пробу 3% этанола	0,084 ± 0,0044	0,19 ± 0,021	0,27 ± 0,036	0,40 ± 0,031	0,53 ± 0,047

**Примечание.** Исходное индивидуальное содержание уксусной ( $C_2$ ), пропионовой ( $C_3$ ), масляной ( $C_4$ ), валериановой ( $C_5$ ) и капроновой ( $C_6$ ) кислоты в 5 мл водного раствора, помещенного в герметичный пенициллиновый флакон на кипящую водяную баню, в обоих опытах составляло 297 ± 3 мкг/мл.



**Рис. 2.** Структурная схема ассоциации молекул целевого вещества с молекулами экстрагента при ПФЭ.

до смешивания. Отмеченные особенности дают основание предположить, что в паровой фазе имеет место специфическое взаимодействие, связанное с ассоциацией молекул целевого экстрагируемого вещества и молекул экстрагента, обусловленное образованием водородной связи между карбонильной группой кислоты и группой ОН спирта (рис. 2) [9]. Возникновение в названном процессе более крупного разветвленного ассоциата приводит к ослаблению карбонильных и карбоксильных связей и увеличению ангармоничности колебаний, что, в свою очередь, инициирует смещение отмеченных полос поглощения в длинноволновую область спектра с дополнительным их уширением [10].

Косвенным подтверждением ассоциации молекул могут служить литературные данные о существовании димеров молекул в газовой фазе низкомолекулярных органических кислот за счет образования водородной связи, что также сопровождалось аналогичными изменениями в колебательном спектре кислот [7, 9].

Отмеченные особенности в ИК фурье-спектре карбоновой кислоты в процессе ее выделения из водных растворов методом ПФЭ позволяют прийти к выводу, что при экстракции определяющую роль в перераспределении целевых компонентов между паром органической жидкости и водной фазой играют межмолекулярные взаимодействия между молекулами экстрагента и аналита. Таким образом, можно считать, что в основе механизма ПФЭ лежит межмолекулярное взаимодействие молекул

экстрагируемого вещества и экстрагента. Сказанное подтверждает справедливость представленной в [1, 4] кинетической модели процесса ПФЭ и полученной на ее основе возможности вычисления констант распределения

$$*K_{eq} = V_L / (m_o / m_D - 1) V_D, \quad (1)$$

где  $V_L$  – объем жидкой фазы (водной),  $V_D$  – объем конденсата,  $m_o$  – начальная масса целевого вещества в пробе (воде),  $m_D$  – масса целевого экстрагируемого вещества в ПФЭ-конденсате.

Данная константа ( $*K_{eq}$ ), как показал эксперимент, не зависит ни от концентрации извлекаемых компонентов, ни от взятых для ПФЭ объемов пробы воды и экстрагента, что дополнительно подтверждает справедливость выдвинутых представлений о молекулярном механизме рассматриваемого физико-химического процесса ПФЭ.

В табл. 3 приведены значения  $*K_{eq}$  для ПФЭ низкомолекулярных органических кислот структурного состава  $C_2$ – $C_6$  метанолом и этанолом из водных растворов в сравнении с некоторыми константами распределения при их жидкостной и газовой экстракции. Как следует из представленных в табл. 3 данных, определяемая в эксперименте кинетическая константа ПФЭ по величине превышает константу газовой экстракции примерно в 550–2000 раз. Поскольку константа используется в (1) для расчета содержания исходного вещества в пробе, то очевиден выигрыш в повышении чувствительности экстракционного анализа в водных растворах методом ПФЭ.

### Основные выводы

Таким образом, результаты ИК фурье-спектроскопического исследования механизма ПФЭ гидрофильных органических соединений из водных растворов спиртами свидетельствуют, что в паровой

**Таблица 3.** Сравнительные характеристики выделения органических веществ из воды методами газовой, парофазной и жидкостной экстракции

Аналит	Коэффициент распределения $K_{eq} = c_{org} / c_{water}$				
	ГЭ при 90 °С [4]*	ПФЭ $*K_{eq} = K_{eq}(\rho_D / \rho_V)$			ЖЭ [6]
	азот	метанол	этанол	н-пентанол	диэтиловый эфир
Уксусная	0,00059	0,36 ± 0,053	0,34 ± 0,033	—	0,5
Пропионовая	0,00089	1,3 ± 0,25	1,1 ± 0,11	2,98	1,86
Масляная	0,00105	2,4 ± 0,54	1,9 ± 0,18	—	6,31
Валерьяновая	0,00152	3 ± 1,0	3,1 ± 0,53	34,7	10,0
Капроновая	—	5 ± 1,5	4,6 ± 0,69	123,0	93,3

\* Полученные в [3] величины коэффициентов распределения в системе азот–вода авторами настоящей работы представлены в виде  $K_{eq} = c_{org} / c_{water}$ . ГЭ и ЖЭ – газовая и жидкостная экстракция.

фазе в процессе экстракции имеет место межмолекулярное взаимодействие между органическим веществом и спиртом. Это определяет селективность ПФЭ анализа из водного раствора и открывает широкие перспективы ее применения в качестве инструмента предварительного фракционирования растворенных в воде органических веществ перед этапом их спектрофотометрического анализа путем варьирования экстрагента.

Авторы выражают большую признательность Г.Б. Сергееву, профессору МГУ им. М.В. Ломоносова, за оказанную техническую помощь в проведении ИК фурье-спектрофотометрических исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 06-08-00340а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bekhterev V.N., Kabina E.A., Georgiadi-Avdienko K.A.* Vapour-phase extraction in the analysis of multicomponent aqueous solutions of organic compounds // Intern. Congr. on Analytical Sciences ICAS-2006 (25–30 June 2006). Moscow, Russia. Book of Abstracts. 2006. V. 2. P. 588.
2. *Витенберг А.Г.* Равновесная модель в описании процессов газовой экстракции // Журн. аналитической химии. 2003. Т. 58. № 1. С. 7–21.
3. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977. 200 с.
4. *Бехтерев В.Н., Золотарев В.М.* Разработка метода парофазной экстракции для ИК спектрофотометрического анализа многокомпонентных водных растворов органических веществ // Научно-техн. вестник СПбГУ ИТМО. 2006. В. 31. С. 215–221.
5. *Бехтерев В.Н., Кабина Е.А.* Способ извлечения органических веществ из водной среды // Заявка на изобретение № 200510586 от 03.03.2005 Россия.
6. *Сийрде Э.К., Теаро Э.Н., Миккал В.Я.* Дистилляция. М.: Химия, 1971. 216 с.
7. *Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г.* Полуэмпирический метод описания динамических и электрооптических свойств водородных связей в молекулярных комплексах // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 6. С. 7–11.
8. *Смит А.* Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982. 172 с.
9. *Бахшиев Н.Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 265 с.
10. *Бахшиев Н.Г., Готинян М.В., Кирилова А.Ю.* Влияние растворителя на силы осциллятора интенсивных вибронных полос поглощения многоатомных органических молекул // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 10. С. 9–13.