

EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS

Ya. I. KORENMAN

The article contains historical essay and the basics of liquid extraction in connection with development of the new direction in organic analysis. Extraction methods are applied for concentration and separation of components with the aim of subsequent determination of micro amounts of compounds including industrial toxicants.

Статья содержит краткий исторический очерк и общие понятия жидкостной экстракции в связи с развитием нового направления в органическом анализе. Экстракционные методы применяются для концентрирования и разделения компонентов с целью последующего определения микроколичеств веществ, в том числе промышленных токсикантов.

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Я. И. КОРЕНМАН

Воронежская государственная технологическая академия

ВВЕДЕНИЕ

Преподавание химии в средней школе всегда отличалось глубиной и четкой методической проработкой при изучении неорганической и органической химии. Вместе с тем такие принципиально важные разделы химической науки, как физическая и аналитическая химия, практически полностью оставались вне учебной программы. И только учителя-новаторы знакомили школьников с современным состоянием теории растворов, проблемами концентрирования, разделения, идентификации. При этом внимание традиционно уделялось неорганическим объектам, и у школьников складывалось впечатление о неорганическом анализе как единственно возможном.

Понятие “органический анализ” вряд ли знакомо школьникам, впрочем как и взаимосвязь этого раздела аналитической химии с решением острых экологических проблем, например с определением вредодействующих органических веществ в природных объектах (воздух, вода, почва), биологических средах, продуктах питания. При этом принципиальное значение приобретает определение токсичных соединений на уровне предельно допустимых и более низких концентраций (порядка 10^{-3} – 10^{-5} мг/дм³ и ниже). Определение микроколичеств веществ в анализируемом объекте составляет предмет микроанализа. Органический микроанализ настолько актуальный и вместе с тем интересный раздел современной аналитической химии, что целесообразно, на наш взгляд, ввести соответствующий факультатив для учащихся 10–11-х классов. Такой факультатив, безусловно, заинтересует школьников, которые предполагают продолжить образование в области естественных наук (химия, биология, медицина, экология), биологической и пищевой технологии.

ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Понятие “органический микроанализ” настолько широко, что требуется определенная методическая разработка факультатива. Предлагаемая статья должна помочь учителю химии сориентироваться в потоке информации и способствовать выбору оптимального, то есть наиболее интересного и полезного для обучающихся, варианта программы.

Новые задачи, связанные с анализом природных и пищевых объектов, обусловили появление и

развитие новых направлений и методов в аналитической химии. Каждый новый метод имеет свою область применения и преимущества, но ни один из них не лишен недостатков и известных ограничений. Тем не менее некоторые методы приближаются к универсальным.

Из многих направлений органического микроанализа, обилия объектов и методов мы предлагаем разделы, связанные с жидкостной экстракцией органических соединений, и методы, включающие стадию экстракции. Понятие “экстракция” относится к физической химии и означает процесс распределения вещества между несмешивающимися фазами. Чаще всего система состоит из двух жидких фаз, одна из которых водная, другая органическая. Имеется в виду, что взаимная растворимость фаз отсутствует либо достаточно мала и легко предотвращается, например путем введения в систему неорганических солей (эффект высаливания).

Экстракция — одна из глав общей теории растворов. Способность вещества распределяться между двумя несмешивающимися фазами определяется его растворимостью в каждой фазе. Ввиду широкого распространения жидкостного варианта экстракции слово “жидкостная” обычно опускают и процесс называют просто экстракцией. В данной статье не рассматриваются газовая и твердофазная экстракции, имеющие значительно меньшее аналитическое применение по сравнению с жидкостным вариантом. Историю экстракции, вероятно, следует начать с 1842 года, когда Эжен Мелькьер Пелиго наблюдал переход уранилацетата из воды в диэтиловый эфир. Закон распределения сформулировал Вальтер Нернст:

$$A_b \rightleftharpoons A_o \quad (1)$$

Вещество А при контактировании водной (в) и органической (о) фаз распределяется в соответствии с его растворимостью в этих фазах. При отсутствии димеризации вещества А в воде и органическом растворителе равновесие (1) количественно описывается термодинамической константой распределения

$$K_p = \frac{[A]_o}{[A]_b} = \frac{S_o}{S_b}, \quad (2)$$

где $[A]_o$ и $[A]_b$ — равновесные концентрации вещества А в соответствующих фазах; S_o и S_b — растворимость распределяемого вещества в органическом растворителе (экстрагенте) и воде.

Данные о растворимости многих органических соединений в воде приведены в известных справочниках. Что касается растворимости в органических растворителях, то соответствующих сведений значительно меньше. Нередко они сводятся к незначительным указаниям (р. — растворим; м.р. — ма-

лорастворим и т.д.), не позволяющим априори оценить величину K_p .

Следует иметь в виду, что при распределении вещества между двумя жидкими фазами, содержащими дополнительные компоненты, а также в меняющихся условиях экстракции (например, при варьировании рН водного раствора, температуры, ионной силы раствора) основной характеристикой, описывающей равновесие (1), является коэффициент распределения D . В отличие от K_p это не постоянная величина, она зависит от перечисленных выше условий экстракции и представляет собой отношение общей концентрации вещества в органической фазе (экстракте) к его общей концентрации в водной фазе в условиях установившегося равновесия. Отношение количества вещества в экстракте к его общему содержанию в системе при данных условиях называется степенью экстракции (фактор F).

“НЕОРГАНИЧЕСКИЙ” ПЕРИОД РАЗВИТИЯ ЭКСТРАКЦИИ

Экстракция как метод извлечения, концентрирования, разделения и идентификации давно интересовала специалистов. Расцвет экстракционных методов приходится на середину XX века. Именно в то время проявился особый интерес к выделению элементов, применяемых в атомной промышленности. Чем привлекла экстракция специалистов? Рентабельностью извлечения ценных компонентов и устранения вредных примесей, возможностью разделения родственных компонентов с близкими физико-химическими свойствами, низкими рабочими температурами процессов, возможностью сочетания экстракции с ректификацией, относительной простотой аппаратного оформления, возможностью автоматизации процессов. Другое направление в практическом применении экстракции связано с выделением редкоземельных элементов и развитием лазерной техники, созданием новых оптических устройств, изготовлением мощных магнитов постоянного тока и сверхпроводящих материалов.

Исторически сложилось так, что объектами экстракции в течение длительного времени были только неорганические соединения. “Неорганический” период развития экстракции и экстракционных методов оказался чрезвычайно плодотворным. Именно в то время опубликованы ставшие классическими монографии Д. Моррисона, Г. Фрейзера, Р. Трейбала, отечественных ученых Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Г.А. Ягодина, Б.И. Браунштейна, А.С. Железняк, А.М. Розена, М.И. Кабачника и др. Эти работы доступны широкому кругу специалистов и представляют несомненный интерес для учителей, желающих расширить знания в области экстракции и экстракционных методов.

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ – ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В начале 60-х годов были опубликованы работы в области экстракции, в которых распределяемыми веществами являются органические соединения. В те годы экстракцию применяли в основном для извлечения из растворов биологически активных веществ, например: гормонов гипофиза, ферментов, витаминов, а также антибиотиков из препаратов различного генезиса. Родоначальники этого направления – американские биохимики С. Hansch, А. Leo и их сотрудники опубликовали многочисленные работы в основных журналах медицинского профиля. В монографии [1] обобщены известные к середине 70-х годов исследования по экстракции биологически активных веществ, а также органических соединений разных классов.

Несомненная заслуга С. Hansch и его сотрудников состоит в широком применении метода корреляций для установления взаимосвязей между коэффициентами распределения родственных органических соединений. При этом наши американские коллеги ограничились одной системой (октиловый спирт – вода), но и на этом единичном примере убедительно проиллюстрировали связь между коэффициентами распределения и строением органических веществ (характер, положение и число функциональных групп). В работах С. Hansch приведены многочисленные корреляционные уравнения, их общий вид:

$$\lg D_x = \sigma \lg D_o + \pi, \quad (3)$$

где D_x и D_o – коэффициенты распределения замещенного и эталонного (не содержащего заместителя) соединений между октиловым спиртом и водой; σ и π – константы, количественно описывающие влияние физико-химических свойств экстрагента и распределяемого соединения на коэффициент D .

Графическая форма уравнения (3) представляет собой прямую с угловым коэффициентом σ , отсекающую на оси ординат отрезок π . Для каждой реакционной серии, то есть при сопоставлении коэффициентов распределения родственных соединений в фиксированной экстракционной системе, параметр σ постоянен и при отсутствии димеризации обоих соединений в контактируемых фазах равен 1. Величина π (параметр С. Hansch) характеризует влияние той или иной функциональной группы на относительную стабильность образующихся при экстракции гидратов и сольватов.

Многие закономерности межфазного распределения органических соединений разных классов и аналитические возможности экстракции обобщены в работах И.М. Коренмана [2–4].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ – ФЕНОЛЫ

Итак, осталось выбрать объекты экстракции, причем такие, которые позволяли бы проводить многоплановые исследования в области физической органической химии и решать актуальные задачи органического анализа. Выбор был сделан сразу и оказался снайперским – фенолы. При этом руководствовались следующими соображениями:

1) широким представительством соединений этого класса, возможностью изучать экстракцию изомеров, гомологов, моно- и полизамещенных, родственных соединений с разнохарактерными заместителями, многоатомных соединений (например, нафтолов) [5];

2) разнообразным применением фенолов – продуктов многотоннажного производства в промышленности, сельском хозяйстве, медицине; это обстоятельство обеспечивало практическое использование будущих разработок в различных отраслях народного хозяйства, науки, технологии;

3) исключительной токсичностью многих фенолов, с одной стороны, и бальнеологическим действием микродоз некоторых фенольных соединений – с другой.

Впоследствии круг объектов исследования расширился за счет бензойной кислоты и ее замещенных, анилина и нитроанилинов, дифениламина, нафтолов и нафтолсульфокислот, других ароматических соединений. Таким образом, с самого начала (1965 год) теоретические исследования проводились на стыке трех областей химической науки (физическая, органическая, аналитическая химия), практические разработки имели явно выраженный эколого-аналитический характер.

Понятно, что рекомендовать фенолы в качестве объектов лабораторных работ для школьников можно только с определенными оговорками. В первых, все эксперименты следует проводить с разбавленными водными растворами (их должны готовить преподаватель или лаборант), и, во-вторых, многие представители этого класса соединений нетоксичны, например: салициловая кислота и другие гидроксibenзойные кислоты, некоторые альдегиды (например, ванилин), многоатомные фенолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол и др.). Следует тщательно выбирать экстрагенты, исключая вредодействующие органические растворители (ароматические углеводороды – бензол, хлорбензол, толуол), высшие спирты и некоторые другие. Однако экспериментирование даже с такими “безобидными” экстрагентами, как гексан и его гомологи, хлороформ, эфиры уксусной кислоты, предусматривает обязательное и неформальное изучение правил техники безопасности, знание которых необходимо при работе с органическими растворителями. Этот материал в доступной форме изложен в трехтомном учебном пособии “Практикум

по аналитической химии”, содержащем описание многих лабораторных работ по определению органических компонентов в воде и пищевых продуктах [6].

Что касается теоретического раздела факультатива, то для его изучения можно рекомендовать упомянутое учебное пособие и монографию “Экстракция фенолов” [5], в которой обобщены теоретические основы экстракции фенольных соединений из водных растворов. Насколько нам известно, эта монография до сих пор является единственной, целиком посвященной экстракции органических соединений одного класса.

НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Новые задачи, решаемые с применением экстракции, обусловили расширение круга экстрагентов. До середины 80-х годов в качестве экстрагентов применяли в основном гидрофобные спирты (пентильный – дециловый), эфиры уксусной кислоты (бутилацетат – гептилацетат), ароматические и алифатические углеводороды, их галоген- и нитропроизводные, а также бинарные смеси гидрофобных экстрагентов.

Систематизация коэффициентов распределения органических соединений разных классов [7] показала, что даже в наиболее эффективных системах гидрофобный растворитель – вода величины D редко превышают 100–1000. Этого недостаточно, например, для концентрирования с целью последующего определения микроколичеств экстрагируемых соединений.

В последние годы появились работы, в которых обсуждается экстракция ароматических соединений эфирами фосфорной кислоты (в частности, триалкилфосфатами), ранее применявшимися только для экстракции неорганических компонентов. Мы показали, что с уменьшением числа углеродных атомов в молекулах растворителей – гомологов (спирты, эфиры) их экстрагирующая активность систематически повышается [5]. Такая закономерность приводит к выводу о целесообразности экстракции низшими гомологами. Однако вследствие частичной или полной растворимости в воде эти гомологи для экстракции из водных сред до недавнего времени не применялись. В этой связи важное значение приобретают исследования экстракции фенольных соединений и анилина кетонами различного строения (алифатические, ароматические, циклические), некоторыми лактонами и лактамами. Среди этих кетонов немало гидрофильных растворителей, заметно или неограниченно смешивающихся с водой. К таким экстрагентам относятся, например, метилэтилкетон, метилпропилкетон, ацетилацетон, циклогексанон, ацетон, ацетонитрил, *N*-метилпирролидон, 4-бутиролактон. В качестве экстрагентов стали применять также бутиловый и пропиловый

спирты нормального и изомерного строения, метил- и этилацетаты, этилформиат, эфиры этиленгликоля, диоксан.

При экстракции гидрофильными растворителями расслаивание системы (образование самостоятельной органической фазы) происходит в результате введения в водную пробу больших количеств нейтральных солей. Детальные исследования высаливания фенолов при экстракции гидрофобными и гидрофильными растворителями подтвердило эффективность последних. Помимо достижения высоких коэффициентов распределения такие экстрагенты решают еще одну важную задачу – расширяют круг методов детектирования экстрактов. При этом отпадает необходимость в реэкстракции (эта стадия сопряжена с дополнительными погрешностями и увеличением продолжительности анализа) и становится возможным анализ неводных концентратов электрохимическими методами. В первую очередь это относится к потенциометрическому титрованию по протолитическому и окислительно-восстановительному механизмам, кондуктометрическому и амперометрическому титрованию, вольтамперометрическим определениям.

На основе теоретических разработок создан комплекс экстракционно-электрохимических методов отдельного определения микроколичеств ароматических соединений в объектах окружающей среды. Методы применимы для селективного определения изомеров, гомологов, моно- и полизамещенных соединений, характеризуются точностью, воспроизводимостью получаемых результатов, экспрессностью, простотой аппаратного оформления. Эти разработки доступны широкому кругу лабораторий и предназначены для выполнения серийных анализов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

История экстракции органических соединений, методов концентрирования и разделения органических веществ с применением экстракции насчитывает немногим более 40 лет. За это время созданы теоретические основы процесса экстракции, что позволило прогнозировать эффективность экстракционных систем. Разработан комплекс направленных воздействий на экстракционные равновесия с целью их интенсификации (повышения коэффициентов распределения). Создан банк данных о межфазном распределении органических соединений разных классов в разнохарактерных экстракционных системах. Предложены многочисленные способы концентрирования и разделения для последующего фотометрического, спектрофотометрического, хроматографического и электрохимического определения органических соединений в водных и неводных концентратах.

Каким видится завтрашний день экстракции органических соединений? Расширится круг экстрагентов в основном за счет гидрофильных растворителей. Будут созданы новые способы определения микро- и ультрамикроколичеств органических веществ в различных объектах. Дальнейшее развитие получат экстракционные методы в эколого-аналитических исследованиях. Все это потребует высококвалифицированных специалистов, подготовку которых надо начинать со школы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hansch C., Leo A.* Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. N.Y., 1979.
2. *Коренман И.М.* Экстракция органических веществ: Учеб. пособие. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1973.
3. *Коренман И.М.* Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1971–1975. Вып. 1–5.
4. *Коренман И.М.* Экстракция в анализе органических веществ. М.: Химия, 1977.
5. *Коренман Я.И.* Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вят. изд-во, 1973.

6. *Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1986–1992. Т. 1. Титриметрические методы анализа; Т. 2. Оптические методы анализа; Т. 3. Электрохимические методы анализа.

7. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических соединений: Справочник. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1992.

* * *

Яков Израильевич Коренман, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежской технологической академии, заслуженный деятель науки и техники РФ. Область научных интересов: теория экстракции органических соединений, создание новых методов концентрирования и определения микроколичеств ароматических соединений (фенолы, нафтолы, анилины) в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Автор четырех монографий, более 400 статей, 70 изобретений, трехтомного учебного пособия "Практикум по аналитической химии".