

УДК 547.581.2

Аспирант А.Г. Саввина, профессор П.Т. Суханов,
студент Е.В. Полуженкова

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии.
тел. (473) 255-07-62

E-mail: anika1107@yandex.ru

доцент Е.В. Чурилина

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров. тел. (473) 249-92-37

E-mail: kaftpp14@mail.ru

Graduate A.G. Savvina, professor P.T. Sukhanov,
student E.V. Poluzhenkova.

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of physical and analytical chemistry. phone (473) 255-07-62

E-mail: anika1107@yandex.ru

associate Professor E.V. Churilina

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of chemistry and chemical organic compounds technology and polymer processing. phone (473) 249-92-37

E-mail: kaftpp14@mail.ru

Экстракция и сорбция бензойной кислоты из водных растворов полимерами на основе N-виниламидов

Extraction and sorption benzoic acid from aqueous solutions of polymers based on N-vinylamides

Реферат. Широкое использование ароматических кислот (бензойной, салициловой) в качестве консервантов обуславливает необходимость их качественного и количественного определения в пищевых продуктах. Эффективный и распространенный способ выделения и концентрирования ароматических кислот – жидкостная экстракция. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров (поли-N-винилпирролидона и поли-N-винилкапролактама) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экстракционным системам. При сорбционном концентрировании улучшаются метрологические характеристики определения, выполняются требования к чувствительности и селективности определения, появляется возможность использовать недорогое и доступное аналитическое оборудование. При изучении сорбции бензойной кислоты в качестве сорбента применяли сшитый полимер на основе N-винилпирролидона, полученный радикальной полимеризацией функционального мономера и сшивающего агента. При экстракции бензойной кислоты для получения максимальных объемов выделяемой водно-органической фазы полимера применяли растворы солей с концентрациями, близкими к насыщению. Независимо от природы аниона соли, используемой в качестве высаливателя, сорбция ароматических кислот возрастает с увеличением размеров катионов. В условиях эксперимента максимальная степень извлечения (более 80 %) бензойной кислоты получена в системе ПВП (0,2 % мас.) – сульфат аммония. Установлены зависимость степени извлечения бензойной кислоты от времени сорбции, массы сорбента и pH водной фазы. Для установления равновесия в системе необходимо 20 мин. Характер зависимости степени извлечения кислоты от pH свидетельствует о том, что кислота извлекается в молекулярной форме. Максимальная сорбция достигается при pH 3,5, при этом ее эффективность снижается симбатно уменьшению количества недиссоциированных молекул кислоты в растворе.

Summary. The widespread use of aromatic acids (benzoic acid, salicylic) as preservatives necessitates their qualitative and quantitative determination in food. Effective and common way to separation and concentration of aromatic acids - liquid extraction. Biphasic system of water-soluble polymers based on (poly-N-vinyl pyrrolidone, and poly-N-vinylcaprolactam) satisfy the requirements of the extraction system. When sorption concentration improved definition of the metrological characteristics, comply with the requirements for sensitivity and selectivity definition appears possible, use of inexpensive and readily available analytical equipment. When studying the adsorption of benzoic acid used as a sorbent crosslinked polymer based on N-vinyl pyrrolidone, obtained by radical polymerisation of a functional monomer and crosslinker. In the extraction of benzoic acid to maximize the allocation of water and the organic phase of the polymer used salt solutions with concentrations close to saturation. Regardless of the nature of the anion salt is used as salting-out agent, aromatic acids sorption increases with the size of the cations. In the experiment the maximum recovery rate (80%) benzoic acid obtained in the PVP (0.2 weight%) - Ammonium sulphate. The dependence stepeni benzoic acid extraction from time sorption sorbent mass and the pH of the aqueous phase. To establish equilibrium in the system, for 20 minutes. The dependence of the degree of extraction of the acid pH indicates that the acid is extracted into the molecular form. The maximum adsorption is reached at pH 3,5, with its efficiency decreases symbatically reduce the amount of undissociated acid molecules in solution.

Ключевые слова: бензойная кислота, сорбция, экстракция, N-винилпирролидон, N-винилкапролактан.

Keywords: benzoic acid, sorption, extraction, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam.

© Саввина А.Г., Суханов П.Т.,
Полуженкова Е.В., Чурилина Е.В., 2015

Актуальная задача аналитического контроля производства пищевых продуктов и фармацевтических препаратов – разработка надежных способов количественного определения пищевых консервантов. Поскольку количество вводимого консерванта обычно невелико, для получения надежных результатов количественного определения необходима стадия предварительного концентрирования [1].

Бензойная (C_6H_5COOH) кислота применяется в производстве пищевых продуктов, защищая их от неприятного запаха и вкуса, плесневения и образования токсинов микробного происхождения, а также в медицине и при производстве душистых веществ.

Для концентрирования ароматических кислот из водных сред применяется твердофазная, флюидная, жидкостная экстракция [4]. В качестве твердой фазы перспективно использование пенополиуретанов (ППУ) – сорбентов с мембраноподобной структурой на основе простых и сложных эфиров, а также их сополимеров. В последнее время особое внимание уделяется созданию сетчатых полимерных сорбентов для твердофазной экстракции [2], которая позволяет избегать ограничений жидкостно-жидкостной экстракции с применением органических растворителей. Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) представляют собой новое поколение полимерных сорбентов. Наиболее важным ожидаемым свойством этих новых материалов является способность селективно связывать те молекулы, которые были использованы в качестве «шаблона» при их синтезе [3]. Преимущества твердофазной экстракции состоят в возможности разделения близких по свойствам веществ, низких пределах обнаружения, экспрессности. Ограничение – невысокая степень извлечения сорбатов.

Эффективный и распространенный способ концентрирования ароматических кислот – жидкостная экстракция. Экстрагенты – гидрофильные и гидрофобные растворители различных классов. В литературе описаны закономерности экстракции метил- и гидроксibenзойных кислот ароматическими и алифатическими углеводородами, спиртами C_4 - C_{10} , простыми и сложными эфирами, галогензамещенными углеводородами [4]. При этом отмечается, что гидрофильные экстрагенты менее токсичны, применимы для концентрирования гомо- и гетерофункциональных соединений [5], высокоэффективны (обеспечивают степень извлечения более 95 % при однократной экстракции) [6], позволяют детектировать кислоты непосредственно в экстракте (отсутствует стадия реэкстракции) [7].

Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров удовлетворяют требованиям, предъявляемым к экстракционным системам. Водорастворимые полимеры, как правило, не токсичны, нелетучи, характеризуются повышенной комплексообразующей способностью по отношению ко многим биологически активным веществам. При сорбционном концентрировании улучшаются метрологические характеристики определения, выполняются требования к чувствительности и селективности определения, появляется возможность использовать недорогое и доступное аналитическое оборудование. Представителями полимеров, относящимися к циклическим поли-N-виниламидам, являются поли-N-винилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактан (ПВК), получаемые радикальной полимеризацией, а также сшитые полимеры на основе ПВП и ПВК.

Фазовые диаграммы систем водорастворимый полимер-высаливатель получали путем титрования раствора полимера раствором сульфата аммония или сульфита натрия известной концентрации. К 5 см^3 концентрированного раствора полимера прибавляли раствор соли, помутнение раствора подтверждает образование двух фаз. После добавления небольшого объема воды система вновь становится прозрачной. Стабильная гетерогенная система в широком диапазоне концентраций полимера и pH достигается в присутствии $(NH_4)_2SO_4$, в нейтральной среде – в системах с Na_2SO_4 [10].

Для установления экстракционных параметров в сосуды с пришлифованными пробками помещали 10 см^3 раствора бензойной кислоты с известной концентрацией, содержащего высаливатель, добавляли 1 см^3 водного раствора полимера с концентрацией 0,001–2 % мас. и экстрагировали на вибросмесителе до достижения межфазного равновесия (3–5 мин). После расслаивания водно-солевой и водно-органической фаз измеряли соотношение объемов равновесных фаз.

В качестве сорбента применяли сшитый полимер на основе ВП, полученный радикальной полимеризацией функционального мономера и сшивающего агента (этиленгликольдиметакрилат, ЭГДМА) с начальным соотношением ВП:ЭГДМА 1:15. Синтез сетчатых сорбентов осуществляли радикальной сополимеризацией ВП и сшивающего агента – этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) в абсолютном метаноле в течение 16 ч ($70\text{ }^\circ\text{C}$) в присутствии динитрилазо-бисизомаляной кислоты (инициатор). Полученный образец несколько раз промывали растворителем, сушили

в вакуумном шкафу при 50–55 °С. После сушки полимер измельчали и отделяли фракцию с размером частиц 0,25 мм [8, 9].

Для сорбции в статических условиях в термостатируемый сосуд помещали по $(0,050 \pm 0,001)$ г полимера, добавляли 10 см^3 анализируемого раствора, встряхивали на вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. Сорбент отделяли от раствора декантацией и определяли концентрацию исследуемого соединения в равновесной водной фазе фотометрическим методом [11].

При экстракции бензойной кислоты поли-N-винилпирролидоном ($M_w = 1 \cdot 10^4$) и поли-N-винилкапролактамом ($M_n = 2,9 \cdot 10^4$) двух-фазная система образуется при введении в водные растворы солей Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NaCl .

Для получения максимальных объемов выделяемой водно-органической фазы полимера применяли растворы солей с концентрациями, близкими к насыщению. По эффективности высаливающего действия соли располагаются в следующий ряд: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$.

Независимо от природы аниона соли сорбция ароматических кислот возрастает с увеличением размеров катионов. Коэффициенты распределения в присутствии солей увеличиваются при переходе от Na^+ к NH_4^+ . Неорганические ионы связывают при гидратации различные количества воды: чем меньше степень гидратации высаливателя (катиона и аниона), тем выше активность воды и меньше активная концентрация растворенного вещества. Системы с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ более эффективны (рисунок 1).

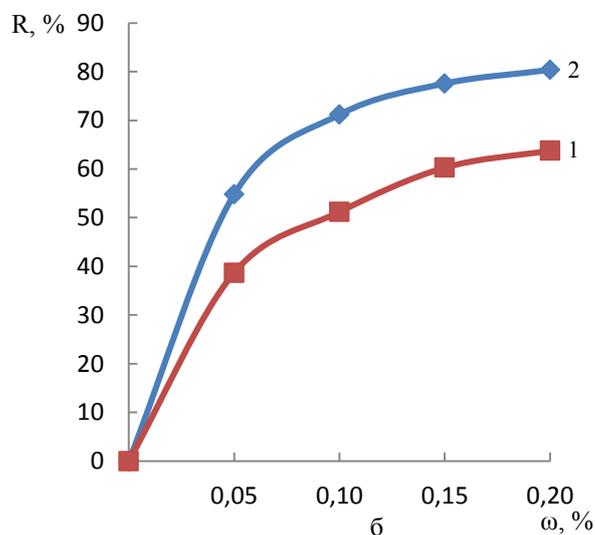
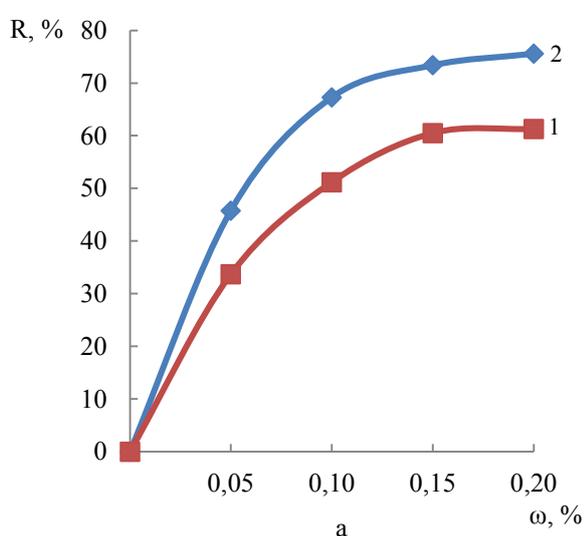


Рисунок 1. Зависимость степени извлечения бензойной кислоты от концентрации полимера из растворов хлорида натрия (1) и сульфата аммония (2): а – ПВК, б – ПВП

Вода в фазе, содержащей сульфат аммония, практически полностью переходит в сольватные сферы иона аммония, ионы Na^+ гидрати рованы в меньшей степени [12].

В условиях эксперимента максимальная степень извлечения (более 80 %) бензойной кислоты получена в системе ПВП (0,2% мас.) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При экстракции бензойной кислоты из раствора сульфата аммония ПВК (раствор с исходной концентрацией 0,2 % мас.) степень извлечение достигает более 75 %. Практически полное извлечение гидрофильными полимерами (95-97 %) достигается при повторной экстракции.

Изучено влияние времени сорбции (рисунок 2), массы сорбента (таблица 1), pH (рисунок 3) на степень извлечения бензойной кислоты. При установлении сорбционных параметров варьировался каждый из показателей при постоянстве других.

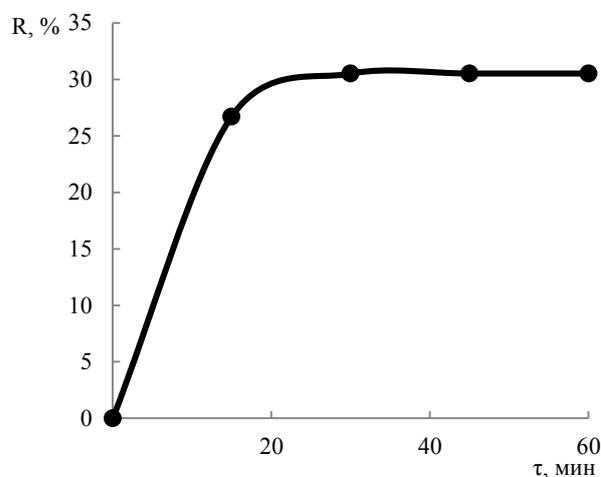


Рисунок 2. Зависимость степени извлечения бензойной кислоты от времени сорбции ($V=10 \text{ см}^3$; $c=0,100 \text{ мг/см}^3$; $m_{\text{сорб}}=0,050 \pm 0,001 \text{ г}$)

Степень извлечения бензойной кислоты из раствора с течением времени возрастает. При этом для установления равновесия в системе необходимо 20 мин.

Т а б л и ц а 1
Зависимость степени извлечения (R) бензойной кислоты и коэффициента распределения (D) от массы сорбента ($n=3$; $p=0,95$; $V=10 \text{ см}^3$; $c=0,100 \text{ мг/см}^3$; $m_{\text{сорб}}=0,050 \pm 0,001 \text{ г}$)

Масса сорбента, г	R, %	D
0,01	13	156±9
0,02	24	167±10
0,03	29	177±11
0,04	31	180±11
0,05	32	185±13

При увеличении массы сорбента степень извлечения бензойной кислоты возрастает логарифмически, точка перегиба приходится на массу сорбента 25 мг. При внесении поли-N-винилпирролидона в количестве более 5 мг/см^3 степень извлечения бензойной кислоты из раствора возрастает незначимо.

Характер зависимости степени извлечения кислоты от pH свидетельствует о том, что кислота извлекается в молекулярной форме. Максимальная сорбция достигается при pH 3,5, при этом ее эффективность снижается симбатно уменьшению количества недиссоциированных молекул кислоты в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. Т.1. М.: Высш. шк., 1999. 351 с.
- 2 Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенполиуретаны. Сорбционные свойства и применение в химическом анализе : монография. М.: Красанд, 2009. 264 с.
- 3 Суханов П.Т. и др. Сорбция фенола и крезолов из водных растворов сетчатыми полимерами на основе N-винилпирролидона // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 5. С. 712-717.
- 4 Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. Воронеж: ВГТА, 2005. 260 с.
- 5 Данилов В.Н., Коренман Я.И. Исследование закономерностей экстракция гидроксibenзойных кислот // Материалы IV Международ. конф. «ЭОС-2010». Воронеж, 2010. С. 40.
- 6 Сафиулина А.М., Розен А.М., Синегрибова О.А., Шкинев В.М. Вопросы фазообразования в системах водорастворимый полимер-неорганическая соль // Современные проблемы химии и технологии экстракции. Сб. ст. 1999. Т. II. С. 204-205.

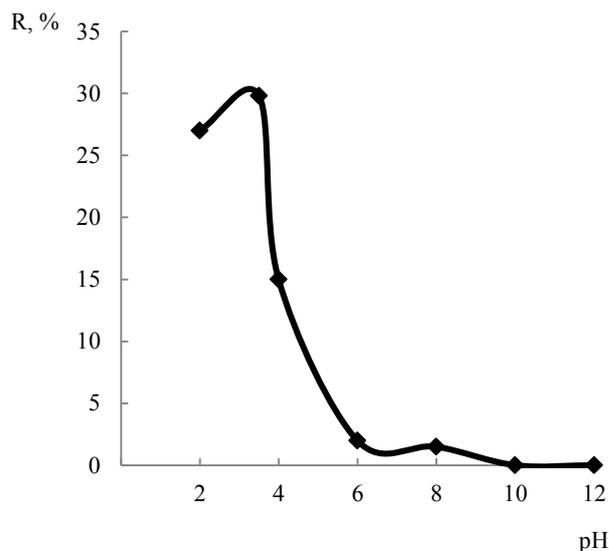


Рисунок 3. Зависимость степени извлечения бензойной кислоты от pH ($V=10 \text{ см}^3$; $c=0,100 \text{ мг/см}^3$; $m_{\text{сорб}}=0,050 \pm 0,001 \text{ г}$)

Изучена экстракция и сорбция бензойной кислоты из водных растворов полимерами на основе N-винилпирролидона и N-винилкапролактама. Кислота извлекается в молекулярной форме. Максимальная сорбция достигается при pH 3,5. Наибольшая степень извлечения (более 95 %) бензойной кислоты достигается при экстракции гидрофильным ПВП в присутствии сульфата аммония.

- 7 Коренман Я.И. и др. Экстракционное концентрирование бензойных кислот гидрофильными растворителями // Матер. междунар. конф. «Экстракция органических соединений». Воронеж, 2000. № 2. С. 39 – 47.
- 8 Чурилина Е.В., Шаталов Г.В. Полимеры на основе N-винилкапролактама. Воронеж: ВГУИТ, 2011. 171 с.
- 9 Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Ермак С.С., Коренман Я.И. и др. Новые полимеры на основе N-виниламидов для концентрирования нитрофенолов из водных сред // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 855-859.
- 10 Чурилина Е.В., Суханов П.Т., Коренман Я.И., Ильин А.Н. Двухфазные системы на основе поли-N-винилкапролактама для экстракционного концентрирования фенолов из водных растворов // Вестник ВГУИТ. 2012. №1. С. 112-114.
- 11 ГОСТ 28467-90 Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения бензойной кислоты.
- 12 Чурилина Е.В., Кушнир А.А., Суханов П.Т., Мастокова Т. В. Влияние температуры и высаливателей на сорбцию нитрофенолов из водных растворов // Вестник ВГУИТ. 2013. № 2 (56). С. 160-163.

REFERENCE

1 Zolotov Yu.A. Osnovy analiticheskoi khimii. Osnovnye voprosy. Metody razdeleniya [Fundamentals of Analytical Chemistry. General issues. Separation methods. Volume 1]. Moscow: Vysshaya shkola, 1999. 351 p. (In Russ.).

2 Dmitrienko S.G., Apyari V.V. Penopolimery. Sorbtionnye svoystva i primeneniye v khimicheskoy analize [Polyurethane foams. Sorption properties and applications in chemical analysis]. Moscow, KRASAND, 2009. 264 p. (In Russ.).

3 Sukhanov P.T. et al. Sorption of phenol and cresol from aqueous solutions of cross-linked polymers based on N-vinylpyrrolidone. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. [Sorption and chromatographic processes], 2012, vol. 12, no. 5, pp. 712-717. (In Russ.).

4 Sukhanov P.T., Korenman Ya.I. Kontsentrirvaniye i opredeleniye fenolov [Concentration and determination of phenols]. Voronezh: VGTA, 2005. 260 p. (In Russ.).

5 Danilov V.N., Korenman Ya.I. Study patterns of extraction hydroxyechinenone-sibenzoynykh acid. *Materialy IV Mezhdunar. konf. "EOS-2010"* [Proceedings of IV International. Conf. "EOS-2010"]. Voronezh, 2010. pp. 40. (In Russ.).

6 Safiulina A.M., Rosen A.M., Sinegribova O.A., Shkinev V.M. Questions phase formation in the systems of water-soluble polymer-inorganic salt. *Sovremennyye problemy khimii i tekhnologii ekstraktsii*. [Modern problems of chemistry and technology of extraction], 1999, vol. II, pp. 204-205. (In Russ.).

7 Korenman Ya.I. Extraction concentration of benzoic acid hydrophilic solvents. *Materialy mezhdunar. konf. "EOS"* [Mater. Intern. Conf. .. "Extraction organic compounds"]. Voronezh, 2000, vol. 2, pp. 39 - 47. (In Russ.).

8 Churilina E.V., Shatalov G.V. Polimery na osnove N-vinilkaprolaktama [Polymers based on N-vinyl caprolactam]. Voronezh: VGUI, 2011. 171 p. (In Russ.).

9 Churilina E.V., Sukhanov P.T., Ermak S.S., Korenman Ya.I. et al. New polymers based on N-vinilamidovdlya con-centering nitrophenols from aqueous media. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. [Journal of Analytical Chemistry], 2012, vol. 67, no. 9, pp. 855-859. (In Russ.).

10 Churilina E.V., Sukhanov P.T., Korenman Ya.I., Il'in A.N. Two-phase systems based on poly-N-vinyl caprolactam for extraction concentration of phenols from aqueous solutions. *Vestnik VGUI*. [Bulletin of VSUET], 2012, no. 1, pp. 112-114. (In Russ.).

11 GOST 28467-90 11 Produkty pererabotki plodov i ovoshchei. Metod opredeleniya benzoinoi kisloty [Products of fruits and vegetables. Method for determination of benzoic acid]. (In Russ.).

12 Churilina E.V., Kushnir A.A., Sukhanov P.T., Mast'yukova T.V. Influence of temperature and salting-out agents on the sorption of nitrophenols from aqueous solutions. *Vestnik VGUI*. [Bulletin of VSUET], 2013, no. 2 (56), pp. 160-163. (In Russ.).