

УДК 543.86+543.51+543.54+546.185-325

**А. И. Луцык, В. Ю. Портнянский, С. Ю. Суйков, Ю. И. Денисенко** (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН Украины), **Е. Ю. Иващенко** (ЗАО Макеевкокс)

### РЕАКЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ПРОДУКТОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

*На примере инден-кумароновой фракции коксохимического производства показана возможность использования в качестве реагента для селективного вычитания компонент в газохроматографическом анализе 100%-ной фосфорной кислоты. Обсуждены условия определения. Показана возможность глубокой (не хуже 90%) идентификации компонентов.*

*Ключевые слова: реакционная хроматография, инден-кумароновая фракция, фосфорная кислота, масспектрометрический анализ.*

Газохроматографический анализ сложных смесей органических веществ находит широкое применение в экологических исследованиях [1], технологическом контроле и определении состава промышленных продуктов (например, [2]), экспертно-криминалистической деятельности [3] и др. Наложение сигналов в сложном по составу образце и образование комплексных соединений и азеотропов значительно ухудшают возможности разделения и идентификации в ходе хроматографического анализа. И при планировании эксперимента встает дилемма — проводить предварительное фракционное разделение системы для получения набора более простых объектов, либо анализировать исходный образец. Использование хроматомасспектрометрического метода не решает проблему, поскольку при низком качестве хроматографического разделения, как правило, резко падает достоверность масспектрометрической идентификации компонентов.

Часто для таких целей применяют минеральные кислоты. Так, в криминалистическом анализе органических систем применяется экстрагирование оснований соляной кислотой [3]. Однако этот реагент не очень удобен из-за значительной растворимости в органической фазе, высокой коррозионной активности и реакционной способности по отношению к обычным хроматографическим фазам — органосилоксанам. Дешевая и доступная серная кислота имеет также много недостатков, в том числе окислительную активность и способность промотировать алкилирование, приводящее к появлению большого количества фиктивных компонентов в образце.

Фосфорная кислота применялась в виде 85% раствора для внеколоночного вычитания из сложных проб перед их ГХ анализом эпоксидов и ароматических аминов [1] и, во много меньшей концентрации, при анализе сточных вод для удаления основных примесей [1]. В известной методике газохроматографического определения фенолов в поверхностных водах 85%-ная фосфорная кислота используется в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) [4]. К сожалению, колонка при этом служит фактически газовым сопротивлением, что маскирует влияние НЖФ на состав анализируемой смеси.

Целью настоящей работы было исследование концентрированной фосфорной кислоты как экстрагирующей/реакционной системы для газохроматографического анализа.

Основным требованием к реагенту для предколонной обработки является способность к «чистому вычитанию» — достаточно высокий уровень удаления/превращения целевых компонентов и, напротив, низкий по отношению к остальным. Важной характеристикой такого реагента является также отсутствие влияния на основной состав образца. В идеале относительное содержание компонентов должно сохраняться — за исключением тех, которые селективно вымываются в обработке. Существенно и отсутствие после обработки новых сигналов, которых не было в исходном образце, либо появление хорошо разделенных и интерпретируемых сигналов производных, желателен со значительным изменением времени удерживания.

Проведенные ранее исследования растворимости неэлектролитов в 100% фосфорной кислоте продемонстрировали ее достаточно низкую растворяющую способность по отношению к таким соединениям — промежуточную между водой и серной кислотой [5]. Из-за меньшей кислотности и отсутствия окислительной активности фосфорная кислота является более избирательным реагентом, чем серная, не склонным вызывать каскады побочных реакций сульфирования, алкилирования и диспропорционирования. У нее высокая плотность ( $d_{20^{\circ}\text{C}} = 1,87$ ), что облегчает разделение фаз при обработке, хотя из-за относительно высокой вязкости при приемлемом времени центрифугирования в кислотной фазе все же остается довольно много капель органической.

В качестве объекта для применения реагента нами была выбрана инденкумароновая фракция (ИКФ) коксохимического производства. Потребность в данных по составу коксохимических фракций определяется как непосредственно технологическими задачами, так и оценкой перспективности глубокой переработки.

Известно, что за счет образования многочисленных комплексов (основными компонентами которых являются азотистые основания) и азеотропов ректификационное разделение коксохимических фракций представляет собой весьма трудную задачу [6]. Эти же эффекты затрудняют хроматографический анализ таких систем.

**Экспериментальная часть.** 100%-ную ортофосфорную кислоту получали добавлением в продажную кислоту установленной концентрации рассчитанного количества  $\text{P}_2\text{O}_5$  [7] с последующим перемешиванием до его полного растворения. Смесь нагревали до  $100^{\circ}\text{C}$ , перемешивали в течение 3 часов и отстаивали без перемешивания один месяц. Концентрацию полученной кислоты устанавливали титрованием до второй точки эквивалентности с помощью pH-метра.

При  $25^{\circ}\text{C}$  жидкая 100%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$  находится в метастабильном состоянии. Поэтому ранее нами было предпринято специальное изучение устойчивости этого состояния и воспроизводимости результатов [7]. Определялась растворимость углеводов в 100%-ной кислоте разного приготовления и зависимость величины коэффициентов распределения газ/жидкость от температуры. Установлено, что эти величины в 100%-ной кислоте разного приготовления в пределах ошибки эксперимента совпадают. Еще одним критерием стабильности системы является воспроизводимость значений коэффициентов распределения при длительном отстаивании 100%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [7].

Исходные образцы ИКФ были получены из процессов коксохимических производств и представляют собой «мгновенный снимок» состава.

Анализ проводился на ГХ Agilent 6890N с колонкой HP-5 в режиме программирования температуры (использовали линейный разогрев печи от 40 до 320°C с плато в 1 мин. в начале и в конце измерения), детектор ДИП 300°C, температура испарителя — 250°C, поток газа-носителя — 2 мл/мин. (средняя скорость 33 см/с). Вводимый объем 0,2 мкл с делением потока (split) 1:100. Хроматомасспектрометрический анализ проводился на Thermo Scientific Trace GC Ultra в тех же условиях, что и газхроматографический анализ, ввод с делением потока 1:120.

Каждый образец ИФК анализировался:

- без предварительной обработки (как есть);
- после обработки водой (однократная экстракция 1:1 по объему, разделение фаз–центрифуга, 1000 об/мин) — отмывка водой представляется разумной мерой предосторожности перед ГХ анализом коксохимических фракций, часто загрязненных кислыми продуктами, способными резко сократить жизнеспособность колонки;
- после обработки 100%-ной фосфорной кислотой.

Обработка фосфорной кислотой проводилась при соотношении объемов 1:1. После встряхивания с частотой  $\sim 2 \text{ с}^{-1}$  в течение 0,5–5 мин проводилось разделение фаз на центрифуге (1000 об/мин) и отделение органической фазы с помощью шприца. После кислотной отмывки образец трижды отмывали водой (вторая и третья отмывка проводилась насыщенным раствором KCl для улучшения разделения эмульсии).

Идентификация отдельных компонентов смесей проводилась:

1. на основе известных времен удерживания образцов-свидетелей, (нафталин, альфа-метилнафталин, дурол, бензол, тиофен, толуол, ортоксилон);
2. сравнением хроматограмм, полученных в сходных режимах на ГХ и хроматомасспектрометре, и масспектрометрической идентификации.

Разрешающая способность доступных масспектрометрических датчиков низкого разрешения не всегда позволяет сделать выбор между позиционными изомерами, например, триметилбензолов. Для таких сигналов представлены обобщенные названия соединений.

Существенным осложняющим фактором при сравнении результатов является малый линейный диапазон массдетектора в одном опыте — не более 2–3 порядков, что намного меньше чем у ДИП. Проведение сравнительного анализа образца с дозировкой близкой таковой на ДИПе приводит к значительной перегрузке детектора на большей части сигналов в хроматограмме, впрочем мало сказывающейся на качестве идентификации. Интегральные интенсивности сигналов, приведенные в работе, получены на ДИП.

Относительное содержание приводится по методу внутренней нормализации. Мы исходили из того, что это обычная практика при анализе сложного образца — при необходимости уточнения содержания конкретного компонента его легко получить из известной концентрации толуола и экспериментальной относительной чувствительности.

Пример хроматограммы (инден-кумароновая фракция (ИКФ)) приведен на рис. 1. На врезках даны увеличенные фрагменты хроматограммы, в том числе область с сигналами толуола и декана (потенциальных внутренних стандартов, врезка А), а также сигналов тяжелых минорных компонентов (врезка В).

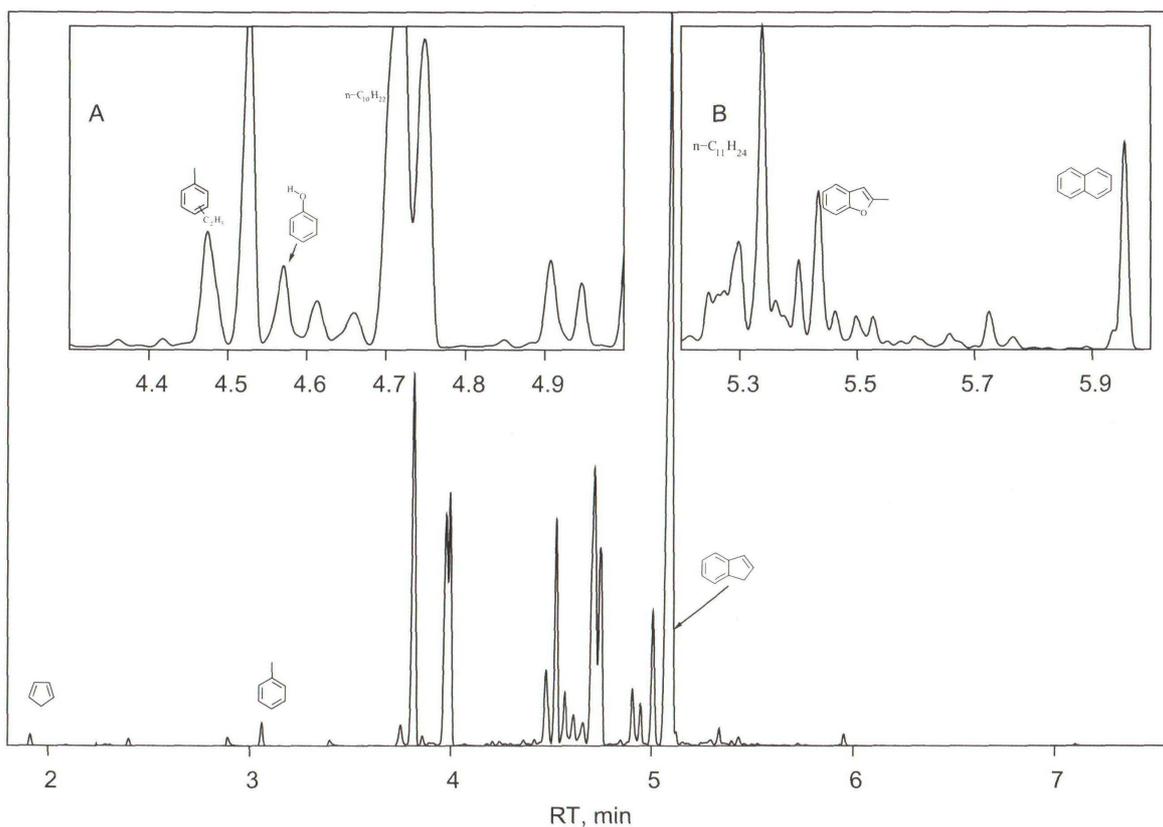


Рис. 1. Пример хроматограммы инден-кумароновой фракции

**Результаты и обсуждение.** Количественные результаты анализа инден-кумароновой фракции приведены в табл. 1 в виде относительного содержания с выбором толуола (компонент всех коксохимических фракций) в качестве внутреннего стандарта.

Не более 10% состава (по методу внутренней нормализации) оказались полностью неидентифицированными — анализ масспектрограмм и соотнесение с временами удерживания свидетелей не позволил получить содержательную

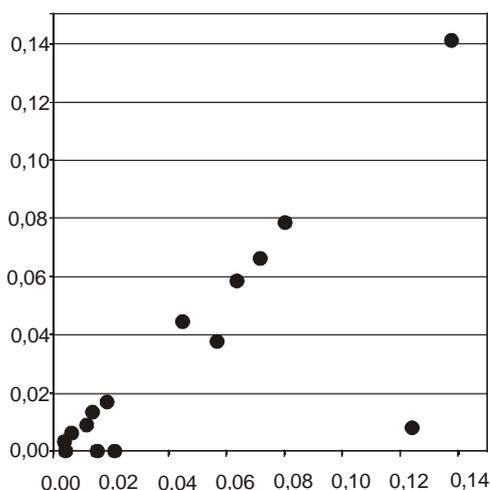


Рис. 2. Относительные концентрации минорных компонентов ИКФ в исходной и отмытой фосфорной кислоте

оценку индивидуальности веществ. В ряде случаев, например, с «триметилбензолами», мы не смогли провести различие между возможными изомерами с одинаковым брутто составом на уровне точности измерения масс для использованного масспектрометрического датчика (использовалось как сравнение с NIST базой данных масспектров [9], так и непосредственный анализ масспектров).

На рис. 2 в виде графика ({содержание после отмытки} против {содержание в исходном образце}) приведена область минорных компонентов фракции ИКФ для анализа исходной и обработанной фосфорной кислотой (в течение 60 с) фракции.

Таблица 1. Результаты ГХ анализа ИКФ – относительное содержание компонента

№ п/п	Время удерживания, мин	Образец ИКФ			Вещество
		Исходный	Отмыт водой	Отмыт кислотой*	
1	1,91	0,473	0,457	0,00	циклопентадиен
2	2,40	0,309	0,318	0,300	бензол
3	2,89	0,476	0,413	0,000	пиридин
4	3,06	1,000	1,00	1,000	толуол
5	3,40	0,340	0,319	0,000	2-метилпиридин
6	3,75	1,272	1,263	0,845	этилбензол
7	3,82	21,5	21,5	21,5	ксилолы (м- р-)
8	3,86	0,438	0,448	0,379	нафтохинон
9	4,00	12,5	12,6	12,6	ксилол (о-)
10	4,47	4,48	4,49	4,49	этилтолуол
11	4,53	12,6	12,5	11,9	триметилбензол
12	4,57	2,78	2,37	0,181	фенол
13	4,66	1,43	1,47	1,31	метилстирол
14	4,72	22,3	22,4	22,5	н-декан
15	4,75	12,6	12,7	12,1	триметилбензол
16	4,85	0,264	0,265	0,201	бензофуран
17	4,91	3,08	3,09	3,17	триметилбензол
18	5,01	7,15	7,19	7,13	индан
19	5,10	73,5	68,1	63,7	инден
Абсолютная концентрация толуола, г/л		4,30	5,33	4,30	

\* Время отмывки — 60 с

Видно что предобработка достаточно селективно удаляет азотистые основания, практически не влияя на основной углеводородный состав. Интересно что относительное содержание индена меняется мало, хотя для

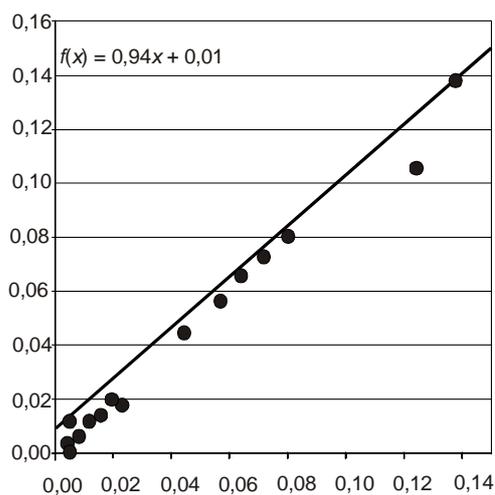
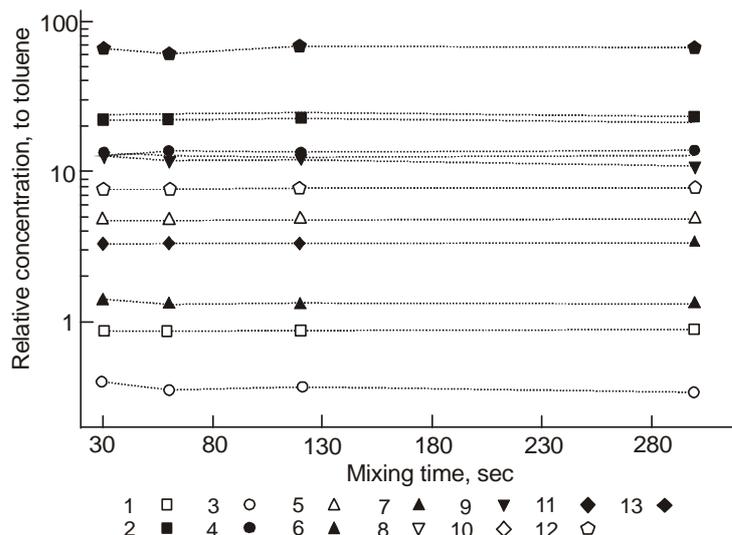


Рис. 3. Относительные концентрации минорных компонентов ИКФ в исходной и отмытой водой системе

этого углеводорода известна способность к полимеризации под действием кислых реагентов [10]. В то же время циклопентадиен вычитается фосфорной кислотой практически полностью.

Для сравнения на рис. 3 приведены результаты отмывки водой. Вариацию содержания в пределах 5% можно отнести к погрешностям измерения (хорошо согласуется с 3%–5% точности интегрирования для ГХ экспериментально [11]). Водная отмывка слегка уменьшает относительную концентрацию фенола — и более практически не влияет на хроматографически определяемый состав системы.

Последнее наблюдение представляет интерес и само по себе, поскольку предварительная промывка пробы водой заметно повышает устойчивость колонок при проведении анализа — коксохимические пробы часто



**Рис. 4.** Залежність содержания основных компонент ИКФ от времени обработки фосфорной кислотой

содержат сильноокислые примеси, способные вызвать деградацию хроматографической фазы на основе органосилона.

Влияние времени обработки фосфорной кислотой показано на рис. 4. Видно, что относительное содержание основных компонентов не меняется при варьировании времени обработки в широких пределах. Поглощение экстрагируемых веществ происходит достаточно быстро — так, кинетика поглощения фенола

отвечает первому порядку с временем полупревращения 80 с. На наш взгляд это позволяет рекомендовать времена обработки порядка 60–80 с.

Для инден-кумаронової фракції використання предобработки фосфорною кислотою мало сказується на якість маспектрометричної ідентифікації, однак дозволяє ефективно уточнити на хроматограмі положення азотистих основань. Слідуети відзначити значительное содержание в фракции потенциально интересных в качестве химического сырья триметилбензолов — на уровне единиц процентов от массы фракции.

### Выводы

Таким образом, показано, что фосфорная кислота является эффективным кислотным агентом для предобработки образцов при газохроматографическом анализе сложных смесей, в частности, коксохимического происхождения. Преимущества ее использования:

- низкая летучесть,
- эффективное удаление оснований,
- низкая растворимость неполярных компонентов,
- высокий удельный вес.

Проведенный анализ инден-кумаронової фракції продемонстрував присутствие в ней относительно высоких концентраций соединений, представляющих интерес как непосредственно товарные позиции, так и в качестве прекурсоров для ряда промышленных продуктов.

### Литература

1. Другов Ю.С Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред / Ю.С.Другов, И.Г.Зенкевич, А.А.Родин. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 752 с.
2. Islas C.A. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of fractions separated from a low-temperature coal tar: an attempt to develop a general method for characterising structures and compositions of heavy hydrocarbon liquids / C.A.Islas, I.Suelves, J.F.Carter, W.Li, T.J.Morgan, A.A.Herod, R.Kandiyoti // Rapid communications in mass spectrometry. — 2002. — Vol. 16, № 8. — P. 774–784.
3. Еремін С.К. Аналіз наркотических средств / Еремін С.К., Изотов Б.Н., Веселовская Н.В. — М.: Мысль, 1993. — 265 с.

4. КНД 211.1.4.025-95. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України. Методика визначення карболової кислоти на газорідному хроматографі у природних та стічних водах. Видання офіційне. Київ, 1995. — 21 с.
5. Луцык А.И. Растворимость углеводородов в фосфорной кислоте / А.И. Луцык, Е.С. Рудаков, Г.Г. Гундилович // Журн. физ. Химии. — 1994. — Т. 68, № 1. — С. 181–183.
6. Павлович О.Н. Состав свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы / Павлович О.Н. — ГОУ Екатеринбург: ВПО УГТУ–УПИ, 2006. — 41 с.
7. Луцык А.И. Растворимость углеводородов в системе вода-фосфорная кислота / А.И.Луцык, Е.С.Рудаков, Г.Г.Гундилович // Укр. хим. Журнал. — 1995. — Т. 61, № 7. — С. 49–54.
8. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений. — Л.-М.:ГНТИ Химической литературы, 1963. — Т. 2. — 240 с.
9. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library with Search Program: (Data Version: NIST 08, Software Version 2.0f).
10. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов. Критический обзор / Дж. Кеннеди. — М.: Мир, 1978. — 430 с.
11. Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. // под.ред. Б.В.Иоффе. — Л.: Химия, 1988. — 336 с.

© Луцык А. И., Портнянский В. Ю., Суйков С. Ю., Денисенко Ю. И., Иващенко Е.Ю., 2011

Надійшла до редколегії 29.10.2010 г.

УДК 621.794.42:546.56

**В. В. Даценко, Э. Б. Хоботова, В. И. Ларин** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ $\alpha$ -ЛАТУНЕЙ

*Разработан способ регенерации отработанных травильных растворов  $\alpha$ -латуней. Способ включает разделения ионов меди и цинка в кислых сульфатных растворах методом кристаллизации. Показано, что наиболее полное разделение ионов меди и цинка достигается при высаливании только сульфатной кислотой  $H_2SO_4$ .*

*Ключевые слова: ионы меди, ионы цинка, регенерация, кристаллизация*

**Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.** На большинстве существующих в настоящее время промышленных предприятиях отсутствует замкнутое водопотребление и большие объемы отработанных промывных вод сливаются в промышленную канализацию. В сбрасываемых водотоках содержится огромное количество токсичных загрязнителей, в том числе и тяжелые металлы. Применяемые на предприятиях очистные сооружения не удовлетворяют современным требованиям и не обеспечивают их утилизацию. Наиболее эффективным подходом к решению данной проблемы является внедрение локальных малоотходных технологий, предусматривающих поэтапное извлечение ценных соединений и их возврат в технологический цикл, вторичное использование очищенной воды.

Гальваническое производство является одним из крупных потребителей воды, а его сточные воды — одними из самых токсичных и вредных. Промывные сточные воды на гальванических производствах образуются при