

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТАЛЕВОГО И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Н.С. Черкес*

Производство фталевого ангидрида и полиэфирных материалов на основе фталевого ангидрида неизбежно сопровождается образованием токсичных газов, подлежащих очистке перед выбросом в атмосферу. В современных цехах производительностью 10 тыс. тонн фталевого ангидрида в год, образуется до 50 тыс. м<sup>3</sup>/ч отходящих газов. По составу отходящие газы представляют собой отработанный воздух, обедненный кислородом и содержащий в качестве основных примесей фталевый ангидрид (ангидрид 1,2-бензолдикарбоновой кислоты) и малеиновый ангидрид (ангидрид цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты) [1]. Несмотря на отличия в строении малеиновый и фталевый ангидриды имеют схожие химические свойства, что, безусловно, вызывает определенные трудности при количественном определении фталевого ангидрида [2].

Существующие методики определения фталевого ангидрида, базирующиеся в основном на спектральных методах [3, 4], направлены на индивидуальное определение фталевого ангидрида в пробе. При этом чувствительность спектрофотометрии не всегда достаточна для определения фталевого ангидрида в реальных условиях. В настоящее время отсутствие селективных методов определения фталевого ангидрида затрудняет проведение экологического контроля производственных выбросов, содержащих одновременно с фталевым ангидридом побочные продукты синтеза.

Высокой чувствительностью по отношению к фталевым соединениям обладают газохроматографические методики, которые, в большинстве случаев, сводятся к проведению реакции этерификации и хроматографированию полученных эфиров фталевой кислоты. Газохроматографические методики разнятся между собой типом и фазой хроматографической колонки, используемой для анализа, температурными режимами хроматографирования, расходами газов и др. [5].

Целью проведенных исследований являлась разработка способа количественного определения фталевого ангидрида в жидких и газообразных средах в присутствии малеинового ангидрида методом газовой хроматографии, которая требует перевода ангидридов в эфирную форму. Основными задачами, которые решались при разработке способа газохроматографического определения фталевого ангидрида в присутствии малеинового ангидрида являлись: перевод ангидридов в эфиры о-фталевой и малеиновой кислот с максимальным выходом; выбор оптимальных параметров разделения эфиров о-фталевой и малеиновой кислот на хроматографической колонке и сокращение продолжительности определения.

Реакции этерификации ведутся продолжительное время в безводных спиртах с применением кислоты в качестве катализатора. Начальная попытка получить диэтиловые эфиры о-фталевой и малеиновой кислот путем кипячения в безводном этаноле в присутствии серной кислоты в течение 4-х часов не увенчалась успехом. Этерификация происходила легко по одной гидроксильной группе, а выход эфиров был небольшим.

Вторая попытка перевести фталевый и малеиновый ангидриды в эфиры заключалась во взаимодействии натриевых солей о-фталевой и малеиновой кислот с галогеналканом. Учитывая, что данная реакция идет лучше при уменьшении длины галогеналкана [6], были изучены галогеналканы с числом атомов углерода от двух до четырех. После проведения реакции взаимодействия натриевых солей, полученных из ангидридов, с хлористым бутилом, бромистым

пропилом и йодистым этилом наибольшая степень протекания реакции (60 %) была достигнута с использованием йодистого этила.

В связи с токсичностью реагента йодистого этила и других галогеналканов поиски максимизации реакции этерификации были продолжены в другом направлении и остановились на проведении прямой реакции этерификации фталевого и малеинового ангидридов с гидролизным этиловым спиртом в присутствии бензола. Бензол, образуя с выделяющейся в результате реакции этерификации и содержащейся изначально в спирте водой азеотропную смесь, кипящую при 69,8 °С [2], при кипячении в колбе Вюрца (колбе Энглера) на водяной бане испаряется, удаляя с собой воду из зоны реакции. Вода является одним из продуктов, и ее удаление из системы приводит к сдвигу равновесия по принципу Ле-Шателье в сторону образования продуктов реакции. Это было подтверждено экспериментально, причем выход диэтиловых эфиров о-фталевой и малеиновой кислот был очень высок, достигал 99 %.

pH пробы после проведения реакции этерификации находятся в интервале 2-4, поэтому для удаления избыточной кислоты в конце синтеза в пробу добавляли органическое основание. Можно использовать амины, пиридин и другие органические основания, элюирующиеся при хроматографировании ранее синтезированных эфиров. Учитывая токсичность органических оснований, для повышения pH рекомендовано использовать триэтиламин. Схема установки для проведения реакции этерификации фталевого и малеинового ангидридов приведена на рисунке 1.

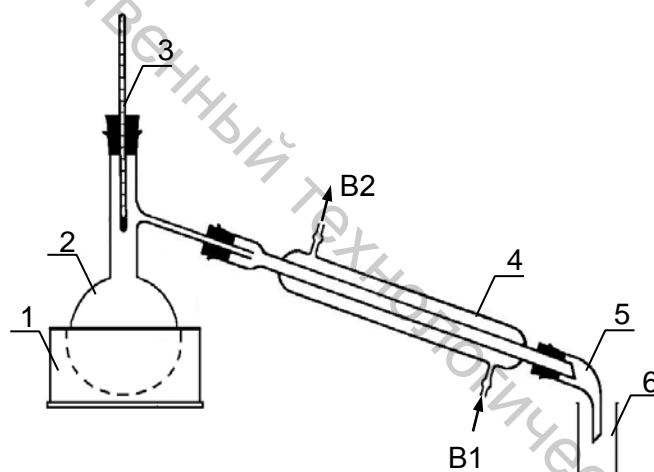


Рисунок 1 – Схема установки для проведения реакции этерификации:

1 – колбонагреватель, 2 – колба Энглера, 3 – термометр, 4 – прямой холодильник, 5 – аллонж, 6 – приёмный стакан, B1 – вход охлаждающей воды, B2 – выход охлаждающей воды

Фталевого и малеинового ангидриды растворяют в смеси, содержащей спирт, бензол и 0,5 см<sup>3</sup> уксусной кислоты. К раствору добавляют 5 капель концентрированной серной кислоты, помещают в колбу с прямым холодильником и нагревают на водяной бане в течение 15 – 20 мин. Объем раствора в процессе отгонки азеотропной смеси уменьшается до 3 – 5 см<sup>3</sup>. Для нейтрализации кислоты в раствор добавляют 0,5 см<sup>3</sup> триэтиламина. При необходимости раствор дополнительно упаривают, пробу объемом 2 мкл вводят в испаритель газового хроматографа.

Для газохроматографического разделения синтезированных диэтиловых эфиров опробовали насадочную колонку с фазой N-AW-HMDS, пропитанной 5 % SE-30 и колонку с фазой N-AW-HMDS, пропитанной 5 % апиезон-L. Первоначальное предположение, что диэтиловые эфиры о-фталевой и малеиновой кислот в силу

различий температур кипения должны хорошо разделяться на хроматографической колонке в режиме программирования температуры, не подтвердилось. Диэтиловый эфир о-фталевой кислоты и диэтиловый эфир малеиновой кислоты не разделялись ни на одной из изученных насадочных колонок при варьировании режимов хроматографирования. Эфиры не разделились и на капиллярной колонке (5 % SE-30). Очевидно, что решающую роль в разделении синтезированных эфиров играет стерический фактор, и дальнейшие исследования были связаны с решением главной проблемы: разделения эфиров о-фталевой и малеиновой кислот. Для проверки данного предположения вышеописанным методом были получены эфиры о-фталевой и малеиновой кислот со спиртами: пропиловым, изопропиловым, бутиловым, изобутиловым, амиловым и изоамиловым. Поиск и проведение реакции этерификации был остановлен только на изоамиловом спирте, эфир о-фталевой кислоты которого хорошо отделялся от эфира малеиновой кислоты.

Следующим этапом работы был поиск оптимального соотношения изоамилового спирта, бензола, серной кислоты (катализатор этерификации) для проведения реакции. С использованием метода маятника было установлено соотношение компонентов в смеси, при котором реакция протекала за максимально короткие сроки и с максимальным выходом эфиров о-фталевой и малеиновой кислот. Это соотношение составило: 8 мл изоамилового спирта, 10 мл бензола, 5 капель серной кислоты.

На заключительном этапе проводилась работа по подбору оптимальных параметров хроматографирования, при которых выход эфиров кислот был бы максимальным.

Подбор температуры испарителя. При исследовании режима хроматографирования учитывали следующие факторы: диизоамиловые эфиры о-фталевой и малеиновой кислот являются высококипящими веществами, соответственно, температура испарителя должна быть максимальной. Экспериментальные данные подтвердили данное предположение. При изменении температуры испарителя от 240 до 330 °С площади пиков диизоамиловых эфиров о-фталевой и малеиновой кислот увеличивались на 5-8 % с увеличением температуры испарителя на 20 °С. При температуре ниже 240 °С диизоамиловые эфиры о-фталевой и малеиновой кислот не выходили на хроматограмме или выходили без чётких границ, что осложняло их обсчёт и трактование. Исходя из возможностей применяемых прокладок, срок службы которых резко сокращается после 300 °С, наиболее приемлемой температурой испарителя была принята температура 300 °С.

Подбор колонки. Для разделения эфиров о-фталевой и малеиновой кислот, исходя из имеющихся данных, возможно применение как полярных, так и неполярных колонок с высокой температурой эксплуатации. При выполнении исследований были проведены эксперименты с применением неполярной колонки с жидкой фазой 5 % SE-30 (максимальная рабочая температура 300 °С), с полярной колонкой с жидкой фазой 5 % апиезон-L (максимальная рабочая температура до 250 °С), и с 5 % ПЭГ-1500 (максимальная рабочая температура 200 °С). Во всех случаях носителем был хроматон N-AW-HMDS. Наилучшим вариантом для разделения изоамиловых эфиров является колонка, где в качестве жидкой фазы выступает апиезон-L. Были проведены исследования по изучению влияния длины колонки с апиезоном-L на качество анализа. Исследовались насыпные колонки длиной 1, 2, 3 м. Удлинение колонки не сыграло существенной роли на качество анализа и степень разделения. Поэтому оптимальной длиной колонки явилась длина в 1 – 3 м. Внутренний диаметр насыпной колонки 3 мм, материал – нержавеющая сталь.

Определение вида детектора и его оптимальной температуры. При проведении эксперимента были исследованы два вида детекторов: пламенно-ионизационный (ПИД) и детектор электронного захвата. Как показали экспериментальные данные,

для определения диизоамиловых эфиров о-фталевой и малеиновой кислот наибольшая чувствительность достигается при использовании детектора ПИД. При проведении исследований влияния температур детектора ПИД на чувствительность анализа в диапазоне 200 – 300 °С не было выявлено существенного влияния на чувствительность и качество анализа. Поэтому температура детектора была принята равной 250 °С.

Определение температуры термостата. При использовании высоких температур хроматографирования в изотермическом режиме было установлено, что разделение эфиров о-фталевой и малеиновой кислот не происходит. При использовании температур ниже 140 °С диизоамиловые эфиры о-фталевой и малеиновой кислот не обнаруживались на хроматограмме. Использование изотермических режимов в диапазоне 140-200 °С не выявило достаточной степени разделения эфиров, при этом время анализа (при использовании температур порядка 140 – 170 °С) удлинилось до 20 – 25 минут, что неприемлемо. Таким образом, была выявлена необходимость программирования температуры для того, чтобы отделить при более низких температурах растворитель и другие мешающие вещества, а с увеличением температуры вывести анализируемые эфиры о-фталевой и малеиновой кислот. В ходе проведенных экспериментов установлен оптимальный режим температуры термостата: начальная температура 140 °С, время выдержки при этой температуре 1 минута, затем увеличение температуры до 240 °С со скоростью 10 град в минуту и выдержка в изотермическом режиме температуры 240 °С в течение 10 минут.

Помимо перечисленных параметров хроматографирования были проведены исследования по изучению влияния расходов газов на чувствительность методики и качество анализа. Итоговые параметры хроматографического анализа диизоамиловых эфиров о-фталевой и малеиновой кислот представлены в таблице.

Таблица – Параметры хроматографирования

Показатель	Значение
Температура термостата колонки:	
Начальный изотермический участок, температура, °С	140
Начальный изотермический участок, продолжительность, мин	1
Скорость подъема температуры, °С /мин	10
Конечный изотермический участок, температура, °С	240
Конечный изотермический участок, продолжительность, мин	10
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	250
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30
Расход газов для пламенно-ионизационного детектора:	
водород, см <sup>3</sup> /мин	30
воздух, см <sup>3</sup> /мин	300

График хроматограммы диизоамиловых эфиров о-фталевой и малеиновой кислот представлен на рисунке 2.

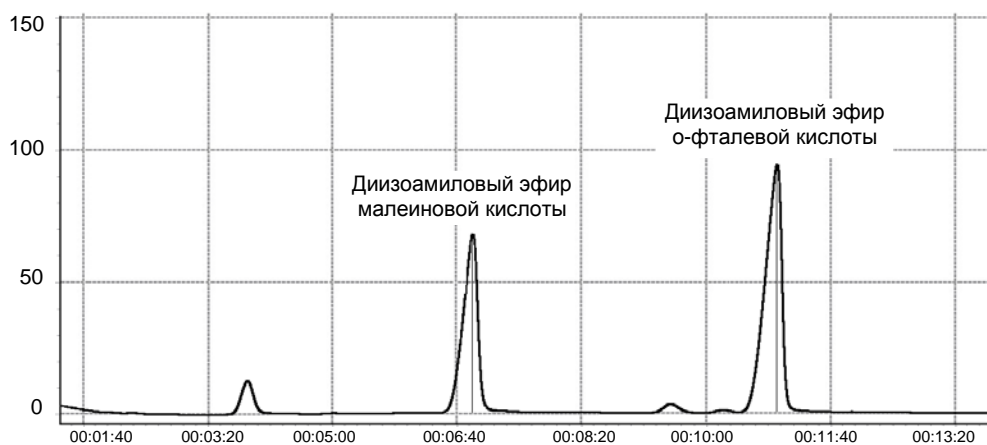


Рисунок 2 – График хроматограммы

Время элюирования диизоамилового эфира малеиновой кислоты составило 6,50 минут; диизоамилового эфира о-фталевой кислоты – 10,52 минуты.

Разработанный способ определения фталевого и малеинового ангидридов при совместном присутствии методом газовой хроматографии был положен в основу методики выполнения измерений фталевого и малеинового ангидридов в промышленных выбросах в диапазоне концентраций 0,5 – 133 мг/м<sup>3</sup>, прошедшей метрологическую аттестацию. Разработанная методика измерений востребована на предприятиях по производству фталевого ангидрида и полиэфирных материалов на основе фталевого ангидрида, в органах контроля за продуктами питания и санитарно-экологических инспекциях.

#### Список использованных источников

1. Гуревич, Д. А. Фталевый ангидрид / Д. А. Гуревич. – Москва : Химия, 1968. – 232 с.
2. Химическая энциклопедия. Т.1. – Москва : Научное издательство «Большая российская энциклопедия», 1992. – 512 с.
3. Быховская, М. Л. Методы определения вредных веществ в воздухе: Практическое руководство / М. Л. Быховская, О. Д. Хализова. – Москва : Медицина, 1966. – 531 с.
4. Коренман, И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И. М. Коренман. – Москва : Химия, 1975. – 313 с.
5. Березина, В. Г. Хроматографический анализ окружающей среды / В. Г. Березина. – Москва : Химия, 1979. – 608 с.
6. Робертс, Д. Основы органической химии : учебное пособие. Т.2. / Д. Робертс, М. Кассерио. – Москва : Мир, 1978. – 457 с.

Статья поступила в редакцию 01.04.2011

#### SUMMARY

The purpose of this study is to develop a method of quantitative determination of phthalic anhydride in the liquid and gaseous media in the presence of maleic anhydride by gas chromatography. The main problems solved in developing a method of gas chromatographic determination of phthalic anhydride in the presence of maleic anhydride were: the transfer of anhydrides to esters of phthalic and maleic acids with a maximum output, the choice of optimal parameters of the separation of esters of phthalic and maleic acids by column chromatography, and the shortening of the definition.