

- стики композиции / Теряева Т. Н., О. В. Касьянова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 1. – С. 60–63.
8. Теряева Т. Н. Исследование взаимодействия полипропилена и охры / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова, Г. М. Ротова // Вестн.КузГТУ. – 2003. – № 3. – С. 73–76.
9. Теряева Т. Н. Исследование процессов, протекающих при термическом воздействии на охру / Т. Н. Теряева, О. В. Костенко, Н. В. Пичугина, Е. Б. Силинина // Вестн.КузГТУ. – 2002. – № 2. – С. 88–90.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
11. Теряева Т. Н. Теплофизические свойства пластмасс на основе полипропилена и охры / Т. Н. Теряева, О. В. Касьянова, Т. В. Лопаткина // Вестн.КузГТУ. – 2005. – № 4. – С. 69–73.
12. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб. изд./ Н. И. Аввакумова, Л. А. Бударина, С. М. Дивгун и др.; под ред. В. Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1990. – 304 с.: ил.
13. Практикум по химии и физике полимеров. Под ред. В.Ф. Куренкова. Изд 2-ое. Москва. Химия. 1990. – 523с.
14. Мартынов М. А. Рентгенография полимеров / М. А. Мартынов, К. А. Вылекжанина. – Л. изд-во «Химия», 1972. – 96 с.
15. Ки Б. Новейшие методы исследования полимеров / Б. Ки. под ред. Ки Б., 1966. – 485 с.
16. Тугов И. И. Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. Москва. Химия. 1989. – 432 с
17. Горбунова И. Ю. Модификация кристаллизующихся полимеров / И. Ю. Горбунова, М. Л. Кербер // Пластические массы. – 2000. – № 9. – С. 7–11.

□ Авторы статьи:

Теряева Татьяна Николаевна - канд. техн. наук, доц. каф.технологии переработки пластмасс	Касьянова Ольга Викторовна - старший преп. каф. технологии переработки пластмасс
---	---

УДК 543.432

Е.Н.Елунина, Н.В.Полудина, О.А.Ревков, С.Г.Воронина, А.Л.Перкель

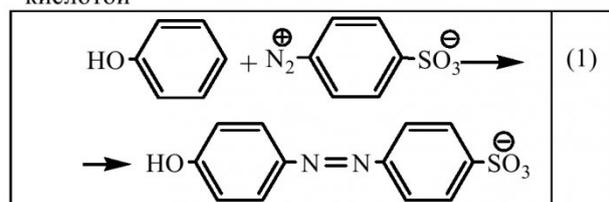
## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА В ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

В работах [1,2] экспериментально было доказано, что фенол образуется в процессе окислительной деструкции ароматических сложных эфиров под действием молекулярного кислорода.

Появление фенола в реакционной среде наряду с низкой иницирующей способностью α-ацилоскидгидропероксидов [3-5] приводит к значительному автоингибированию реакции [1,2].

Низкие концентрации фенола и присутствие в составе продуктов окисления ароматических сложных эфиров разнообразных кислородсодержащих соединений затрудняют его аналитическое определение обычными методами, в частности методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

В работах [1,2] для определения фенола в окисленных ароматических сложных эфирах использовали чувствительный метод функционального анализа [6,7], основанный на реакции азосочетания фенола с диазотированной сульфаниловой кислотой



с последующим фотометрическим определением окрашенного продукта реакции. Однако применение этого метода для определения фенола в окисленном бензилбензоате [2] привело лишь к качественным результатам вследствие образования стойкой эмульсии.

Целью настоящего исследования является разработка модифицированной методики фотометрического определения фенола в окисленных ароматических сложных эфирах (на примере бензилбензоата) и в других органических продуктах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенол квалификации «чда» очищали ректификацией в вакууме в токе аргона. Содержание фенола в используемом препарате по данным ГЖХ составляло не менее 99,5±0,2%. Бензилбензоат синтезировали ацилированием бензилового спирта хлористым бензоилом [4]. Очистку осуществляли вакуумной ректификацией в токе аргона. Содержание основного вещества в используемом препарате было не менее 99,6±0,2%. Четыреххлористый углерод и о-дихлорбензол квалификации «ч» фракционировали при атмосферном давлении. Сульфаниловую кислоту квалификации «чда», нитрит натрия квалификации «ч» и гидроксид

натрия квалификации «чда» использовали без дополнительной очистки.

**Приготовление рабочего раствора диазотированной сульфаниловой кислоты.** 50 мл 0,066 М водного раствора сульфаниловой кислоты смешивали с 50 мл 0,074 М водного раствора нитрита натрия. Смесь охлаждали до 0–+2 °С и при энергичном перемешивании прибавляли 10 мл 30%-ного раствора серной кислоты, предварительно охлажденного до +5 °С. После окончания смешения контролировали с помощью йодокрахмальной бумаги наличие свободной азотистой кислоты; от последней избавлялись добавлением раствора сульфаниловой кислоты. Реагент готовили непосредственно перед употреблением, но его можно хранить в темноте при температуре 0 °С в течение недели.

**Методика фотометрического определения фенола.** Аликвотную часть образца окисленного ароматического сложного эфира (1–2 мл), содержащую 0,03–0,3 мкмоль фенола, помещали в коническую пробирку на 10 мл, добавляли 1 мл  $\text{CCl}_4$  и экстрагировали фенол из органического слоя путём встряхивания с двумя порциями (по 1 мл) 8%-ного водного раствора гидроксида натрия. Щелочные экстракты объединяли и экстрагировали из них растворённые органические вещества встряхиванием с 1 мл  $\text{CCl}_4$ . Щелочную вытяжку количественно переносили в мерную колбу на 5 мл, добавляли 2 мл раствора диазотированной сульфаниловой кислоты и содержимое доводили до метки 8%-ным водным раствором гидроксида натрия.

Реакционную смесь перемешивали и проверяли pH среды, которая должна быть щелочной. После выдержки в течение 5 мин для завершения реакции измеряли оптическую плотность на приборе Spesol-21 при 450 нм по отношению к контрольному раствору, полученному, как указано выше, но с добавлением неокисленного сложного эфира. Молярный коэффициент поглощения образующегося красителя  $\epsilon_{450} = 2,1 \cdot 10^4$  [6]. Концентрацию фенола ( $c_\phi$ ) в исследуемом образце рассчитывали по формуле:

$$c_\phi = \frac{A \cdot V \cdot l}{\epsilon_{450} \cdot V_{np}}, \text{ моль/л,}$$

где  $A$  – оптическая плотность реакционной смеси;  $V_{np}$  и  $V$  – объёмы пробы и реакционной смеси соответственно, мл;  $l$  – толщина кюветы, см

Образцы окисленного бензилбензоата получали путём окисления 2 М раствора бензилбензоата в о-дихлорбензоле кислородом при 130 °С в стеклянном реакторе в кинетической области поглощения кислорода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По известной методике [6,7] определение фенола, основанное на реакции (1), осуществляется в

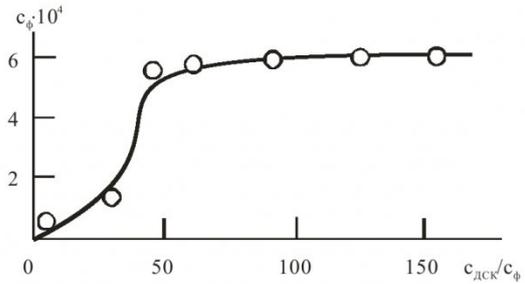


Рис. 1. Зависимость результатов определения концентрации фенола в водном растворе от количества добавленной диазотированной сульфаниловой кислоты

$c_\phi$  – концентрация фенола, моль/л;  $c_{дск}/c_\phi$  – отношение молярных концентраций диазотированной сульфаниловой кислоты и фенола

водных средах.

При определении фенола в органических продуктах рекомендуется предварительно экстрагировать его водной щёлочью. Затруднения, возникающие при этом, связаны со способностью щёлочи взаимодействовать и со сложным эфиром, омыляя его до соли карбоновой кислоты и спирта. Если последний нерастворим в воде, то он может участвовать в образовании эмульсии.

Очевидно, по этой причине авторы работы [2] смогли определить фенол в окисленном бензилбензоате лишь качественно. В то же время при определении фенола в продуктах окисления этилбензоата были получены количественные результаты [1].

Поэтому для решения поставленной задачи количественного определения фенола в окислен-

Таблица 1  
Результаты определения фенола в растворах известной концентрации в бензилбензоате (n=8, P=0,95)

Взято ( $\bar{c} \pm \delta$ ) · 10 <sup>4</sup> , моль/л	Найдено	
	( $\bar{c} \pm \delta$ ) · 10 <sup>4</sup> , моль/л	$s_r$
1,702±0,001	1,63±0,07	0,05
2,978±0,002	2,9±0,1	0,05
4,042±0,005	3,9±0,1	0,04
5,101±0,002	4,9±0,1	0,03
6,170±0,005	6,0±0,1	0,03

Таблица 2  
Результаты определения фенола в окисленном бензилбензоате (n=8, P=0,95)

Определяемое соединение	Время окисления, мин	Найдено	
		( $\bar{c} \pm \delta$ ) · 10 <sup>4</sup> , моль/л	$s_r$
Фенол	30	0,72±0,03	0,05
	120	0,85±0,03	0,04
	150	0,87±0,03	0,04

ных ароматических сложных эфирах типа бензилбензоата необходимо было решить две основных проблемы. Первая связана с необходимостью количественной экстракции фенола из органического слоя водной щёлочью, а вторая – с удалением из водного слоя органических соединений, не растворимых в воде.

На первом этапе в соответствии с рекомендацией авторов работ [6,7] изучено влияние количества добавленной диазотированной сульфаниловой кислоты на результаты определения фенола в его 0,00064 М растворе в 8%-ном гидроксиде натрия.

Для этой цели к аликвотным частям раствора фенола (1 мл) добавляли различные количества раствора диазотированной сульфаниловой кислоты, доводили до объема 10 мл 8%-ным водным раствором гидроксида натрия и определяли содержание фенола как указано выше (см. экспериментальную часть).

Полученные данные представлены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что результаты определения фенола перестают зависеть от количества добавленной диазотированной сульфаниловой при её 50 кратном мольном избытке и выше.

В предварительных опытах было установлено, что фенол при его содержании  $1\text{-}5 \cdot 10^{-4}$  моль/л может быть количественно извлечён из раствора в о-дихлорбензоле двукратной экстракцией водным

раствором гидроксида натрия.

При попытке извлечения фенола из его раствора в бензилбензоате, также как в работе [2], наблюдалось образование стойкой эмульсии, мешающей полному разделению водного и органического слоёв и, тем самым, дальнейшему определению фенола.

Поэтому для предотвращения образования эмульсии были введены процедуры добавления  $\text{CCl}_4$  перед щелочной экстракцией и удаления органических компонентов из щелочной вытяжки её обработкой тем же растворителем. После этого оказалось возможным определять фенол обычным путём.

Результаты определения фенола в его растворах в бензилбензоате известной концентрации, приведённые в табл. 1, свидетельствуют о правильности метода.

Разработанная модификация метода была использована и для определения фенола в окисленном бензилбензоате (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что разработанная модификация метода может быть успешно использована для определения фенола в окисленных ароматических сложных эфирах. Её можно также рекомендовать и для определения фенола в других объектах, в частности, для контроля содержания фенола в фенолформальдегидных смолах и продуктах на их основе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов И.М., Зимин Ю.С., Мартемьянов В.С., Гарифуллина Г.Г. // Изв.Вузов. Химия и химическая технология. 1991. Т.34. Вып.9. С.108-110.
2. Борисов И.М., Зимин Ю.С., Мартемьянов В.С. // Изв.Вузов. Химия и химическая технология. 1991. Т.34. Вып.10. С.46-49.
3. Мартемьянов В.С. // Нефтехимия. 1986. Т.26. №6. С.753-763.
4. Воронина С.Г., Перкель А.Л., Фрейдлин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1992. Т.33. №2. С. 266-274.
5. Перкель А.Л., Воронина С.Г. // Журн. прикл. химии. 1999. Т.72. №9. С.1409-1419.
6. Сиггиа С.Х., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. 672 с.
7. Сиггиа С.Х. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. – М.: Мир, 1974. 471 с.

□ Авторы статьи:

Елунина  
Евгения Николаевна  
ст. гр. ХО-011

Полудина  
Наталья Владимировна  
ст. гр. ХО-011

Ревков  
Олег Анатольевич  
- аспирант каф. технологии основного органического синтеза

Воронина  
Светлана Геннадьевна  
- канд.хим.наук, доцент каф. технологии основного органического синтеза

Перкель  
Александр Львович  
- докт. хим. наук, проф., зав. каф. технологии основного органического синтеза