



УДК 543.48:544.015.5

## Рейтинг растворителей для экстракционно-инструментальных методик определения фенола

Рудакова Л.В.

*Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж*

Подолова Е.А., Рудаков О.Б.

*Воронежский архитектурно-строительный университет*

Поступила в редакцию 20.02.2009 г.

### Аннотация

С помощью обобщенного критерия, включающего 8 частных критериев (стоимость, предельно допустимая концентрация, температура вспышки, самовоспламенения и кипения, давление пара над растворителем, предел прозрачности в УФ-свете, коэффициент распределения фенола) проведен рейтинг 200 индивидуальных и смешанных растворителей, испытанных в качестве экстрагентов фенола и его производных из водных и водно-солевых сред. Результаты исследования использованы при оптимизации спектрофотометрической методики контроля фенольного индекса и жидкостнохроматографического определения смесей фенолов в воде.

**Ключевые слова:** рейтинг растворителей, обобщенный критерий, жидкостная экстракция, подготовка пробы, химический анализ, ВЭЖХ

The general criterion includes 8 partial criterions: the cost, the most possible concentration, the temperature of the flash, the temperature of spontaneous combustions and of boiling, pressure pair on solvent, limit to transparency in UF-light, factor of the phenols sharing. By means of general criterion is organized rating of 200 individual and mixed solvents, which was tested as extraction agent of the phenols from water and water-saline solutions. The results of the study are used for optimization of spectrofotometric methods of the phenol index control and HPLC-determination of the phenols mixtures in water.

**Keywords:** rating of solvents, general criterion, liquid extraction, test preparing, chemical analysis, HPLC

### Введение

В настоящее время имеется большая база данных по коэффициентам распределения фенолов между водной (водно-солевой) и органической фазой [1-5]. Однако этот массив информации не проанализирован с точки зрения целесообразности применения того или иного варианта жидкостно-жидкостной экстракции в современных инструментальных методиках определения фенолов.

Цель работы – выполнить и обсудить рейтинговую оценку 200 гидрофобных, гидрофобно-гидрофильных и гидрофильных индивидуальных и смешанных

растворителей, испытанных в качестве экстрагентов из водных или водно-солевых преимущественно растворов фенола и его производных.

Рейтинговые оценки растворителей для различных областей применения, в том числе для жидкостной хроматографии и жидкостно-жидкостной экстракции ранее уже обсуждались авторами этой статьи [6-10]. Вместе с тем принципы формирования этих рейтингов вызывают вопросы у аналитиков-практиков, поэтому во введении мы считаем целесообразным дать фундаментальные пояснения.

Критерий оптимальности - признак, на основании которого производится сравнительная оценка возможных решений (альтернатив) и выбор наилучшего. Содержание критерия оптимальности объективно обусловлено многими факторами: экономическими и техническими аспектами, масштабами решений (отрасль производства, отдельное предприятие, цеховая лаборатория или, скажем, конкретная аналитическая задача). Принцип оптимальности заимствован из математического программирования и теории управления. Он активно используется в экономической и инженерной науках. Однако настало время широкого внедрения этого принципа в практику химического анализа. Критерий оптимальности призван помочь обосновать решение. Практическая задача обоснования решения при выборе экстрагента для экстракционно-инструментальных методик определения фенолов заключается в необходимости выбора наилучшего варианта, обеспечивающего достижение вполне определённого, т. е. заданного результата при минимальном расходе ресурсов и максимальном обеспечении ряда граничных условий, предъявляемых к растворителям нормативами по технике безопасности лабораторных работ и правилами эксплуатации измерительного прибора [6-10]. В этом случае возникает необходимость в формировании критерия оптимальности, который облегчит сравнительную оценку альтернатив. В качестве такого критерия можно использовать величину, которая, как и отдельные показатели, измеряется в дискретной шкале. Для дискретной оценки используем не порядковую, а метрическую шкалу, которая в отличие от порядковой, допускает оценку "расстояния" между двумя соседними порядками (рангами), т. е. позволяет установить количественно, насколько одна альтернатива лучше другой.

Показатель, выраженный в метрической шкале, может представлять собой число, выражающее стоимость экстрагента в условных единицах, его физико-химические и эксплуатационные свойства, характеризующие пожарную и экологическую опасность, выраженные в характерных для них размерностях.

В экономической практике часто сравнивают альтернативы, различающиеся конечными результатами и затратами типа "лучше и дороже", "хуже и дешевле". Причём результаты характеризуются несколькими показателями. Задачи подобного типа называют задачами векторной оптимизации. При этом компонентами вектора являются показатели, характеризующие степень достижения отдельных целей.

Объективная необходимость сравнивать варианты по нескольким несоизмеримым показателям является основной причиной трудностей, которые нужно преодолеть при формировании критерия оптимальности. Нельзя считать лучшим вариант, при котором один показатель невозможно дальше увеличивать, не уменьшая значения хотя бы одного из остальных (так называемый оптимум или максимум по Вильфредо Парето). Коэффициент оптимальности должен быть таким, чтобы в общем случае можно было сравнивать варианты, когда один из показателей (одна из компонент вектора) возрастает, а другой уменьшается. Главным требованием, которому должен отвечать обобщенный критерий является возможность обеспечить оценку вариантов, исходя из поставленной цели.

Формирование критерия оптимальности — главный вопрос сравнительной оценки альтернатив. При этом основным методологическим принципом является системный подход к оценке возможных решений, сущность которого заключается в том, что целесообразность тех или иных изменений объекта определяется с учётом его взаимосвязей, исходя из интересов системы, составной частью которой является рассматриваемый объект. В нашем случае система — рабочее место оператора в лаборатории и измерительный прибор. Объект — экстрагент, применяемый на стадии пробоподготовки в экстракционно-инструментальной методике.

Конкретное содержание критерия оптимальности выбирали экспертным путем после рассмотрения общих целей и установления степени соответствия различных сочетаний значений показателей, характеризующих объект, целям, которые стоят перед системой. Применение обобщенного критерия облегчает обоснование выбора экстрагента, а также выявление преимуществ и недостатков альтернативных вариантов. Однако окончательный выбор осуществляется руководителем, ответственным за принятие решения.

Одним из часто используемых в экономических расчетах, и удобным для наших целей, является обобщенный критерий, рассчитываемый по формуле:

$$R_E = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^w), \quad (1)$$

где  $R_E$  — значение критерия для  $s$ -го сольвента,  $a_i$  — коэффициент веса для  $i$ -го показателя,  $x_i^s$  — величина  $i$ -го показателя для  $s$ -го варианта сольвента,  $x_i^w$  — нормирующее значение для  $i$ -го показателя (свойства гипотетического растворителя, имеющего оптимальное значение  $i$ -го показателя),  $m$  — количество показателей. В качестве нормирующего значения для  $i$ -го параметра  $x_i^w$  в уравнении (1) на основе экспертного заключения взяли оптимальные значения, характерные для некоторых растворителей из анализируемой выборки.

Поскольку в многопараметрической векторной оптимизации одни критерии максимизируются, другие, наоборот, минимизируются, следует учитывать эти векторы. Перед частными критериями, которые максимизируются, в уравнении (1) ставится знак плюс, а перед минимизируемыми критериями — минус.

Таким образом, применение обобщенных критериев типа (1) позволяет легко и с помощью типового программного обеспечения проводить выборку растворителей из базы данных и количественно сопоставлять технические достоинства растворителей при заданных нормирующих значениях параметров и весовых коэффициентах.

## Обсуждение результатов

При выборе растворителей, пригодных к применению в качестве экстрагентов фенолов для последующего массового анализа с помощью рутинных спектрофотометрических и жидкостнохроматографических методик, требуется выполнить целый набор граничных условий. Во-первых, растворитель должен иметь сравнительно невысокую стоимость, так как при жидкостно-жидкостной экстракции расход экстрагента достаточно велик. Растворитель должен быть прозрачен в диапазоне, близком к аналитическим длинам волн (в нашем случае 270–280 нм). Не маловажным фактором является химическая и пожарная безопасность экстрагента. Этот фактор можно охарактеризовать величинами предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК), температурами вспышки

( $T_{всп}$ ), самовоспламенения ( $T_{свп}$ ) и кипения ( $T_{кип}$ ), давлением пара над растворителем ( $P_{пар}$ ) [10]. В качестве экстракционной способности можно взять экспериментальные данные по коэффициенту распределения фенола  $D$  между водным (водно-солевым) раствором и органическим растворителем.

За редким исключением компонентами экстрагентов служат легковоспламеняющиеся и весьма токсичные органические жидкости. С повышенной пожарной опасностью и химической вредностью экстрагентов аналитики вынуждены мириться из-за хорошей растворимости в них органических аналитов. Природа не создала «универсального» индивидуального растворителя, сочетающего в себе безвредность, хорошие технико-эксплуатационные свойства и высокую экстракционную способность. Поэтому для решения поставленной задачи оценивали не только индивидуальные, но и смешанные сольвенты, в том числе гидрофильные, которые образуют собственную органическую (насыщенную водой) фазу только при введении в водную фазу большого количества высаливателей.

Сопоставлять одновременно несколько параметров и оценивать преимущества или недостатки разных сольвентов сложно даже на качественном уровне. В данной работе использовали известный алгоритм поиска оптимального решения с помощью обобщенного критерия (1) [11], в который включили 8 наиболее значимых по нашему мнению параметров, приведенных в табл. 1. Чем ниже соответствующие температуры (вспышки, самовоспламенения и кипения), чем ниже ПДК и выше давление пара, тем более опасен экстрагент с точки зрения техники безопасности. Чем дешевле экстрагент, чем лучше он извлекает из водной (водно-солевой) фазы фенол, тем более пригоден для экстракции; чем он более прозрачен в УФ-свете, тем лучше для спектрофотометрического детектирования. Обобщенный критерий позволяет количественно сравнивать совокупность указанных параметров при выборе экстрагентов, проводить рейтинг их технико-эксплуатационных свойств.

Данные о свойствах индивидуальных растворителей взяли в работах [12-14]. Менее доступна информация о физико-химических свойствах смешанных сольвентов. Известно, что в целом они изменяются не аддитивно в зависимости от состава [14]. Зависимости могут быть с положительными и отрицательными отклонениями, с экстремумами, S-образной формы. Вместе с тем, при отсутствии химических реакций и сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами смешанного сольвента, эти отклонения, как правило, не превышают нескольких процентов. Поэтому в расчетах параметров бинарных растворителей приняли допущение, что в первом приближении они изменяются аддитивно от объемной доли компонентов. Например, давление пара рассчитывали по закону Дальтона, согласно которому общее давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений компонентов.

Коэффициенты веса  $a_i$  в уравнении (1) для частных критериев определяли с помощью 5-ти экспертов балльным методом, алгоритм которого подробно описан в [11].

Нами ставилась задача максимально адаптировать экстрагент к спектрофотометрическому и электрохимическому детектированию, как самостоятельным методам анализа, и как способам детектирования в гибридном методе – обращенно-фазовой ВЭЖХ с УФ и амперометрическим детектором. В нижних строках табл. 1 приведены граничные условия для частных параметров, лимитирующие область поиска оптимального решения, нормирующие значения  $x_i^w$ , векторы оптимизации и коэффициенты веса, найденные экспертным путем. Как видно из табл. 1, максимальный коэффициент веса  $a_i$  при поиске оптимального решения в выборе экстрагента к спектрофотометрической и хроматографической

методикам присвоен экстракционной способности ( $a_i = 0,3$ ), т.е. значению коэффициента распределения фенола. Несколько ниже вес у стоимости растворителя ( $a_i = 0,2$ ) и его прозрачности в УФ-свете ( $a_i = 0,15$ ). Критерии безопасности, каждый по отдельности имеет небольшой вес, однако в сумме их вес равен весу экстракционной способности. При рейтинге растворителей для выделения и концентрирования фенола на стадии экстракционной пробоподготовки в нормально-фазовой ВЭЖХ (табл. 2) векторы оптимизации и коэффициенты веса всех параметров оставили такими же, как и для варианта обращенно-фазовой ВЭЖХ, однако сделали менее жесткими граничные условия по стоимости и порогу прозрачности, иначе практически не осталось бы подходящей выборки растворителей для обсуждения результатов. При оценке экстрагентов для электрохимических методов детектирования обнулили коэффициент веса прозрачности растворителя в УФ свете и перераспределили его в пользу стоимости и экстракционной способности (табл.3).

Таблица 1. Свойства и рейтинг растворителей для жидкостно-жидкостной экстракции фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в обращенно-фазовой ВЭЖХ

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК <sub>3</sub> , мг/м <sup>3</sup>	T <sub>всп</sub> , °C	T <sub>свп</sub> , °C	P <sub>пар</sub> , мм рт. ст.	T <sub>кип</sub> , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг R <sub>E</sub>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вода:ИПС (0,3:0,7)	23	1000	18	475	21	87	205	790	50,6
Вода:ИПС (0,28:0,72)	23	1000	18	470	21	86	205	760	50,5
Вода:ИПС (0,24:0,76)	23	1000	16	460	22	86	205	720	50,5
Вода:ИПС (0,2:0,8)	24	1000	15	450	26	86	205	690	50,5
Вода:АН (0,42:0,68)	35	50	35	530	65	95	195	1370	50,5
Диацетоновый спирт	2	100	64	643	54	169	250	610	50,4
Вода:ИПС (0,4:0,6)	22	1000	20	460	20	88	205	590	50,4
Вода:ИПС (0,16:0,84)	24	1000	14	420	26	84	205	650	50,4
Вода:ИПС (0,17:0,87)	24	1000	13	410	28	84	205	630	50,4
Вода:ИПС (0,1:0,9)	24	1000	13	410	28	84	205	630	50,4
Вода:АН (0,16:0,84)	37	38	18	510	74	92	195	1340	50,4
Вода:АН (0,13:0,87)	37	35	17	510	76	90	195	1300	50,3
Вода:АН (0,1:0,9)	38	30	15	500	80	87	195	1100	50,2
Вода:ТБС (0,4:0,6)	32	190	11	540	31	90	215	730	50,1
Вода:АН (0,07:0,93)	38	25	12	500	82	85	195	950	50,1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Вода:ТБС (0,3:0,7)	35	170	13	510	36	89	215	690	50,1
Вода:АН (0,06:0,94)	39	20	10	500	85	83	195	890	50,1
Вода:ДО (0,36:0,64)	37	40	20	400	20	100	200	640	50,0
Вода:ТБС (0,24:0,76)	36	150	14	500	36	86	215	600	50,0
ЭА:ИПС (0,2:0,8)	34	800	8	405	40	90	230	250	50,0
Вода:ТБС (0,1:0,9)	39	120	15	490	37	86	215	590	50,0
Вода:ДО (0,25:0,75)	40	35	15	370	21	100	220	630	49,9
ЭА:ИПС (0,3:0,7)	35	700	5	415	45	95	230	265	49,9
Вода:ДО (0,4:0,6)	36	20	10	350	23	101	220	515	49,9
Вода:ДО (0,22:0,78)	41	23	12	350	22	100	220	580	49,9
ЭА:ИПС (0,4:0,6)	39	600	4	425	50	100	230	280	49,9
Вода:ДО (0,13:0,87)	43	23	10	330	23	100	220	550	49,8
ЭА:ИПС (0,5:0,5)	42	500	1	435	55	104	230	290	49,8
Вода:ДО (0,04:0,96)	46	20	7	310	25	100	220	515	49,8
ЭА:ИПС (0,6:0,4)	46	400	0	445	60	110	230	295	49,7
ЭА:ИПС (0,7:0,3)	49	300	-2	455	63	115	230	300	49,7
Граничные условия	<50	>5	>-20	>200	<100	>70	<250	>250	
Норма, $x_i^w$	20	300	25	440	45	100	230	500	
Вектор оптимизации	min	max	max	max	min	max	min	max	
Коэффициент веса, $a_i$	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,3	

Примечание: АН – ацетонитрил, ДО – 1,4-диоксан, ИПС – изопропанол, ТБС – трет-бутиловый спирт, ЭА – этилацетат. ПДК воды условно приняли для возможности проведения количественных расчетов равной 1000 мг/м<sup>3</sup>

Все расчеты проводили с помощью разработанной в табличном процессоре MS Excel XP рабочей книге. Чтобы отсеять заведомо неприемлемые свойства, в базе данных производили выборку растворителей по граничным условиям, используя опцию автофильтра. Граничные условия устанавливали также экспертным путем. В табл. 1 даны итоги расчетов обобщенного критерия для растворителей с максимально высокими значениями  $R_E$  для обращенно-фазового варианта ВЭЖХ. Выяснилось, что при подборе наилучшего ассортимента экстрагентов первостепенное значение имеет даже не величина обобщенного критерия, а граничные условия. В результате отсева мы получили в качестве оптимальных

экстрагентов смеси изопропанола, ацетонитрила и диоксана с водой, «работающие» только в присутствии высаливателей. В числе оптимальных экстрагентов особо хочется выделить азеотропную смесь ацетонитрила с водой, которая легко возвращается на повторное использование простой перегонкой. Смеси этилацетата и изопропилового спирта могут использоваться не только в обращенно-, но и в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ на стадии пробоподготовки.

Таблица 2. Свойства и рейтинг растворителей для жидкостно-жидкостной экстракции фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в нормально-фазовой ВЭЖХ

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	T <sub>всп</sub> , °C	T <sub>свп</sub> , °C	P <sub>пар</sub> , мм рт. ст.	T <sub>кип</sub> , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг
ГК:ИПС 0,1:0,9	26	900	5	390	37	80	200	620	0,30
ГК:ИПС (0,2:0,8)	27	850	3	380	40	79	200	640	0,27
ГК:ИПС (0,3:0,7)	27	750	-3	370	55	78	200	680	0,23
ГК:ИПС (0,4:0,6)	28	700	-4	350	65	76	200	700	0,19
ГК:ИПС (0,5:0,5)	29	650	-5	331	77	76	200	730	0,17
ГК:ИПС (0,6:0,4)	30	550	-6	300	73	71	200	680	0,09
ГК:ИПС (0,7:0,3)	31	500	-11	270	72	68	200	500	-0,06
ГК:ИПС (0,8:0,2)	32	450	-15	265	70	60	200	310	-0,21
2-Бутанол	23	150	24	400	18	100	220	300	-0,07
ЭА	60	100	-9	470	74	126	256	683	-0,36
Бутилацетат	60	100	-9	470	18	100	256	590	-0,37
ЭА:БС 0,3:0,7	38	60	14	450	20	120	256	300	-0,29
ЭА:БС 0,4:0,6	41	80	11	450	35	120	256	350	-0,31
ЭА:БС 0,5:0,5	44	105	10	450	39	120	256	380	-0,32
ЭА:БС 0,6:0,4	47	135	5	450	45	120	256	390	-0,35
ЭА:БС 0,7:0,3	50	150	0	450	50	120	256	400	-0,38
ЭА:БС 0,8:0,2	53	185	-2	450	60	120	256	380	-0,43
ЭА:БС 0,9:0,1	56	195	-7	450	70	120	256	340	-0,50
Граничные условия	≤60	>5	>-20	>200	<100	>70	≤250	>250	
Коэффициент веса, a <sub>i</sub>	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,3	

Примечание: ГК – гексан, БС – 1-бутанол, ИПС – изопропанол, ЭА – этилацетат

Как видно из табл. 2 в рейтинг гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных экстрагентов, пригодных для УФ детектирования фенола в пробе не попали различные кетоны, их смеси с разбавителем, ароматические и галогенпроизводные углеводородов, лактоны и лактамы и прочие, испытанные ранее Коренманом Я.И. с соавторами в качестве экстрагентов [1-4]. В качестве основных причин является высокая стоимость растворителей при умеренной экстракционной способности и

сравнительно большой оптической плотности, уменьшающей чувствительность определения фенолов.

Таблица 3. Свойства и рейтинг растворителей для жидкостно-жидкостной экстракции фенола из водно-солевых сред для пробоподготовки в обращенно-фазовой ВЭЖХ с амперометрическим детектором

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК <sub>3</sub> , мг/м <sup>3</sup>	T <sub>всп</sub> , °C	T <sub>свп</sub> , °C	P <sub>пар</sub> , мм рт. ст.	T <sub>кип</sub> , °C	Предел в УФ, нм	D	Рейтинг
Вода:ИПС (0,24:0,76)	23,3	1000	16	460	22	86	205	720	50,5
Вода:ИПС (0,2:0,8)	23,5	1000	15	450	26	86	205	690	50,5
Вода:АН (0,42:0,68)	35,1	50	35	530	65	95	195	1370	50,5
Вода:ИПС(0,4:0,6)	22,4	1000	20	460	20	88	205	590	50,4
Вода:ИПС (0,16:0,84)	23,7	1000	13,9	420	26	84	205	650	50,4
Вода:ИПС (0,17:0,87)	23,9	1000	12,5	410	28	84	205	630	50,4
Вода:ИПС (0,1:0,9)	23,9	1000	12,5	410	28	84	205	630	50,4
Вода:АН (0,16:0,84)	36,5	38	18	510	74	92	195	1340	50,4
Вода:АН (0,13:0,87)	37,1	35	17	510	76	90	195	1300	50,3
Вода:АН (0,1:0,9)	37,7	30	15	500	80	87	195	1100	50,2
Вода:ТБС (0,4:0,6)	32,4	190	11	540	31	90	215	730	50,1
Вода:АН (0,07:0,93)	38,5	25	12	500	82	85	195	950	50,1
Вода:ТБС (0,3:0,7)	34,6	170	12,5	510	36	89	215	690	50,1
Вода:АН (0,06:0,94)	38,6	20	10	500	85	83	195	890	50,1
В:ДО (0,36:0,64)	36,8	40	20	400	20	100	200	640	50,0
В:ТБС (0,24:0,76)	35,9	150	14	500	36	86	215	600	50,0
Вода:ТБС (0,1:0,9)	39,0	120	15	490	37	86	215	590	50,0
Вода:ДО (0,25:0,75)	39,8	35	15	370	21	100	220	630	49,9
Вода:ДО (0,4:0,6)	35,7	20	10	350	23	101	220	515	49,9
Вода:ДО (0,22:0,78)	40,7	23	12	350	22	100	220	580	49,9
Вода:ДО (0,13:0,87)	43,1	23	10	330	23	100	220	550	49,8
Вода:ДО (0,04:0,96)	45,6	20	7	310	25	100	220	515	49,8
Коэффициент веса, $a_i$	0,25	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0	0,35	

В целом, рейтинг этих растворителей на 2 порядка хуже по величине  $R_E$ . Этот рейтинг привел к «закрытию». Из него можно заключить, что применение гидрофобных и гидрофобно-гидрофильных экстрагентов, а также нормально-фазовой ВЭЖХ в массовых анализах фенола и его производных не целесообразно.

Что касается экстрагентов для пробоподготовки к электрохимическим методам детектирования, отметим, что наибольший рейтинг получили практически те же гидрофильные растворители, что и растворители для обращенно-фазовой



ВЭЖХ (табл. 3), это смеси ацетонитрила, изопропанола и диоксана с водой. Для электрохимических детекторов важна электропроводность растворителей, их смешиваемость с буферными растворами и растворами некоторых солей.

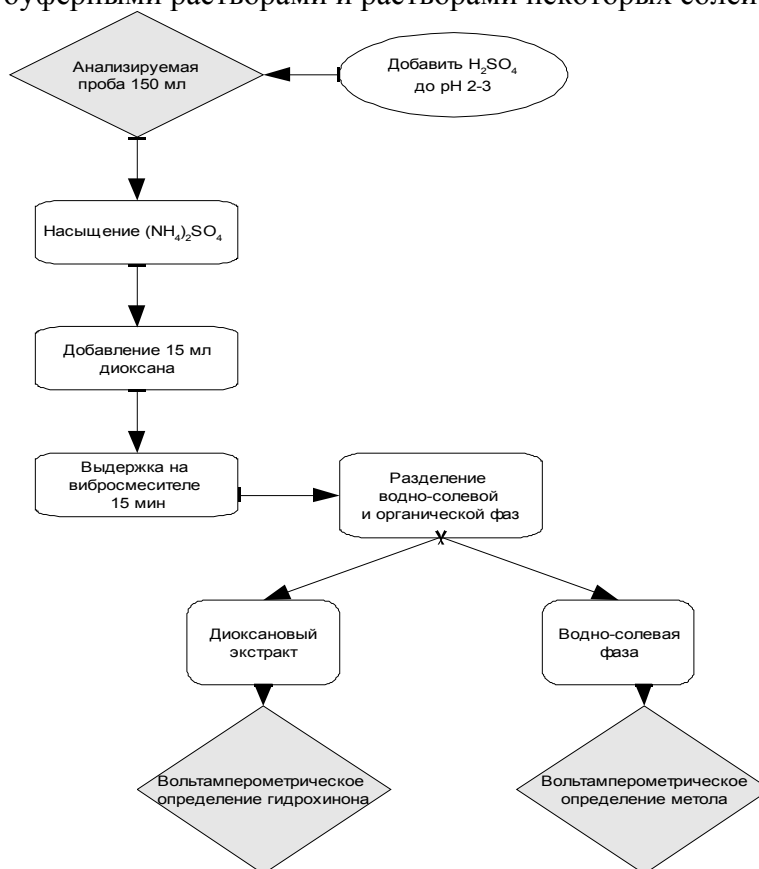


Рис.1. Блок-схема вольтамперометрического определения гидрохинона и метола в сточных водах

Экстракционные системы на основе ацетонитрила, диоксана и изопропанола успешно испытаны в стадии пробоподготовки в усовершенствованных методиках, в которых состав экстракционной системы максимально приближен к рабочему составу растворителей, применяемых в качестве раствора пробы или в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ. На рис.1 приведена блок-схема вольтамперометрического определения гидрохинона и метола, в котором в основе экстракционной системы использовали диоксан. А в табл.4 даны итоги проверки правильности данной методики.

Таблица 4. Результаты вольтамперометрического определения метола и гидрохинона,  $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $F_{\text{табл}}=6,4$ ,  $F_{\text{экср}}=5,2$

Введено, мг/л		Найдено, мг/л	
метол	гидрохинон	метол	гидрохинон
1,00	1,00	0,98±0,08	1,03±0,08
0,10	0,10	0,09±0,007	0,11±0,008
0,01	0,01	0,01±0,001	0,01±0,001

На рис.2 приведена схема обращенно-фазового ВЭЖХ определения двухатомных фенолов в воде. Достоверность полученных результатов также проверяли методом «введено-найденно». Суммарная неучтенная систематическая

погрешность составляла 1,25 % при  $n=5$ ;  $P=0,95$ ;  $t_{табл} = 2,78$ ;  $F_{табл} = 6.4$ . Результаты хроматографического определения гидрохинона, резорцина и пирокатехина в 2-х модельных водных пробах приведены в табл. 5

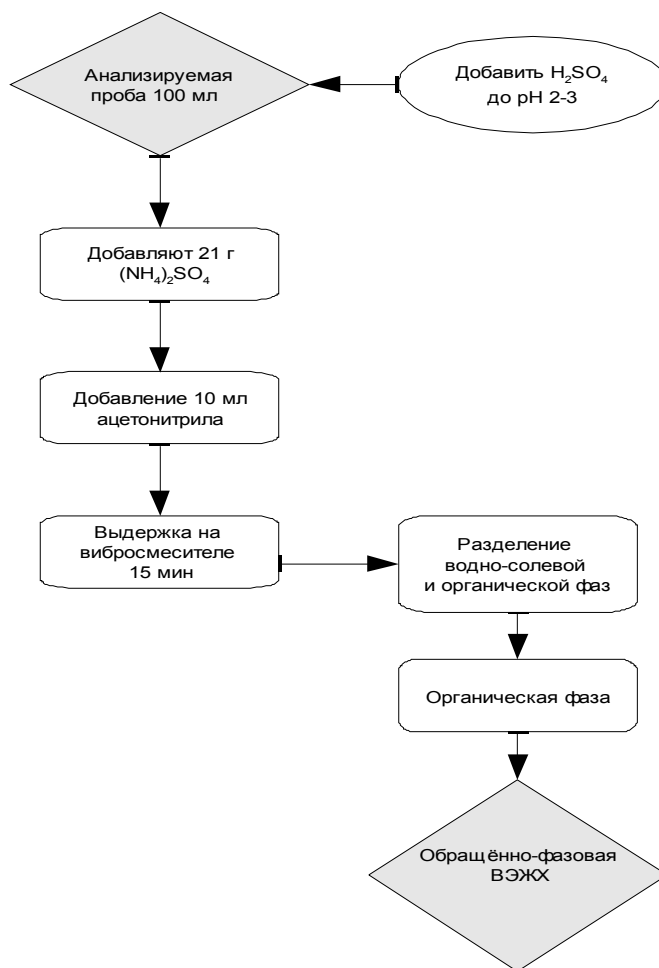


Рис.2. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения фенола в водных пробах

Таблица 5. Результаты определения двухатомных фенолов в воде ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Введено, мг/л			Найдено, мг/л			$S_r$
гидрохинон	резорцин	пирокатехин	гидрохинон	резорцин	пирокатехин	
1,023	1,015	0,996	1,009±0,081	1,007±0,082	1,002±0,052	0,070
0,105	0,098	0,102	0,097±0,008	0,103±0,017	0,105±0,016	0,015

Ацетонитрил успешно применен в экстракции фенолов из строительных отделочных материалов рулонного и плиточного типа для последующего определения фенольного индекса спектрофотометрическим методом и определения смеси низших фенолов и фенольных антиоксидантов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ (рис.3)

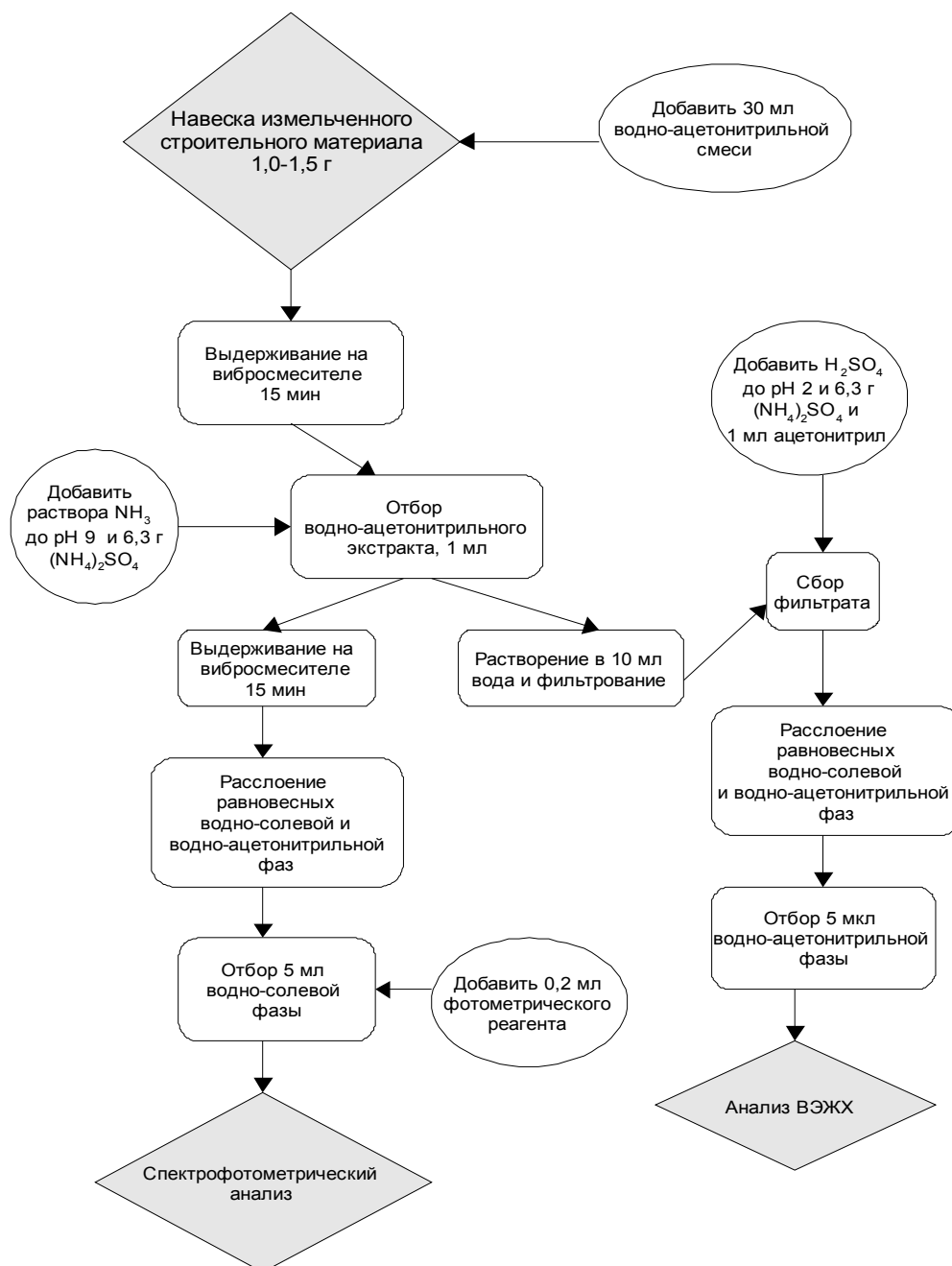


Рис.3. Единая блок-схема анализа строительных и отделочных материалов по спектрофотометрической и хроматографической методикам

Найдено применение и изопропанольным экстракционным системам. Была выдвинута рабочая гипотеза, заключающаяся в том, что при введении в растительные масла водно-изопропанольного раствора  $\text{NH}_3$  фенолы переходят в ионную форму и мигрируют из масляной в изопропанольную фазу. Затем при подкислении и действии высаливателя можно получить изопропанольный экстракт молекулярных фенолов (рис.4). Идея реализована в методике ВЭЖХ определения фенолов в гидрофобных жидкостях (рис.5).

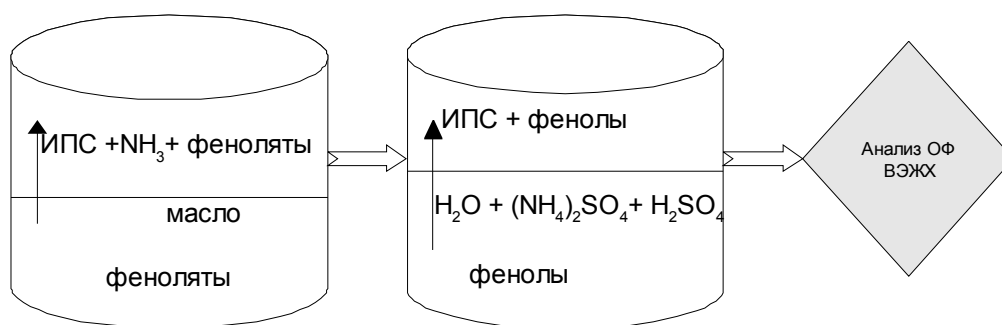


Рис. 4. Схема двойной жидкостной экстракции фенолов изопропанолом из гидрофобной жидкости

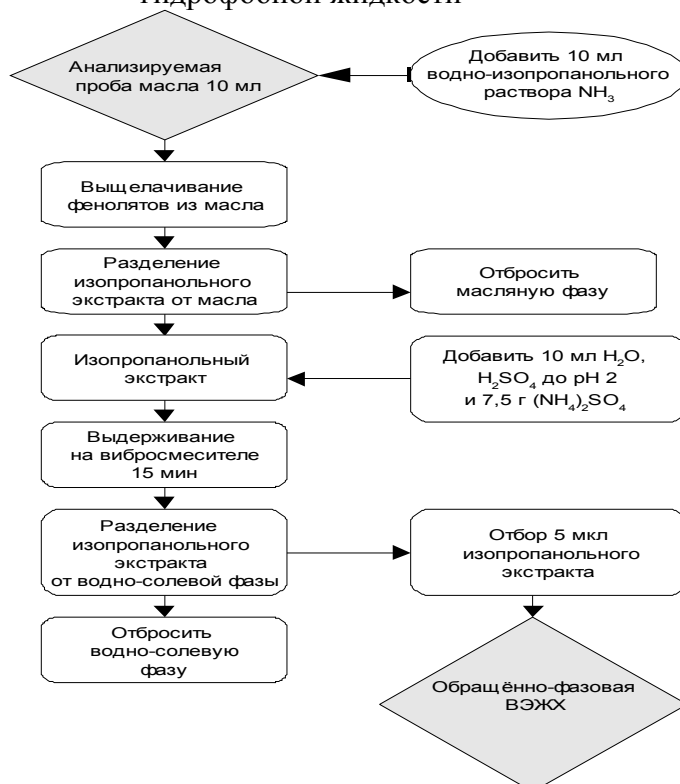


Рис. 5. Блок-схема методики определения фенольных соединений в растительных и трансформаторном маслах с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ

Таблица 6. Результаты определения фенола, крезолов, *о-трет*-бутилфенола и ионола в модельных смесях, введенных в растительное масло

Введено, мг/л	Найдено, мг/л				W, %
	фенол	сумма неразделенных крезолов	<i>о-трет</i> -бутилфенол	ионол	
фенол, <i>о</i> -, <i>м</i> - и <i>п</i> -крезол, <i>о-трет</i> -бутилфенол, ионол					
1,00	1,05±0,05	3,07±0,07	0,98±0,04	0,97±0,03	4,8
0,10	0,09±0,007	0,29± 0,008	0,11±0,006	0,09±0,004	7,7

В табл. 6. приведены итоги проверки методики, представленной на схеме в рис.5 на правильность. Следует отметить, что метод обращенно-фазовой ВЭЖХ мало селективен для ароматических *o*-, *m*- и *n*-изомеров, поэтому он позволяет определить только сумму крезолов, но этот метод достаточно селективен, чтобы определить содержание низших фенолов в присутствии фенольных антиоксидантов типа ионола, агидола-2 и др.

Таким образом, многопараметрическая оптимизационная процедура на количественно формализованном уровне показала, что для рутинных аналитических задач предпочтение следует отдавать смешанным с водой гидрофильным растворителям.

### Список литературы

1. Коренман Я.И. Экстракция фенолов.-Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973. 216 с.
2. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений: Справ. Воронеж: Изд-во ВорГУ, 1992. 336 с.
3. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. Воронеж: Из-во ВорГТА., 2005. 260 с.
4. Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Подолина Е.А. Извлечение фенола и его гомологов бинарными смесями кетонов из водных растворов//Журн. прикладной химии. 1993. Т.66, вып.10. С. 2300-2304.
5. Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А. Влияние состава бинарных растворителей на экстракцию фенолов из водных сред// Журн. физич. химии. 2007. Т.81, №12. С. 2278-2283.
6. Рудакова Л.В., Савушкин Р.В., Селеменев В.Ф., Хрипушин В.В. Экстракционно-спектрофотометрическое определение аскорбиновой и никотиновой кислот//Вестник ВорГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2008. №1, С.45-49.
7. Рудаков О.Б., Селеменев В. Ф., Рудакова Л.В. Количественные критерии выбора оптимальных растворителей для ВЭЖХ//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1998. Вып. 23. С. 251-258.
8. Рудаков О.Б., Хрипушин В. В., Селеменев В.Ф., Коновалов В.В. Рейтинг растворителей для микроколоночной ВЭЖХ//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 24. С. 45-47.
9. Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Селеменев В.Ф., Бочарова О. Н., Рудакова Л.В. Рейтинг растворителей для ВЭЖХ с рефрактометрическим детектированием//Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1998. Вып. 24. С. 82-85.
10. Рудаков О.Б., Беляев Д.С., Паринов Д.Б., Рудакова Л.В. Обобщенный критерий химической и пожарной безопасности сольвентов// Пожарная безопасность. 2005. №6, С.81-85
11. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. - СПб.: ВНУ-Санкт-Петербург, 1997. 384 с.
12. Химия. Большой энциклопедический словарь. М.: Большая Российская Энциклопедия. 1998. 792 с.
13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия. 1991. - 432 с.
14. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж: Изд-во ВорГУ, 2003. 300 с.

**Рудакова Людмила Васильевна** - к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и клинической фармации Воронежской государственной медицинской академии им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, тел. (4732) 20-81-85

**Подолina Елена Алексеевна** - к.х.н., доцент кафедры химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 36-93-50

**Рудаков Олег Борисович** - д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского архитектурно-строительного университета, Воронеж

**Rudakova Lyudmila V.** - k.kh.n., assistant professor of the chair of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy of Voronezh state medical academy, Voronezh, e-mail: [robi@vmail.ru](mailto:robi@vmail.ru)

**Podolina Elena A.** - k.kh.n., assistant professor of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh

**Rudakov Oleg B.** - d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh