



УДК 544

Экстракционно-инструментальные способы определения дигидроксибензолов

Подолова Е.А., Рудаков О.Б.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 3.06.2010 г.

Аннотация

Изучены возможности экстракционно-инструментальных способов определения двухатомных фенолов с использованием спектрофотометрического и электрохимического детектирования. Показано, что наиболее информативным является способ жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: дигидроксибензолы, жидкостная экстракция, спектрофотометрия, вольтамперометрия, жидкостная хроматография

The extraction instrumental methods of determining diatomic phenols by using spectrophotometric and electrochemical detection were studied. It is shown that the most informative is the way liquid chromatography.

Keywords: dihydroxybenzene, liquid extraction, spectrophotometry, voltammetry, liquid chromatography

Введение

Дигидроксибензолы относятся к нелетучим производным фенола и характеризуются достаточно высокими значениями ПДК для водных растворов. Основные способы поступления фенолов в водные растворы – сточные воды производства пластмасс, киноматериалов, красителей, предприятий фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности. Для концентрирования и выделения дигидроксибензолов применены экстракционно-сорбционный способ и жидкостно-жидкостная экстракция гидрофильными растворителями в присутствии высаливателя и на холоду.

Цель работы – разработка новых эффективных способов концентрирования дигидроксибензолов с применением различных инструментальных способов определения в воде.

Предложен экстракционно-спектрофотометрический способ определения дигидроксибензолов [1] в водных растворах включающий экстракционно-сорбционный способ концентрирования. Анализ проводят по следующей схеме: 100 мл водного раствора, содержащего дигидроксибензолы, подкисляют H_2SO_4 до pH 2-3 и вносят импрегнированный пенополиуретан и экстрагируют на вибросмесителе. Затем после расслаивания фаз отделяют водную фазу, подщелачивают до pH 9 и

добавляют диазотированный 4-нитроанилин. Полученный окрашенный в желтый цвет раствор фотометрируют на спектрофотометре.

Правильность разработанного экстракционно-спектрофотометрического определения дигидроксибензолов в водных растворах оценена методом «введено-найденно», предел обнаружения 10^{-3} мг/л, способ неселективен (возможно суммарное определение дигидроксибензолов), суммарная относительная погрешность определения не превышает 10 %, продолжительность единичного анализа 30-45 мин. Экстракционно-сорбционная система вода – импрегнированный трибутилфосфатом пенополиуретан характеризуется высокой эффективностью, однако она не совместима с другими инструментальными методами анализа.

Раздельное определение дигидроксибензолов возможно при анализе электрохимическими и хроматографическими методами анализа. Так, сточные воды фотолабораторий содержат значительные количества метола и гидрохинона. Нами разработан экстракционно-вольтамперометрический способ раздельного определения метола и гидрохинона. Алгоритм анализа: 500 мл водного раствора насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, подкисляют H_2SO_4 до pH 2-3 и добавляют 10 мл диоксана и встряхивают на вибросмесителе. Затем отделяют водную фазу от органической фазы и проводят определения: метол определяют вольтамперометрически в водно-солевом растворе, а гидрохинон в водно-диоксановой фазе.

Таблица 1. Результаты вольтамперометрического определения метола и гидрохинона, $n=5$, $P=0,95$, $F_{\text{табл}}=6,4$, $F_{\text{эсп}}=5,2$

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

Правильность предложенного экстракционно-вольтамперометрического способа определения метола и гидрохинона оценена методом «введено-найденно» (табл.1), линейная зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией гидрохинона и метола сохраняется в интервале 0,01-1,00 мг/л, предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,005 мг/л. Методика апробирована на модельных растворах и подтверждена патентом РФ [2].

Для концентрирования дигидроксибензолов из водных растворов предложено применять ацетонитрил в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или при низких температурах ($-10 \div -2$ °С) [3-5]. Жидкостно-жидкостная экстракция дигидроксибензолов в присутствии высаливателя: 100 мл водного раствора насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, подкисляют H_2SO_4 до pH 2-3 и добавляют ацетонитрил и встряхивают на вибросмесителе. После расслаивания фаз водно-ацетонитрильную фазу отделяют. Холодная жидкостно-жидкостная экстракция: 10 мл водного раствора подкисляют H_2SO_4 и помещают в морозильную камеру. После расслаивания фаз водно-ацетонитрильную фазу отделяют.

Полученная различными способами экстракции водно-ацетонитрильная фаза идеально совместима с обращенно-фазовым вариантом ВЭЖХ [3-5]. Правильность экстракционно-хроматографического способа определения дигидроксибензолов, выполненного по разработанной нами методике [4,6] оценена методом «введено-найденно» (табл.2).

Таблица 2. Результаты хроматографического определения дигидроксibenзолов в водных пробах ($n=5$, $P=0,95$)

Введено, мг/л			Найдено, мг/л			S_r
резорцин	пирокатехин	гидрохинон	резорцин	пирокатехин	гидрохинон	
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

Суммарная неучтённая 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 двух модельных водных пробах приведены в табл. 2. Предел обнаружения (c_{min}), рассчитанный по $3s$ -критерию, составляет 0,05 мг/л. Полученные результаты надежны ($t_{расч} < t_{табл}$) и воспроизводимы. Систематическая погрешность среднего результата незначима, поэтому можно считать, что доверительная граница суммарной погрешности равна доверительной границе случайной погрешности. Экстракционно-хроматографическая методика контроля дигидроксibenзолов запатентована [6].

Таким образом, методика ВЭЖХ с экстракционной пробоподготовкой, сочетая в себе преимущества спектрофотометрического (или электрохимического) детектирования и хроматографического разделения отдельных аналитов, является наиболее целесообразной для контроля содержания дигидроксibenзолов в объектах окружающей среды.

Список литературы

1. Пат. 2324675 Россия, МПК С1 G 01 № /. Способ концентрирования резорцина из водных растворов / Л.А.Харитоновна, С.П.Калинкина, Е.А. Подолина, О.Б.Рудаков // Изобретения. – 2008. – Бюл. №3.
2. Пат. 2172952 Россия, МПК 7 G 01 N 27/48. Способ определения метола и гидрохинона в водных растворах / Харитоновна Л.А., Коренман Я.И., Подолина Е.А. // Изобретения. – 2001. – Бюл. №24.
3. Рудаков О.Б., Хорохорина Е.А., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Рудакова Л.В. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, Вып. 2. – С. 339-345.
4. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хорохорина Е.А., Харитоновна Л.А. применение ацетонитрила для извлечения двухатомных фенолов из водно-солевых растворов с последующим определением методом ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 5. – С. 514-518.
5. Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Рудакова Л.В. Низкотемпературная жидкостная экстракция как способ пробоподготовки фенолов для анализа методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т. 65, № 2. – С. 121-123
6. Пат. 2315994 Россия, МПК С1 G 01 №30/02. Способ определения дигидроксibenзолов в водных растворах / Харитоновна Л.А., Рудаков О.Б., Подолина Е.А., Хорохорина Е.А., Харитонов И.Д. // Изобретения. – 2006. – Бюл. №3.

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

Подолina Елена Алексеевна – к.х.н., доцент, докторант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Rudakov Oleg B. - d.ch.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, rudakov@vgasu.vrn.ru

Podolia Elena A. - PhD, associate professor, Ph.D. Department of Chemistry, Voronezh State Architectural University, Voronezh