

Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А.



# Экспрессные методы контроля качества и безопасности технических материалов

Монография

РЕКОМЕНДОВАНО АССОЦИАЦИЕЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ ВУЗОВ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Воронежский государственный технический университет»

**О.Б. Рудаков Е.А. Хорохордина**

***ЭКСПРЕССНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА  
И БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***

**Монография**

**Воронеж 2017**

УДК 543  
ББК 24.4  
Р 83

**Рецензенты:**

*П.Т. Суханов, д-р хим. наук, профессор  
кафедры физической и аналитической химии  
Воронежского государственного университета инженерных технологий;  
А.Н. Зяблов, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии  
Воронежского государственного университета*

**Рудаков, О.Б.**

**Р 83 Экспрессные методы контроля качества и безопасности технических материалов:** монография / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина. – Воронеж : ВГТУ, 2017. – 105 с.  
ISBN 978-5-7731-0512-1

В монографии обсуждены экстракционно-инструментальные методы определения органических экотоксикантов в технических и строительных материалах. Рассмотрены приемы оптимизации состава и совместимости эффективных экстракционных систем с различными инструментальными методами определения фенолов в гидрофобных и гидрофильных матрицах: отделочных полимерсодержащих строительных материалах, водных смывах, пищевой таре и др. Для мониторинга экотоксикантов предложено использование бюджетных методов, основанных на применении ТСХ, цветометрии и фотоколориметрии. Рассмотрены также методики, основанные на применении ВЭЖХ.

В издании содержится справочный материал по освещаемой проблематике, который может быть необходим для научных сотрудников, студентов специалитета и бакалавриата, магистрантов и аспирантов всех уровней подготовки. А также для студентов среднего профессионального образования, обучающихся по специальности «Технология аналитического контроля химических соединений».

Ил. 41. Табл. 45. Библиогр.: 99 назв.

УДК 543  
ББК 24.4

*Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом ВГТУ*

ISBN 978-5-7731-0512-1

© Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., 2017  
© Оформление. ВГТУ, 2017

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	5
<b>Принятые сокращения</b> .....	7
<b>Глава 1. Методы экстракции и химического анализа фенольных экотоксикантов в конденсированных средах</b> .....	8
<i>1.1. Строение, физико-химические и токсикологические свойства фенольных экотоксикантов</i> .....	8
<i>1.2. Методы выделения и концентрирования фенольных соединений из воды, растворителей и твёрдой фазы</i> .....	14
1.2.1. Экстракционные методы концентрирования.....	14
1.2.2. Сорбционные методы концентрирования.....	17
1.2.3. Мембранные методы концентрирования.....	18
1.2.4. Криометоды концентрирования.....	18
<i>1.3. Физические и физико-химические методы определения фенолов</i> .....	19
1.3.1. Колориметрические и спектрофотометрические методы.....	19
1.3.2. Хроматографические методы.....	20
1.3.3. Хромато-масс-спектрометрия.....	24
1.3.4. Цветометрия с использованием цифровых устройств.....	26
<b>Глава 2. Оптимизация составов экстрагентов и элюентов для экстракционно-хроматографических способов определения фенольных аналитов</b> .....	30
<i>2.1. Тестирование растворителей для жидкостной экстракции и жидкостной хроматографии с помощью обобщенных критериев</i> .....	30
<i>2.2. Модификация состава ацетонитрильного экстрагента для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции алкилфенолов</i> .....	38
<i>2.3. Влияние концентрации фенолов на межфазное натяжение в низкотемпературной экстракционной системе ацетонитрил – этилацетат – водный раствор</i> .....	43
<i>2.4. Влияние концентрации фенолов на межфазное натяжение в низкотемпературной экстракционной системе ацетонитрил – изопропанол – этилацетат – водный раствор</i> .....	48
<i>2.5. Влияние состава смешанного экстрагента на его температуру кипения</i> .....	51
<b>Глава 3. Усовершенствование способов определения фенольных аналитов в различных материалах</b> .....	54
<i>3.1. Применение сканерметрии в контроле качества отделочных материалов</i> .....	54
<i>3.2. Определение фенолов в отделочных строительных материалах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией</i> .....	60
<i>3.3. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ</i> .....	70

3.4. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре.....	75
3.5. Определение пара-ацетаминифенола с применением ВЭЖХ, ТСХ, фотоколориметрии и цифровой цветометрии.....	79
3.6. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом ВЭЖХ.....	85
3.7. Цветометрический контроль свободного формальдегида в карбамидоформальдегидной смоле.....	89
<b>Заключение</b> .....	97
<b>Библиография</b> .....	99

## Введение

В книге представлен обзор разработок кафедры химии ВГАСУ (ныне кафедры химии и химической технологии материалов ВГТУ) в области пробоподготовки и химико-аналитического контроля экотоксикантов (загрязнителей) технических и строительных материалов. Рассмотрены основные достижения кафедры и метрологические характеристики методов определения в первую очередь экотоксикантов фенольного типа. Показано, что при определении в материалах этих аналитов на фоне различных ингредиентов, характеризующих качество и безопасность технической продукции наиболее информативны гибридные методы, сочетающие газовую хроматографию (ГХ), жидкостную хроматографию (ЖХ), в первую очередь высокоэффективную (ВЭЖХ), с новейшими разработками в области подготовки проб, такими как жидкостно-жидкостная и твердофазная экстракция (ЖЖЭ и ТФЭ). Гибридный подход дает множество преимуществ при выполнении химико-аналитических работ в таких сложных матрицах, как композитные строительные материалы. ЖЖЭ и ТФЭ в сочетании с хроматографическими разделяющими системами активно используют для концентрирования и анализа свободных алкилфенолов в различных средах и материалах. В процессах ЖЖЭ, ТФЭ и ЖХ аналитов ключевую роль играют растворители. В ЖЖЭ наблюдается распределение компонентов между несмешивающимися гидрофобной и гидрофильной фазами, в ТФЭ и ЖХ межмолекулярные взаимодействия также приводят к переносу молекул или частиц в системе из двух несмешивающихся фаз – стационарной и подвижной. Зачастую твердая матрица сорбента стационарной фазы представляет собой неподвижный слой жидкой фазы, удерживающийся за счет сорбции у поверхности сорбента и отличающийся от состава подвижной фазы в потоке элюента. Таким образом, и при экстракции, и при хроматографировании мы в максимальном количестве случаев имеем дело с коэффициентами распределения между несмешивающимися фазами.

В России, как и во всем мире активно используют полимерные материалы в строительстве, в приборостроении, в пищевой и фармацевтической отраслях. Нередко эти материалы технического и бытового назначения изготовлены из недорогих полимеров, в которых содержание свободных вредных веществ – мономеров, пластификаторов, стабилизаторов, консервантов и антиоксидантов может превышать безопасные для здоровья человека концентрации, поэтому аналитический контроль экотоксикантов в этих материалах стал насущной и злободневной проблемой.

Одними из успешно развивающихся химических производств в России являются технологии поликонденсации фенолов с формальдегидами или его производными, то есть изготовление фенолформальдегидных смол. Основной областью применения данных смол в производстве строительных материалов является их использование в качестве компонента фенопластов, лакокрасочных составов, связующего при изготовлении материалов как из склеенных полуфаб-



рикатов (например, фанера), так и из отходов древесины (например, ДСП).

Вместе с тем технологии производства, особенно в секторе мелкого и среднего частного бизнеса, далеки от современных стандартов, поэтому необходимо разрабатывать способы тест-контроля токсичных веществ с применением простых и недорогих методик химического анализа, для этих целей подходят оптические методы и тонкослойная хроматография (ТСХ). Эти методы подходят для рутинного мониторинга содержания свободных экотоксикантов в материалах. Они являются экспрессными и экономически обоснованными.

Одними из самых распространенных загрязнителей воздушной среды жилых домов является формальдегид и фенол. Фенол и его производные входят в состав многих композиционных полимерных материалов или как мономеры, или как антиоксидантные или консервирующие добавки. Они имеют различную токсичность, но способны аккумулироваться в организме и вызывать те или иные нарушения здоровья человека. Концентрация формальдегида в жилых и производственных помещениях может превышать ПДК и зависит от насыщенности помещения полимерами.

Следует отметить, что для фенольных экотоксикантов и формальдегида характерно наличие достаточно большого числа высокочувствительных цветных реакций, применяемых в колориметрии и ТСХ. Интенсивное развитие компьютерного программного обеспечения (ПО) для получения, обработки и хранения цифровых изображений привело к широкому внедрению в аналитическую практику различных устройств, совмещенных с ПК, в которых видеосигнал используется в качестве аналитического: цифровые фото- и видеокамеры, планшетные сканеры. Поэтому применение цифровой цветометрии (ЦЦМ) в мониторинге производных фенола и формальдегида в различных материалах и средах имеет большую перспективу.

Актуальной проблемой является извлечение и концентрирование экотоксикантов из анализируемых проб. В этом плане, жидкостная экстракция, является незаменимым методом, в котором есть еще неиспользованные резервы для усовершенствования технических и экономических характеристик, в частности, для методик массового мониторинга требуется научно обосновать и практически реализовать применение максимально безопасных с точки зрения токсичности, пожаровзрывобезопасности, совместимости со способом детектирования и доступности по цене смешанных экстрагентов для заданных аналитов.

На кафедре химии ВГАСУ за период с 2004 г. по настоящее время зародилась и развилась научная школа в области аналитической химии материалов, в которой было подготовлено 6 докторов наук (Рудаков О.Б., Брындина Л.В., Григорьев А.М., Глазков С.С., Подолина Е.А., Никитина С.Ю.), 7 кандидатов наук химического и технического профиля (Байдичева О.В., Григорьев А.М., Данилюк А.А., Кудухова И.Г., Хорохордина Е.А., Фан Винь Тхинь, Чан Хай Данг), внесших заметный вклад в область контроля качества и безопасности материалов и окружающей среды. Часть этих разработок, в которой непосредственное участие приняли авторы, включена данную монографию.

### Принятые сокращения

- БФА – бисфенол А;  
ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;  
ВЭЖХ-МС – ВЭЖХ , совмещенная с масс-спектрометрией;  
ГГБ – гидрофильно-гидрофобный баланс;  
ГЖХ – газо-жидкостная хроматография  
ГХ-МС – газовая хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией  
ЖЖЭ – жидкостно-жидкостная экстракция;  
КГЖХ – капиллярная газо-жидкостная хроматография;  
ЛД – лепестковая диаграмма;  
НЖЖЭ – низкотемпературная жидкостно-жидкостная экстракция;  
НФ – неподвижная (стационарная) фаза;  
НФХ – нормально-фазовая жидкостная хроматография;  
ОФХ – обращенно-фазовая жидкостная хроматография;  
ПС – планшетный сканер;  
ПФ – подвижная фаза;  
СФД – спектрофотометрический детектор;  
ТСХ – тонкослойная жидкостная хроматография;  
ТФЭ – твердофазная экстракция;  
УФД – ультрафиолетовый детектор;  
УЭЖХ – ультраэффективная жидкостная хроматография;  
ФКМ – фотоколориметрия;  
ЦЦМ – цифровая цветометрия;  
ЦФК – цифровая фотокамера;  
ХМС – хромато-масс-спектрометрия;



## Глава 1. Методы экстракции и химического анализа фенольных экотоксикантов в конденсированных средах

### 1.1. Строение, физико-химические и токсикологические свойства фенольных экотоксикантов

Фенолы – ароматические гидроксилсодержащие соединения. По числу групп –ОН в молекуле различают одно-, двух-, трех- и многоатомные фенолы. Ароматические кольца могут быть изолированными (например, у БФА) или конденсированными (нафтолы, антролы и др.). Одноатомные фенолы (фенол, крезолы,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолы), двухатомные фенолы – пирокатехин, резорцин и гидрохинон, трехатомные фенолы (пирогаллол, гидроксигидрохинон и флороглюцин) широко применяют в химической промышленности, в том числе для получения самых разнообразных композиционных материалов строительного, технического и бытового назначения. Фенолы – бесцветные или окрашенные кристаллы либо аморфные вещества с сильным характерным запахом. Они хорошо растворимы в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, ограниченно – в бензоле, воде. Фенолы – реакционноспособные вещества, слабые кислоты, с щелочами образуют соли – феноляты, по группе –ОН алкилируются с образованием простых эфиров, с хлорангидридами карбоновых кислот образуют сложные эфиры, вступают и в другие типичные для фенола реакции. Фенолы конденсируются с карбонильными соединениями с образованием фенольных смол, легко окисляются, с хромофорным реагентом  $FeCl_3$  дают интенсивное окрашивание: фенол, резорцин и  $\alpha$ -нафтол – фиолетовое; крезолы, 2,4-ксиленол, гидрохинон – синее;  $\beta$ -нафтол и пирокатехин – зеленое. В живой природе свободные фенолы встречаются редко, хотя их производные широко распространены в растениях в виде антоцианов, флавоноидов, танинов, лигнинов и др.

Фенолы выделяют из каменноугольной смолы, получают окислением ароматических углеводородов, гидролизом арилгалогенидов, щелочным плавлением ароматических сульфокислот, из ароматических аминов и солей диазония. Фенолы применяют в производстве феноло-альдегидных смол, полиамидов, полиарилатов, эпоксидных смол, красителей, антиоксидантов, бактерицидов и пестицидов, лекарственных средств, ПАВ, стабилизаторов резин и каучуков, присадок к топливам, дубителей кожи. В наибольших количествах производят фенол (так, в России в 2014 г произведено более 240 тыс. т), двухатомные фенолы, нафтолы, БФА [1-3].

Как известно, источники загрязнения окружающей среды, жилых и производственных помещений подразделяют на 3 группы: химические вещества, поступающие в жилое или рабочее помещение с атмосферным воздухом, загрязненным экотоксикантами; химические вещества, которые выделяются из строительных и отделочных материалов, мебели и бытовой или производствен-

ной техники; продукты бытовой и производственной деятельности человека (продукты сгорания нефти, бытовые и промышленные отходы и т.д.) [4,5].

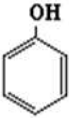
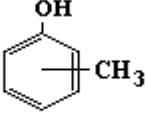
В частности, фенол и формальдегид попадают в атмосферу жилого или производственного помещения из половых покрытий, облицовки стен, мебели, из отделочных материалов – полимеров, лаков и красок, которые содержат феноло-формальдегидные, эпоксидные и другие поликонденсационные смолы [6-10]. С 70-х годов прошлого века Всемирная организация здравоохранения установила так называемый «синдром больных зданий», обуславливающий плохое самочувствие в них людей, вызванное тем, что из материалов этих зданий активно выделялся фенол и формальдегид.

Миграция фенола в окружающую среду со временем меняет свою динамику, которая зависит от наличия или отсутствия защитного слоя у материала, от типа защитного покрытия. Если защитного покрытия нет, миграция свободного фенола будет уменьшаться, пока его «запасы» не иссякнут. Материалы, содержащие свободный фенол и имеющие защитный слой, наоборот, с годами становятся опаснее, так как защитное покрытие постепенно разрушается, причем выделение фенола из такой матрицы может продолжаться годами.

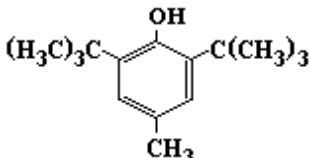
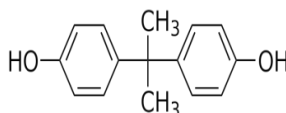
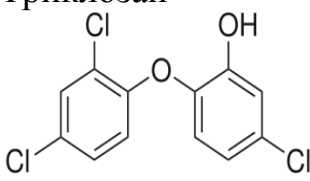
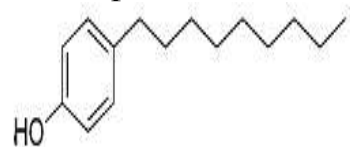
Наиболее высокое содержание формальдегида обнаружено в помещениях с новой мебелью из древесно-стружечных плит, изготовленных на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол [7].

Следует отметить, что одно-, двухатомные и алкилфенолы между собой сильно различаются по токсичности. В таблице 1.1 приведены данные по токсическим свойствам наиболее часто встречаемых в материалах и окружающей среде фенольных соединений и формальдегида.

Таблица 1.1  
Фенольные соединения и их класс токсичности [5,6,12,13]

Соединение	Токсическое действие	ПДК; ЛД <sub>50</sub>
<p>Фенол</p> 	<p>Нервный яд, нарушает функции дыхания, кровообращения, раздражает дыхательные пути, слизистые глаз, вызывает ожоги на коже. Летальная доза при приеме внутрь – около 10 г.</p>	<p>ПДК<sub>а.в.</sub> = 0,003 мг/м<sup>3</sup>                      ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,3 мг/м<sup>3</sup>                      Разовая ПДК = 0,001 мг/м<sup>3</sup>                      ПДК<sub>в.</sub> = 0,001 мг/л                      II класс</p>
<p>Крезолы</p> 	<p>Нервные яды, действующими на центральную нервную систему. Раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают конъюнктивиты, вызывают ожоги кожи.</p>	<p>ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м<sup>3</sup>                      (для <i>мета</i>- и <i>пара</i>-крезолов)                      ПДК<sub>р.з.</sub> = 0,1 мг/м<sup>3</sup>                      (для <i>орто</i>-крезола),                      ПДК<sub>в.</sub> = 0,1 мг/л                      II класс</p>

Окончание табл.1.1

Соединение	Токсическое действие	ПДК; ЛД <sub>50</sub>
Инол 	Малотоксичен	ЛД <sub>50</sub> = 450 мг/кг ПДК <sub>р.з.</sub> = 50 мг/м <sup>3</sup> IV класс
Бисфенол А (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан) 	Негативно влияет на центральную нервную систему и репродуктивную систему, а также служит причиной ряда онкологических заболеваний.	ЛД <sub>50</sub> = 2400- 2500 мг/кг ПДК <sub>в.</sub> = 0,0025 мг/л III класс
Триклозан 	Раздражает кожу, убивает не только вредные, но и полезные бактерии, негативно влияет на развитие плода, накапливается в организме.	ЛД <sub>50</sub> = 4530 мг/кг II класс
Нонилфенол 	Токсичен, обладает способностью к биоаккумуляции.	ЛД <sub>50</sub> = 2031 мг/кг, ПДК <sub>в.</sub> = 0,1 мг/л III класс
Формальдегид (муравьиный альдегид, метаналь) НСНО	Токсичен, тяжелее воздуха, при взаимодействии с воздухом образует взрывоопасные смеси.	ПДК <sub>р.з.</sub> = 0,5 мг/м <sup>3</sup> ПДК <sub>в.</sub> = 0,05 мг/л II класс

Примечание: ЛД<sub>50</sub> – летальная доза вещества, вызывающая гибель 50% подопытных мышей при внутрибрюшинной дозе; ПДК<sub>р.з.</sub> – ПДК в воздухе рабочей зоны; ПДК<sub>а.в.</sub> – в атмосферном воздухе; ПДК<sub>в.</sub> – в воде водоемов

На ряд конкретных фенольных соединений, например, триклозан, нонилфенол, ПДК в ряде стран не установлены. В нашем исследовании мы исходили из принятых в РФ ПДК химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (ГН 2.1.5.689-98) для алкилфенолов, равной 0,1 мг/л.

В организм человека фенолы попадают из окружающей среды - воздуха, воды или при тактильном контакте с материалом. Эти экотоксиканты обладают высокой способностью растворяться в жирах, накапливаться в жировых тканях, легко всасываются через кожные поры, дыхательные пути, через желудочно-кишечный тракт. Через несколько минут после контакта, возникает ощущение возбуждения, сменяющееся сильными болями в ротовой полости, животе, появляется изнуряющий кашель [13-18].

Имеются долгосрочные эффекты воздействия фенола на организм человека. Как показали многочисленные эксперименты, при длительном воздействии фенолов возникают мышечные боли, отеки печени человека, аритмия, поражения кожи, нарушения функций нервной, сердечнососудистой системы, поражаются такие внутренние органы, как почки, печень, легкие. Характерными признаками хронического поражения фенолом являются общее недомогание, частое головокружение, мышечные боли [16]. Есть предположения ученых, что регулярные контакты с фенолом приводят к замедлению роста детей, увеличивается вероятность преждевременных родов у беременных женщин [17].

Специальные исследования установили, что фенол может вызвать рак у животных, что косвенно указывает на его возможность быть канцерогеном и для людей [18], поэтому ЕРА (Агентство по охране окружающей среды) рассматривало фенолы как химикаты, способные вызывать рак у людей.

Наряду с фенолом, который в строительных материалах может находиться в свободном виде, как остаточный мономер, в них присутствуют стабилизаторы, антиоксиданты, антисептики и другие функциональные добавки фенольного типа [19, 20], в частности бисфенол А. Это один из ключевых мономеров в производстве эпоксидных смол и поликарбонатных пластиков, а также отвердитель и стабилизатор в полимерных материалах [2, 21]. Бисфенол А может влиять на работу эндокринной, нервной и иммунной систем. Беременные женщины, младенцы и дети находятся в группе высокого риска интоксикации бисфенолом А, так как даже небольшое количество бисфенола А может привести к проблемам в развитии нервной системы у плода и последующим нарушениям умственного развития [22,23].

Триклозан, как хлорпроизводное фенола, является известным антибактериальным агентом широкого спектра действия, обладает противовоспалительными свойствами, действует на грамм-положительную и на грамм-отрицательную флору, а также на грибковые микроорганизмы, поэтому его активно используют в качестве антибактериальной добавки в полимер. Концентрация триклозана в полимерных материалах обычно составляет от 0,1 до 1% [24,25]. Считается, что триклозан аккумулируется в организме и блокирует деятельность щитовидной железы, влияя на метаболизм гормонов. Триклозан также добавляют во многие потребительские товары, такие как игрушки, постельные принадлежности и мешки для мусора. Воздействие происходит при использовании этих товаров в домашних условиях.

Известной добавкой в композиционные материалы является нонилфенол (а также изононилфенол). Установлено, что это производное фенола разрушает эндокринную систему. Это токсичное химическое соединение содержат промышленные детергенты, пенообразующие и смачивающие вещества и многие другие. Основное воздействие нонилфенола происходит при контакте с кожей [26,27]. Воздействие БФА, нонилфенола и аналогичных веществ на организм приводит к развитию таких патологий, как ожирение, диабет, раннее половое созревание, нарушения репродуктивной системы, гормональный дисбаланс, на-

рушения функции щитовидной железы, неврологические расстройства, аллергия, повышенный риск развития рака [28].

Одним из успешно развивающихся химических производств России являются технологии поликонденсации фенолов с формальдегидом или его производными, т.е. изготовление фенолформальдегидных смол. В частности, по данным международного делового журнала «Евразийский химический рынок», масштаб этой подотрасли приближался в кризисном 2008 г. к 124 тыс. т и производство имело устойчивую тенденцию к росту за счет роста спроса в потребляющих отраслях. При этом до четверти от общего объема потребления покрывается за счет ввоза такой продукции из зарубежных стран [2]. Основной областью применения фенолформальдегидных смол в производстве строительных материалов является их использование в качестве компонента фенопластов, лакокрасочных составов, связующего при изготовлении материалов как из склеенных полуфабрикатов (например, фанера), так и из отходов древесины (ДСП, ОСП и т.п.), а также в изделиях из каменной ваты.

В работе [12] отмечено, что насыщенность строительными полимерными материалами, в том числе на основе КФС, в жилых помещениях колеблется от 10 до 100%, концентрации многих химических загрязнителей превышает установленные гигиенические регламенты в 2–3 раза, а формальдегида, фенола и стирола – в 5–6 раз, нередко в 13–15 раз.

Концентрации формальдегида в обследованных квартирах превышают ПДК для атмосферного воздуха в 1,3–25,6 раз [14] и зависит от насыщенности жилья полимерами. Наиболее высокое содержание формальдегида (0,062–0,077 мг/м<sup>3</sup>) обнаружено не только в помещениях с новой мебелью из древесностружечных плит, изготовленных на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол, но и вследствие его поступления в воздушную среду жилых помещений с продуктами неполного сгорания бытового газа [5, 6]. Формальдегид является приоритетным загрязнителем воздушной среды, а по распространенности, кратности и степени повторяемости превышения ПДК относится к наиболее гигиенически значимым поллютантам [15].

*Объекты исследования, использованные в данной работе.* В качестве аналитов и стандартных образцов в проводимых исследованиях использовали вещества квалификации «х.ч.» («Merck», Германия): фенол, орто-, мета-, пара-крезолы, резорцин, гидрохинон, 2-трет-бутилфенол, триклозан [5-хлор-2-(2,4-дихлорфеноксид) фенол], БФА (4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан) и 4-нонилфенол.

В табл. 1.2-1.4. приведены физико-химические свойства аналитов, использованных в работе.

Растворимость фенолов в воде и растворителях измеряли качественно по следующей методике. В бюксу помещали 0,02 г вещества, затем вносили 2 мл растворителя, перемешивая пробу. Если вещество не растворялось при комнатной температуре, бюксу нагревали в водяной бане и делали заключение - хорошо растворим (Х), малорастворим (М) или не растворим (Н) (табл. 1.3.).

Таблица 1.2

Физико-химические свойства объектов исследования

Аналит	Физико-химические свойства					
	$t_{пл}$ , °C	$t_{кип}$ , °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Растворимость в воде, 20 °C г/100 мл	pKa в воде, 20 °C
Фенол	40,8	181,8	1,0722	1,5509	8,2	9,98 <sup>(25)</sup>
<i>o</i> -Крезол	30,9	191,0	1,0465	1,4423	3,1	10,2
<i>m</i> -Крезол	11,0	202,8	1,0336	1,5398	2,4	10,01
<i>n</i> -Крезол	31,8	201,9	1,0347	1,5395	2,35	10,17
<i>2-трет</i> -Бутилфенол	100	239	0,908 <sup>(14)</sup>	1,5225	0,23	-
Резорцин	111	281	1,285 <sup>(15)</sup>	1,612	140	9,44
Гидрохинон	170	285	1,385	1,689	7	9,96
Триклозан	56-58	120	1,49	-	Практически нерастворим	-
БФА	156-157	220	-	-	120–300 мг/л	-
4-Нонилфенол	42	295	0,953	1,511	5,43-6,35	-
Формальдегид	-118	-19	0,82	-	Хорошо растворим	-

Таблица 1.3

Растворимость фенолов в типичных растворителях для ЖХ

Аналит	Вода	Метанол	Ацетонитрил	Этанол	ИПС	Диоксан	ТГФ	Этилацетат	Хлороформ	Гексан
Фенол	X	X	X	X	X	X	X	X	X	M
Крезолы	M	X	X	X	X	X	X	X	X	X
<i>2-трет</i> -Бутилфенол	H	M	X	M	X	X	X	X	X	X
Резорцин	X	X	X	X	X	X	X	X	X	M
Гидрохинон	M	X	X	X	X	X	X	X	M	H
БФА	H	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Триклозан	H	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4-Нонилфенол	M	M	M	X	X	X	X	X	X	X
Липофильность растворителя( $R_L$ ) [136]	0	45,7	53,3	56,0	63,3	78,2	79,0	78,2	78,0	99,2

Примечание: X – хорошо растворим; M – малорастворим; H – нерастворим



Таблица 1.4

Критерии ГГБ фенолов и максимумы поглощения в УФ-свете

Аналит	Критерий Шатца, $H^*$	$\log P^{**}$	$C\log P^{***}$	$\lambda$ , нм
Фенол	2,0	1,64	1,48	270, 274
<i>орто</i> -Крезол	3,0	2,13	1,92	272, 274
<i>мета</i> -Крезол	3,0	2,00	1,97	272, 274
<i>пара</i> -Крезол	3,0	2,13	1,97	272, 274
Резорцин	0,3	0,80	-0,10	270, 278
Гидрохинон	0,3	0,56	-0,10	270
<i>2-трет</i> -бутилфенол	6,0	3,13	3,30	274
БФА	3,3	4,15	2,76	274
Триклозан	3,3	4,86	5,53	280
4-Нонилфенол	11,0	5,47	6,02	278

\*Рассчитано по формуле Шатца [110];

\*\*Критерий Ганча-Лео, рассчитан в ПО «ChemBioOffice 2010»[110];

\*\*\* Критерий Ганча-Лео, рассчитан в ПО «ChemBioOffice 2010» по алгоритму BioBite

[110]

**1.2. Методы выделения и концентрирования фенольных соединений из воды, растворителей и твёрдой фазы**

Фенольные соединения, как и другие органические вещества с умеренно большой молекулярной массой из водных сред извлекают чаще всего на сегодняшний день методами ЖЖЭ [29-33], ТФЭ [33] и газовой экстракции [35-39], мембранным выделением [40], сорбционными, ионообменными и хроматографическими методами [41], а также гибридными методами, полученными комбинацией приведенных выше технологий. Например, для непрерывной газовой экстракции новые возможности предоставил хроматомембранный способ [42-44]. Получили развитие проточные сорбционно-жидкостно-хроматографические методы [45,46].

Все шире стала применяться препаративная ВЭЖХ для выделения в первую очередь биологически активных веществ, в том числе фенольного типа [47].

**1.2.1. Экстракционные методы концентрирования**

Различают жидкостно-жидкостную экстракцию (ЖЖЭ) и твердофазную экстракцию (ТФЭ).

Для реализации ЖЖЭ необходимо образование гетерогенной системы - двух и более несмешивающихся фаз, одна из которых гидрофильная, как правило, водная или водно-органическая, другая – липофильная (гидрофобная), ор-



ганическая или водно-органическая. В классическом варианте (ЖЖЭ гидрофобными растворителями) взаимная растворимость фаз практически отсутствует, или мала и легко устраняется, введением в систему высаливателей или охлаждением. Способность вещества распределяться между несмешивающимися фазами обусловлена в первую очередь его химическим сродством к фазе, его растворимостью в каждой фазе [47].

Экстракционному концентрированию веществ посвящено немало исследований, которые обобщены в работах [48-56], этим направлением аналитической химии в России занимались такие ученые как Золотов Ю.А., Коренман Я.И., Ермолаева Т.Н., Мокшина Н.Я., Кучменко Т.А., Нифталиев С.И., Подольина Е.А., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Суханов П.Т., Доронин С.Ю. и др. (см. табл. 1.2).

Для экстракции фенолов используют, в зависимости от их гидрофобно-гидрофильного баланса (ГГБ) в структуре, как чисто гидрофобные растворители, так и гидрофобно-гидрофильные смеси без добавки или с добавлением в экстракционную систему различных высаливателей, а также гидрофильно-гидрофобные или гидрофильные смеси или индивидуальные растворители в сочетании с высаливателями (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Концентрирование фенолов методом ЖЖЭ

Экстрагент	Условия ЖЖЭ	Ссылки
Гидрофобные (неполярные) растворители в отсутствие и в присутствии высаливателей	Водный (или водно-солевой) раствор аналита фенольного типа доводят до pH 2-3, прибавляют к нему гидрофобный экстрагент, при комнатной температуре экстрагируют аналит с применением вибросмесителя 10-15 мин; гидрофобную органическую фазу реэкстрагируют, в полученную водную фазу вводят фотометрический реагент (например, диазотированную сульфаниловую кислоту) и фотометрируют при $\lambda = 440$ нм.	[57]
Бинарные гидрофобные смеси растворителей (неполярный и малополярный) в отсутствие и в присутствии высаливателей.	Водный (водно-солевой) раствор аналита подкисляют до pH 2-3 добавляют бинарный экстрагент, экстрагируют при комнатной температуре с вибросмесителем до 15 мин; органическую фазу реэкстрагируют, в отобранную водную фазу добавляют фотометрический реагент и фотометрируют при $\lambda = 440$ нм.	[58]
Гидрофильные растворители в присутствии высаливателей	В водно-солевой раствор аналита подкисленный до pH 2-3 добавляют гидрофильный экстрагент (полярный органический растворитель) и экстрагируют с вибросмесителем до 15 мин при комнатной температуре, отбирают равновесную органическую фазу и определяют в ней содержание фенола потенциометрическим методом.	[59]

Для увеличения эффективности ЖЖЭ из водных растворов применяют разнообразные приемы. Так, в работе [60] описано применение добавок в экс-

тракционную систему ионногенных краун-эфиров, ПАВ, например, Genapol X-80 [61], Triton X-100 [62]. Для оптимизации условий ЖЖЭ фенолов варьируют гидрофобно-гидрофильный баланс ПАВ, природу добавляемого в систему электролита, скорость образования и устойчивость мицеллярной системы [63]. Весьма распространенным способом повышения эффективности ЖЖЖ является высаливание, т.е. добавка в водный раствор хорошо растворимых солей [47].

Еще одним приемом повышения эффективности ЖЖЭ является дериватизация фенолов, они легко образуют бром- и хлорпроизводные в реакциях электрофильного замещения по бензольному кольцу, в водных растворах эти галогенпроизводные вообще выпадают в осадок.

В работе [48] изучены возможности применения бинарного гидрофильного сольвента ацетонитрил – вода для экстракции двухатомных фенолов из водно-солевых растворов. Найдены оптимальные соотношения количеств ацетонитрила, воды и высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для пробоподготовки в методике определения двухатомных фенолов обращенно-фазовой ВЭЖХ. Как установлено в исследованиях научной школы Коренмана Я.И. наиболее подходящими высаливателями при применении как гидрофобных, так и гидрофильных экстрагентов оказались сульфаты -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , их применение позволяет увеличить в 5-10 раз коэффициенты распределения фенолов между водно-органической и водно-солевой фазой

К современным достижениям в области развития ЖЖЭ можно отнести метод QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный и безопасный) для пробоподготовки комплексных матриц можно отнести дополнительную очистку экстрактов методом дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракции (ДЖЖМЭ). Суть ДЖЖМЭ заключается в быстром впрыскивании в воду ацетонитрильного экстракта QuEChERS с добавленным в него органическим растворителем, не смешивающимся с водой. В результате образуется эмульсия, что вследствие увеличения поверхности соприкосновения фаз повышает эффективность разделения компонентов. После центрифугирования для анализа используют выделившуюся органическую фазу. Благодаря этой простой в исполнении дополнительной стадии, требующей значительно меньших количеств органических растворителей по сравнению с классическими методами экстракции, возможно одновременное селективное хроматографическое определение множества компонентов [65].

*Твердофазная экстракция.* В результате осуществления сорбционных или ионообменных процессов становится возможным проведение концентрирования методом ТФЭ. Суть метода заключается в концентрировании анализируемых компонентов за счёт сорбции на твердом носителе (сорбенте или ионообменной смоле). ТФЭ получила широкое распространение, так как является удобным приемом при проведении массовых анализов. Для ТФЭ разработано большое и разнообразное количество патронов с сорбентами, реализующими различные типы взаимодействий между сорбентом и сорбатом [66]. Однако применение ТФЭ требует достаточно больших затрат, так как патроны или ко-

лонки с сорбентами достаточно дорогие, а расход жидкостей мало отличается от расхода при проведении ЖЖЭ.

При проведении ЖЖЭ и ТФЭ для последующего анализа методами ГЖХ, ВЭЖХ и ТСХ применяют чаще не индивидуальные растворители, а смеси органических растворителей. Для лабораторного применения этих растворителей важным является не только их экстракционная способность или элюирующая сила, но и пожароопасные свойства, а именно, температура кипения и вспышки индивидуальных и смешанных органических растворителей, и их смесей с водой. Этот аспект пробоподготовки и хроматографического анализа обсужден в работах [33,47]. Для массовых анализов целесообразно применять менее опасные водно-органические смеси. Сейчас развиваются методы «зеленой» аналитической химии, когда вместо органических растворителей применяют флюиды в сверхкритическом состоянии, горячую воду под давлением.

### *1.2.2. Сорбционные методы концентрирования*

Сорбционный способ также широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные процессы могут обеспечить хорошую селективность разделения, высокую эффективность концентрирования. Наибольшие значения коэффициентов концентрирования достигаются при определении микрокомпонентов непосредственно в фазе сорбента с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгено-флуоресцентного методов [47].

В качестве адсорбентов применяют активные угли, цеолиты, глинистые минералы, силикагели с немодифицированной и привитой поверхностью, оксид алюминия, оксид циркония, модифицированные сорбенты на основе целлюлозы, полимеров, синтетические неорганические и органические ионообменники и др. [67].

Суть экстракционно-сорбционного метода концентрирования заключается в применении жидких стационарных (неподвижных) фаз, которые нанесены на твердый сорбент. Этот гибридный метод концентрирования, как правило, имеет более высокую селективность и эффективность по сравнению с чисто экстракционными или чисто сорбционными методами.

Селективность экстракционно-сорбционных систем при концентрировании аналитов обеспечивается возможностью варьировать состав жидких НФ, наносимых на твердый адсорбент. Например, в качестве таких НФ для концентрирования фенолов из водных сред, природных и сточных вод использованы неполярные индивидуальные растворители амилацетат, толуол, тетрахлорметан, хлороформ; двухкомпонентные экстрагенты смеси трибутилфосфата с бензолом, хлороформом и октаном, нанесенные на пористый полимерный сорбент на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

### *1.2.3. Мембранные методы концентрирования*

Для концентрирования следовых количеств фенолов можно применять мембранные методы концентрирования [68]. Особенно этот подход рекомендуется для алкилфенолов с разветвленными или длинноцепочными заместителями, к сожалению, низшие фенолы плохо задерживаются полупроницаемыми мембранами. Для повышения эффективности мембранного метода концентрирования низшие фенолы следует переводить в различные производные. Для концентрирования летучих органических веществ нашел применение хедспейс-анализ (анализ паровой фазы над жидкостью). Хедспейс-анализ реализуется в двух режимах: статическом и динамическом. В первом случае водную пробу с аналитом помещают в плотно закрытый флакон, который термостатируют при повышенной температуре, при этом летучие компоненты переходят из конденсированной фазы в газовую фазу, которую затем анализируют методом ГЖХ. Проба отбирается только после установления равновесия между газовой и жидкой фазой. Чтобы увеличить чувствительность метода применяют динамический вариант парофазного анализа. В этом случае сосуд продувают инертным газом, при этом фазовое равновесие постоянно нарушается. Мигрирующие летучие компоненты сорбируются на сорбенте-ловушке или улавливаются в криогенной зоне прибора, и после десорбции или размораживания вводятся в инжектор системы ГЖХ. Статический вариант парофазного анализа позволяет определять летучие фенолы на уровне нескольких мкг/мл, а динамический – на уровне нескольких мкг/л [69].

### *1.2.4. Криометоды концентрирования*

Одним из сравнительно новых способов концентрирования является экстракционное вымораживание. Метод основан на пониженной растворимости аналитов в воде при низких температурах. Вода образует лед, а аналит концентрируется в незамерзшей водно-органической фазе и извлекается из нее декантацией. Этот метод концентрирования аналитов в России развивает Бехтерев В. Н. [70]. Он пока не нашел широкого применения как способ концентрирования фенолов, однако, безусловно представляет интерес. Вымораживание активно используется бразильскими учеными для пробоподготовки целого ряда аналитов в различных объектах, в том числе пищевой продукции в сочетании с хроматографическими методами. Метод удобен тем, что не требует много времени при пробоподготовке, прост в аппаратном исполнении, отсутствует потеря летучих компонентов, термолабильные компоненты не разлагаются при нагревании, способ позволяет извлекать до  $\approx 90\%$  аналита, часть его остается в фазе льда во включениях - пузырьках органической фазы [69]. Бехтерев В.Н. предлагает усовершенствовать способ дополнительным центрифугированием, но этот прием при положительном эффекте требует специализированной охлаждающей системы, снабженной центрифугой.

Перспективна, особенно при анализе биожидкостей и пищевых продуктов, низкотемпературная ЖЖЭ (НЖЖЭ), этот метод отличается от других криометодов. В случае НЖЖЭ распределение фенолов происходит на межфазной границе двух равновесных гетерогенных жидких фаз, а в случае вымораживания фенолы сорбируются на поверхности кристаллов льда. НЖЖЭ менее эффективна, чем экстракционное вымораживание, но в то же время в НЖЖЭ исключается потеря аналита в виде образующихся жидких микровключений в фазе льда.

Таким образом, при концентрировании фенолов используют самые разнообразные методы, однако среди них актуальными для аналитической практики остаются экстракционные методы, в их числе перспективными методами является экстракционное вымораживание, НЖЖЭ и ТФЭ.

### ***1.3. Физические и физико-химические методы определения фенолов***

#### *1.3.1. Колориметрические и спектрофотометрические методы*

До настоящего времени в контроле содержания фенолов в строительных материалах и изделиях, в товарах бытового назначения широко применяют гравиметрический и титриметрический анализ, не смотря на их недостатки, связанные с трудоемкостью и многостадийностью, они отличаются высокой точностью и сравнительно низкой стоимостью лабораторного оснащения [37-40].

Широко применяют оптические методы анализа – колориметрические и спектрофотометрические. Эти методы отличаются хорошей воспроизводимостью, высокой чувствительностью, их недостатком является неселективность, влияние мешающих примесей на результаты анализа, большая трудоемкость. Фенолы во многих реакциях образуют окрашенные растворы, поэтому известен целый ряд фотоколориметрических и спектрофотометрических способов определения фенолов, основанных на применении хромофорных реактивов. В настоящее время эти методы активно применяют в мониторинге окружающей среды и контроле качества продукции. Высокая специфичность, возможность выбора аналитических полос поглощения с шагом в 1 нм, сравнительная простота выполнения измерений и их высокая точность, обеспеченность программными комплексами для обработки результатов и передачи информации обеспечивают спектрофотометрическому анализу активное применение и в перспективе на будущее. Мультиволновой режим регистрации спектра наряду с программным софтом, позволяющим разделить близкорасположенные максимумы на отдельные пики, позволяет повысить селективность определения, например, смеси фенола и резорцина при разных соотношениях их концентраций (15:1) – (1:15) [48].

Для определения фенолов нашел применение флуориметрический метод. Для него характерны низкие значения предела чувствительности. Например, при использовании флуоресцентного реагента – 8-(4,6-дихлор-1,3,5- триазини-



ламино) хинолина – предел определения для фенола составляет  $1,7 \cdot 10^{-7}$  г/мл. В определении фенолов нашел применение также метод производной флуориметрии. Так, фенол и гидрохинон в сточных и природных водах определяют методом синхронной спектрофлуориметрии [71].

Спектрофотометрические методы характеризуются низкими пределами обнаружения фенолов и экспрессностью, но они все равно остаются малоселективными, несмотря на применение целого ряда хемометрических приемов, позволяющих увеличить селективность при определении смеси из двух-трех фенолов. Поэтому для смесей фенолов оптическими методами определяют, как правило, «фенольный индекс», т.е. суммарную концентрацию фенолов. Строго говоря, фенольный индекс – обобщенный показатель, включающий группу летучих алкилфенолов (фенолов, содержащих в молекуле метильные, этильные и т.д. группы), реагирующих в определенных условиях с 4-аминоантипирином. В эту группу входят сам фенол (карболовая кислота), крезолы, ксиленолы и некоторые их изомеры, содержащие в *para*-положении карбоксильную, гидроксильную, метоксильную группы, сульфогруппы и галогены. *Орто*-замещенные алкилфенолы, особенно, если заместители разветвленные, дают в ряде случаев менее интенсивное окрашивание, чем фенолы, у которых гидроксильные группы не экранированы, двух- и трехатомные фенолы, напротив, реагируют с образованием более интенсивно окрашенных растворов. Кроме того, заместители могут вызывать гипохромный или батохромный сдвиги максимумов полос поглощения продуктов хромогенной реакции, что может «смазать» спектр поглощения аналита. Однако, как видно из табл. 1.2 ПДК фенолов может сильно различаться. Это принципиально важный недостаток «фенольного индекса», так как в материалах могут одновременно присутствовать и токсичные фенолы и малотоксичные антиокислительные присадки фенольного типа.

В последние 20 лет в строительной отрасли, как и в менеджменте качества товаров все активней для определения фенолов применяют электрохимические и хроматографические методы. Переход аналитических лабораторий на эти инструментальные методы требует усовершенствованных способов пробоподготовки, обязательного перевода проб в растворы, подходящие для функционирования аналитических приборов, совместимых с методом детектирования аналита.

### 1.3.2. Хроматографические методы

Хроматографические методы, реализуемые на хроматографах 4 и 5 поколений, и близкие к ним электрофоретические, являются наиболее универсальными гибридными инструментальными методами анализа многокомпонентных смесей веществ, включающих в себя как процесс разделения, так и последующего детектирования. Хроматографические методы обширно применяются для мониторинга экотоксикантов, в том числе и фенолов, в объектах окружающей среды, в производственных помещениях, сточных и природных водах, пищевых продуктах, фармацевтических препаратах, изделиях бытового назначения и т.д.

Для определения летучих фенолов применяется газовая хроматография в различных вариантах, особенно вариант капиллярной газожидкостной хроматографии (КГЖХ). Малолетучие фенолы переводят в летучие пентафторбензиловые эфиры, что позволяет их определять методом ГЖХ [48]. Фенолы также предварительно бромуют, удаляя избыток брома действием тиосульфата натрия. Бромпроизводные фенолов экстрагируют бензолом и определяют КГЖХ с применением детектора электронного захвата. В рутинном мониторинге труднолетучих фенолов применяют ТСХ и ВЭЖХ. В ТСХ чаще реализуют вариант НФХ, а в ВЭЖХ предпочтение отдают обращенно-фазовому варианту, но НФХ также применяют, так как она имеет преимущества при разделении изомеров [47].

*Газовая хроматография.* Анализ органических загрязнителей этим методом в питьевых и сточных водах до 2000 г. основывался преимущественно на использовании насадочных колонок. Сейчас в массовом анализе превалирует КГЖХ с применением кварцевых колонок длиной 25-50 м. Оптимальные результаты при КГЖХ фенолов в воде достигаются на жидких НФ, нанесенных тонкой пленкой на внутреннюю поверхность капилляра, из метилфенилсиликонов с содержанием фенильных групп 5 и 50 % [73].

*Тонкослойная жидкостная (планарная) хроматография.* ТСХ остается одним из самых популярных и недорогих методов жидкостной хроматографии, используемые для обнаружения и количественного определения веществ различных классов [74]. Современным вариантом ТСХ является высокоэффективная тонкослойная хроматография – ВЭТСХ и ВЭТСХ под давлением, воспроизводимость определения в которых позволяет реализовать высокую эффективность, чувствительность, скорость и четкость разделения, однако реализация ВЭТСХ, как и ВЭЖХ и КГЖХ требует дорогостоящего оборудования и высокой квалификации операторов.

«Второе дыхание» ТСХ вызвано разработкой и внедрением в химический анализ различных видеоденситометров, сканеров и других цифровых устройств, которые позволяют эффективно обрабатывать электронные изображения хроматографических пятен и количественно преобразовывать эти изображения в аналитический сигнал [47].

В методах ТСХ реализуются не только НФХ, но и ОФХ, однако в России до сих пор в анализе материалов и водных сред на наличие фенолов наиболее распространен вариант НФХ на силикагеле, так как фенолы умеренно и сравнительно селективно удерживаются за счет образования водородной связи фенольного гидроксила -ОН с силанольной группой  $\equiv\text{Si-OH}$ , диольной  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$  или амидной  $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$  группами сорбентов [75]. Кроме силикагеля в ТСХ фенолов применимы такие адсорбенты как оксиды алюминия и циркония.

В качестве ПФ обычно применяют неполярные растворители (алканы, галогеналканы, арены) с добавкой малополярных и полярных модификаторов (простые, сложные эфиры, спирты). Часто применяют ПФ, содержащие неполярный бензол и слабополярный этилацетат. В таблицах 1.6, 1.7 приведены



значение  $R_f$  производных фенолов в различных растворителях и для различных хроматографических пластин.

Таблица 1.6  
Разделение веществ фенольного характера методом ТСХ

Аналиты	Значение $R_f$ в различных ПФ					
	ПФ <sub>1</sub>	ПФ <sub>2</sub>	ПФ <sub>3</sub>	ПФ <sub>4</sub>	ПФ <sub>5</sub>	ПФ <sub>6</sub>
Фенол	0,13	0,58	0,66	н	—	0,98
Резорцин	0	0,18	0,58	0	—	0,47
<i>o</i> -Крезол	н	0,63	0,66	0,45	—	н
<i>m</i> -Крезол	н	0,63	0,66	0,24	—	н
Пирокатехин	0	0	0	0	0	0
$\alpha$ -Нафтол	0,18	0,61	0,74	0	—	0,78
$\beta$ -Нафтол	0,18	0,54	0,75	0	—	0,78

Примечание: н — растворитель непригоден; 0 — вещество неподвижно; — вещество движется с фронтом растворителя; ПФ<sub>1</sub> — бензол; ПФ<sub>2</sub> — бензол с этанолом (90:10); ПФ<sub>3</sub> — этанол с бензином; ПФ<sub>4</sub> — хлороформ; ПФ<sub>5</sub> — хлороформ и этанол с ледяной уксусной кислотой (95 : 1 : 4); ПФ<sub>6</sub> — петролейный эфир

Таблица 1.7  
Величины  $R_f$  фенолов на нормально-фазовых пластинах для ТСХ  
(Силикагель 60F<sub>254</sub>)

Соединение	Бензол	Диизопропиловый эфир
Фенол	0,16	0,74
2-Метилфенол	0,24	0,78
3-Метилфенол	0,16	0,75
4-Метилфенол	0,15	0,74
2,3-Диметилфенол	0,25	0,80
2,4-Диметилфенол	0,28	0,83
2,5-Диметилфенол	0,25	0,77
2,6-Диметилфенол	0,40	0,76
Пирогаллол	0	0,17
Флороглюцин	0	0,11
1,2,4-Тригидроксибензол	0	0,14
2-Метоксифенол	0,30	0,66

Окончание табл.1.7

Соединение	Бензол	Диизопропиловый эфир
2-Метокси-4-метилфенол	0,26	0,60
4-Аллил-2-метоксифенол	0,31	0,70
2-Метокси-4-пропенилфенол	0,32	0,68
2-гидроксibenзальдегид	0,53	0,79
4-Гидроксibenзойная кислота	0	0,22
4-Гидрокси-3-метоксibenзальдегид	0,05	0,30
4-Гидрокси-1-метоксibenзальдегид	0,03	0,64
4-Метилтиофенол	0,11	0,63
3-Этиламино-4-метилфенол	0,03	0,56
1-Нафтол	0,29	0,81
2-Нафтол	0,16	0,74
2,4-Динитро-1-нафтол	0,04	0

*Высокоэффективная жидкостная хроматография.* Этот вариант колоночной ЖХ основан на применении сорбентов с небольшим размером частиц от 3 до 10 мкм [47].

Таблица 1.8  
Условия определения фенолов методом ВЭЖХ [48]

Аналиты	Условия анализа (сорбент/ПФ/детектор)
Фенолы	Waters C <sub>18</sub> /АН:В (градиент)/ЭХД Separon SGX C <sub>18</sub> / АН:В (градиент)/УФД, 254 нм Сепарон C <sub>18</sub> /МЕ:В/УФД, 365 нм Hypersil C <sub>18</sub> /МЕ:0,05 М КДФ,2:1/СФД
Фенол в воде	Диасорб-130 C16Т/МЕ:В(градиент)/ УФД, 235 нм Lichrospher RP-C <sub>18</sub> /МЕ:0,001М ФК/УФД, 280нм
Фенол, алкилфенолы, нитрофенолы, хлорфенолы в водных растворах	Нуклеосил C18 /МЕ:В:ФК/УФД, 280 нм ODS/АН:УК (pH 2,5),(градиент)/УФД, 280 нм
Фенолы в нефти	Sep-Pak NH <sub>2</sub> /УФД, 280 нм
Фенол, двухатомные фенолы, крезолы в воде	Separon C <sub>18</sub> /АН:В:УК/УФД, 220 и 280 нм
Многоатомные фенолы в воде	Spherisorb ODS/АН:В:УК(градиент)/СФД
Многоатомные фенолы в воде	Purosep MN-200/АН:В/ УФД, 280 нм
БФА, фенол	Силасорб 600/ ГК:полярный модификатор, от 99:1 до 30:70; ГП: полярный модификатор, от 99:1 до 30:70 / УФД, 254 нм, 270 нм
Триклозан, тинозан в детергентах	Separon SGX C <sub>18</sub> /АН:В/УФД, 280 нм

Примечание: АН – ацетонитрил; В – вода; ГК – гексан; ГП – гептан; КДФ – дигидрофосфат калия; МЕ – метанол; УК – уксусная кислота; ФБ – фосфатный буфер; ФК – ортофосфорная кислота

Чтобы прокачать ПФ через колонку упакованную такими частицами требуются насосы, способные работать при 4-40 МПа. Метод аппаратно более сложен, чем ГЖХ, однако он является более предпочтительным методом определения фенолов в многокомпонентной смеси в связи с высокой селективностью и эффективностью разделения, высокой чувствительностью, хорошей экспрессностью, неразрушающими методами детектирования, позволяющими собирать фракции аналита для прочих исследований.

В табл. 1.8 приведены типичные примеры условий ВЭЖХ для определения фенольных соединений в различных матрицах.

Известен большой набор аттестованных методик ВЭЖХ для определения фенолов в водоемах, питьевой и сточных водах, в пищевой продукции и фармацевтических препаратах, в объектах окружающей среды. Для этих целей применяют различные типы детекторов: РМД, СФД, УФД, ЭХД, флуориметрических детекторов, детекторов светорассеяния и масс-спектрометрических детекторов.

Изменяя состав ПФ, применяя различные градиентные режимы ВЭЖХ, меняя природу поверхностных модификаторов сорбента в условиях ВЭЖХ возможно в широких пределах изменять параметры удерживания и селективность хроматографических систем [47].

*Ультразэффективная жидкостная хроматография.* В последние 5-7 лет стал доступен для приобретения в аналитические лаборатории вариант ультраэффективной жидкостной хроматографии (УЭЖХ), в котором применяют еще меньшие (менее 2 мкм), чем в ВЭЖХ, размеры частиц сорбента. Современные приборы для УЭЖХ обладают одними из наилучших характеристик по таким показателям как производительность работы, скорость выполнения анализа и разрешение хроматографических пиков. Так, анализ с использованием УЭЖХ требует в 4-5 раз меньше времени. Метод ультраэффективного разделения совместим со всеми, доступными для ВЭЖХ типами детекторов, в том числе хромато-масс-спектрометрами, однако он реализуется на насосах с высоким давлением (более 1000 бар), аппаратура еще более дорогая, чем для КГЖХ и ВЭЖХ.

### 1.3.3. Хромато-масс-спектрометрия

Хромато-масс-спектрометрия – это гибридный метод анализа смесей веществ, комбинация хроматографии (газовой или жидкостной) и масс-спектрометрии. С помощью хроматографии (ГЖХ, ВЭЖХ или УЭЖХ) осуществляют разделение смеси на отдельные компоненты с различными параметрами удерживания, с помощью масс-спектрометрии проводят идентификацию и количественный анализ [76].

Методы ГХ-МС, ВЭЖХ-МС и тем более УЭЖХ-МС являются дорогостоящими, но имеющими впечатляющие возможности и характеристики в качественном анализе смесей и установлении строения отдельных компонентов по базам данных масс-спектров соединений, именно поэтому приборами ХМС ос-

нащены лаборатории, проводящие судебно-медицинскую экспертизу, контроль наркотиков в биологических жидкостях и образцах, в криминалистике.

В ГХ-МС используют химическую ионизацию, ионизацию электронным ударом и др. Жидкие ПФ для метода ГХ-МС в хроматографических колонках выполняют из труднолетучих и термостабильных веществ, так чтобы масс-спектр их паров не налагался на масс-спектр аналита. Каждый из компонентов по мере вымывания из колонки поступает в сепаратор, где газ-носитель максимально удаляется, а обогащенный смесью аналита газовый поток поступает в ионный источник масс-спектрометра, где молекулы аналита ионизируются. Количество образующихся при этом ионов пропорционально количеству поступающего неионизированного вещества. Масс-спектрометр относится к универсальному типу детекторов для органических соединений. Одновременно с записью хроматограммы в максимуме хроматографического пика регистрируется масс-спектр, позволяющий установить строение вещества. Более сложно устроен ВЭЖХ-МС, так как необходимо удалить ПФ до попадания компонентов пробы в масс-детектор.

Важное условие работы ГХ-МС и ВЭЖХ-МС – возможность быстрой регистрации масс-спектра, время регистрации должно быть гораздо меньше, чем время выхода пика на хроматограмме, иначе медленная запись масс-спектра может исказить соотношение интенсивностей пиков в самом масс-спектре. Самое быстрое время сканирования полного масс-спектра (несколько миллисекунд) обеспечивает квадрупольный анализатор. В современных приборах ХМС регистрация хроматограмм и масс-спектров, а также обработка результатов производится автоматически специализированным софтом. Чувствительность ХМС составляет  $10^{-6}$  -  $10^{-9}$  г. Более чувствителен ( $10^{-12}$ - $10^{-15}$  г) метод ХМС – масс-фрагментография, называемая также селективным ионным или многоионным детектированием. Этот вид ХМС используется как для поиска, идентификации, так и для количественного анализа веществ с известным масс-спектром в составе сложной смеси, например, при количественном определении следов веществ в больших объемах биологических жидкостей: в медицине, фармакологии, токсикологии, допинг-контроле и биохимии.

Масс-фрагментографию реализуют на приборах ХМС, оснащенных специальным многоионным детектором либо с помощью ЭВМ, которая может строить хроматограммы по одному или нескольким ионам. Такая хроматограмма, в отличие от обычной, содержит пики лишь тех компонентов, в масс-спектрах которых есть искомые ионы.

Для химического анализа труднолетучих и полярных соединений, не поддающихся определению ГХ-МС, применяют ВЭЖХ-МС.

В этом методе для сохранения вакуума в ионном источнике масс-спектрометра необходимо удалять ПФ. Для этого часть элюата пропускают через отверстие размером в несколько мкм, в результате чего образуются микрокапли, которые в термостате испаряются, а оставшаяся часть ПФ вместе с аналитом попадает в ионный источник и вместе с ним ионизируется.

В ряде приборов ВЭЖХ-МС реализован принцип ленточного транспортера. Элюат из колонки попадает на движущуюся ленту, которая проходит через камеры, где растворитель испаряется.

Более эффективный способ ВЭЖХ-МС основан на электро- и термораспылении. В этом случае элюат пропускают через капилляр, нагретый до 150 °С, и распыляют в вакуумную камеру. Тем не менее, ионы буферного раствора, присутствующие в ПФ, участвуют в образовании ионов. Полученные микрокапли несут заряд. Вдоль микрокапли создается высокий градиент электрического поля, при этом происходит десорбция аналитов из микрокапель с протонированными ионами [76].

#### 1.3.4. Цветометрия с использованием цифровых устройств

В качестве аналитического сигнала в последнее время стали широко применять цифровой видеосигнал. Это файлы электронных изображений, полученные с помощью цифровых устройств видеокамер, фотокамер, планшетных сканеров, видеоденситометров и т.п. Первоначально использование цифровых изображений получило применение в оптической и электронной микроскопии, были разработаны алгоритмы распознавания образов, оценки таких параметров как цветность, шероховатость, фрактальность сфотографированной поверхности и т.д. [77]. Цифровые изображения при помощи специализированных пакетов прикладных программ можно преобразовать и проанализировать, получив более удобный для интерпретации и градуировки вторичный цифровой аналитический сигнал в виде градуировочных кривых, геометрических фигур, алгебраических выражений, матриц.

В работах [78] рассмотрены общие схемы и возможности цифровой цветометрии для различных цветовых моделей.

*Модель RGB.* Это одна из наиболее распространенных цветовых моделей. Количественное описание цвета в этой модели основано на том, что все цвета можно представить в виде суммы интенсивностей 3 линейно независимых цветов: красного (*R*), зеленого (*G*) и синего (*B*), то есть трех монохроматических излучений с длинами волн 700; 546,1 и 435,8 нм соответственно. В модели *RGB* каждая цветовая компонента имеет 256 градаций яркости, в связи с этим максимально возможное число цветов, синтезируемых в этой модели, равно  $256 \times 256 \times 256 = 16777216$ . Все цвета распределяются в кубическом пространстве, грани которого соответствуют значениям интенсивности красного, зеленого и синего цветов (рис. 1.1).

На главной диагонали куба *KW*, образованного равными количествами каждого из основных цветов, лежат оттенки серого цвета. Любой другой цвет в таком пространстве (точка внутри куба) получается путем сложения трех основных, каждый из которых имеет свой отдельный параметр, указывающий на количество соответствующей компоненты в конечном цвете (*R*, *G*, *B*).

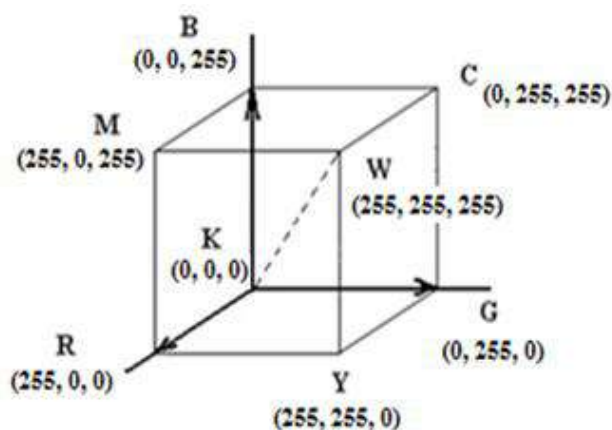


Рис. 1.1 Цветовое пространство для модели *RGB*

Модель *RGB* является аддитивной, цвета в ней представляются сложением красного, синего и зеленого цветов с чёрным цветом (0,0,0). Когда, например, красный пиксель установлен на 0, светодиод выключен, а когда на 255 – включен полностью. Любое значение в интервале от 0 до 255 приводит к частичному световому излучению.

В таблице 1.9 приведен перечень нескольких цветов, синтезируемых моделью *RGB*. Модель *RGB* заложена в типовых цифровых камерах, сканерах, в компьютерном софте для обработки электронных изображений и поэтому, не смотря на некоторые недостатки, присущие ей, наиболее распространена.

Таблица 1.9

Перечень некоторых цветов с кодировкой для модели *RGB*

Цвет	Кодировка (R, G, B)
Красный	(255, 0, 0)
Оранжевый	(255, 165, 0)
Желтый	(255,255,0)
Зеленый	(0,128,0)
Голубой	(0,255,255)
Синий	(0,0,255)
Фиолетовый	(139,0,255)
Серый	(128,128,128)
Черный	(0, 0, 0)
Белый	(255, 255, 255)



*Модель CMYK.* Эта модель характеризует поглощаемые цвета, чем она отличается от модели *RGB*. В настоящий момент модель *CMYK* является основной цветовой моделью в полиграфии, в частности, её применяют для цветных принтеров. Известны способы конвертации параметров цветности модели *RGB* в параметры *CMYK*, и наоборот, при этом происходит частичная потеря цветов, так как модель *CMYK* имеет более узкий цветовой охват. В модели *CMYK* применяются субтрактивные цвета (вычитательные), которые образуются, если из белого света вычитать определенные участки спектра. В модели *CMYK* использует голубой (Cyan), пурпурный (Magenta) и желтый (Yellow) базовые цвета, получаемые вычитанием из белого аддитивных цветов модели *RGB*. Если смешать все цвета модели *CMYK*, она дает не черный, а грязно-коричневый цвет, поэтому для адекватного описания был введен специально черный цвет, обозначенный как К (Key). В этом заключается еще одно отличие *CMYK* от *RGB*. Следует отметить, что цветовые модели *RGB* и *CMYK* являются аппаратно-зависимыми.

*Модель HSB.* Это еще одна модель, являющаяся аналогом модели *RGB*, Она основана на тех же базовых цветах, но отличается от *RGB* системой координат. Цвета характеризуются тоном (*Hue*), насыщенностью (*Saturation*) и яркостью (*Brightness*). Под тоном понимается собственно цвет, под насыщенностью – процент добавленной к цвету белой краски, а под яркостью – процент добавленной черной краски [79].

*Модель XYZ.* Эта система описывает спектральные свойства анализируемого объекта в виде трехмерных векторных координат. Она позволяет преодолеть некоторые недостатки, характерные для предыдущих моделей, в частности, при ее применении исключены артефакты в виде отрицательных значений параметров цветности [79]. Следует отметить, что использование цветовой системы *XYZ* всё же сопряжено с некоторыми трудностями. Так, отдельные расстояния между двумя точками на цветовой диаграмме не соотносятся с визуальным восприятием человека, в связи с тем, что шкала диаграммы неравномерна. Кроме того, модель *XYZ* не дает информации о светлоте цвета.

*Модель CIELAB.* Эта модель, как считается, максимально коррелирует с цветом воспринимаемым визуально. В этой модели используют координаты *L*, *A*, *B*, где *L* – светлота; *A*, *B* – координаты цвета (*A* – красно-зеленая ось, *B* – желто-синяя ось). Цветовое пространство в модели *CIELAB* в любых ее частях соотносятся со зрительным восприятием, что является удобным способом для количественного определения различий в цветовой гамме.

Координаты и интенсивность цвета в модели *CIELAB*, как и в модели *XYZ* на практике получают из спектра диффузного отражения от наблюдаемых объектов [77]. При конвертации в *CIELAB* все цвета в предыдущих моделях сохраняются. Эта модель удобна также для определения контраста, резкости и других тоновых характеристик, поэтому именно она используется при переводе электронных изображений из одной цветовой модели в другую, а также между



цифровыми устройствами.

По нашему мнению, система *RGB* наиболее привлекательна из рассмотренных выше для ЦЦМ, как самая распространенная, к ее преимуществам можно отнести и то, что другие системы (*XYZ*, *CMYK*, и *HSB*, *CIELAB*) либо получены расчетным путем из системы *RGB*, либо координаты цвета в системе являются, так или иначе, производными от координат системы *RGB*.

### Выводы по главе 1

Как показал анализ данных из литературных источников, в современных методиках контроля фенольных соединений в материалах и объектах окружающей среды на стадии пробоподготовки наиболее часто применяют ЖЖЭ и ТФЭ, в качестве приоритетного метода определения производных фенола в разнообразных матрицах, в многокомпонентных смесях применяют ВЭЖХ, но менее селективные методы также находят применение, благодаря их экспрессности, простоте и бюджетной доступности.

Современные, активно развивающиеся методы анализа представляют собой тандем широко известных, это газовая хроматография, жидкостная хроматография, ВЭЖХ, с новейшими разработками в области подготовки проб и детектирования, такими как QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe – быстрый, простой, дешевый, эффективный и безопасный).

Одним из перспективных вариантов ЖЖЭ фенолов является НЖЖЭ. Для ее реализации применяют дорогой, токсичный и излишне гидрофильный растворитель – ацетонитрил. В качестве альтернативы (вместо чистого ацетонитрила) следует изучить возможности применения бинарных или тройных смесей растворителей. Это позволило бы уменьшить стоимость и токсичность экстрагента, что немаловажно для массового мониторинга экотоксикантов в малобюджетных лабораториях.

Тренд на широкое применение цифровых технологий в аналитической практике открывает перспективу внедрения ЦЦМ в мониторинге экотоксикантов. Вместе с тем, не полностью решены метрологические аспекты этого применения, многие цветные тесты еще не реализованы в цифровом варианте, когда аналитическим сигналом служит электронное изображение. Метод ЦЦМ необходимо проверить на правильность с помощью современного аналитического оборудования, например, методом ВЭЖХ-МС.

## Глава 2. Оптимизация составов экстрагентов и элюентов для экстракционно-хроматографических способов определения фенольных аналитов

### 2.1. Тестирование растворителей для жидкостной экстракции и жидкостной хроматографии с помощью обобщенных критериев

В работах Рудакова О.Б., Рудаковой Л.В., Подолиной Е.А., Селеменова В.Ф., Хорохординой Е.А. и др. [81, 82] рассмотрены подходы оценки физических, химических и технических свойств как индивидуальных растворителей с помощью обобщенных критериев оптимальности, так и бинарных жидких систем с помощью обобщенных целевых функций. В этих трудах оценивались такие свойства как плотность, вязкость, поверхностное натяжение, проницаемость, коэффициенты распределения аналитов в системах вода – гидрофобный, гидрофобно-гидрофильный, гидрофильный растворитель, растворимость, ГГБ аналита, температура кипения, температура вспышки, температура самовоспламенения, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, оптическая плотность в УФ области спектра, стоимость, ПДК в рабочей зоне, в воде.

В нашей работе мы проанализировали физико-химические свойства растворителей для жидкостной экстракции и хроматографии. В качестве компонентов систем для ЖЖЭ и для ПФ в жидкостной хроматографии использовали: ацетонитрил марки «для ВЭЖХ», бутанол, бидистиллированную воду, ИПС, этилацетат, уксусную кислоту, хлороформ, этанол квалификации «х.ч.». Физические и технические свойства используемых в работе растворителей приведены в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1

Физико-химические свойства использованных растворителей [47]

Растворители	$t_{\text{кип}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Плотность $d^{25}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Вязкость $\eta \cdot 10^3$ , Па·с, 25 °С	Поверхностное натяжение, $\sigma \times 10^3$ , Н/м, 25 °С
Ацетонитрил	81,6	0,7767	1,3416	0,341	27,60
Бутанол	101,3	1,0268	1,4203	1,194	18,43
ИПС	82,4	0,7809	1,3752	2,073	16,98
Уксусная кислота	56,29	0,7900	1,3587	0,360	27,57
Хлороформ	61,15	1,4467	1,4455	0,542	24,15
Этанол	78,4	0,7893	1,3611	0,230	18,85
Этилацетат	77,1	0,8946	1,3698	0,426	19,56

Если возникала необходимость, растворитель дополнительно очищали от примесей. Например, для удаления механических примесей проводили предварительное фильтрование растворителей через фильтры с размером пор 2-5 мкм. Элюэты для ВЭЖХ (ПФ) дегазировали продувкой гелием (расход 100 мл/мин) в течение 5 мин.

Бидистиллированную воду получали по методике [47]: дистиллированную воду очищали от органических примесей перегонкой в кварцевой посуде, добавляя в воду ~0,1 г/л  $\text{KMnO}_4$  и 5 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Хлороформ для очистки обрабатывали  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.), затем промывали водой, сушили над  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли.

Таблица 2.2

Технические свойства растворителей для экстракции [47]

Растворители	Смешиваемость с водой, масс. доля	Состав азеотропа с водой, масс. доля	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	$t_{\text{всп.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{свп.}}, ^\circ\text{C}$
Ацетонитрил	$\infty$	0,84	10	6	>450
ИПС	7,9	0,82	980	12	400
1-Бутанол	$\infty$	0,88	10	5	300
Уксусная кислота	$\infty$	0,88	200	-20	-18
Хлороформ	0,23	0,97	20	нет	нет
Этанол	$\infty$	0,96	1000	18	392
Этилацетат	8,0	0,92	200	-4	426

Этанол ректифицированный (95 %-ный) абсолютизировали, вначале воду из этанола удаляли кипячением с обратным холодильником над известью ( $\text{CaO}$ ), затем его перегоняли и для полного обезвоживания сушили над безводным  $\text{CuSO}_4$  из расчета 100 г на 500 мл этанола. После добавления к этанолу  $\text{CuSO}_4$  колбу встряхивали в течение 1 мин, затем кипятили на водяной бане с обратным холодильником до тех пор, пока  $\text{CuSO}_4$  не приобретет светло-голубой цвет. После этого, отделив  $\text{CuSO}_4$  фильтрованием, этанол снова отгоняли на водяной бане. Для усовершенствования бюджетных экстракционно-инструментальных методик с применением ЖЖХ в тандеме с ТСХ, ЦЦМ, ФКМ для рутинного массового мониторинга приобретает большое значение невысокая стоимость растворителей, легкость их регенерации для повторного применения, по возможности невысокая токсичность, низкая пожаровзрывобезопасность, хорошая растворимость в этих растворителях изучаемых экотоксикантов и другие технические свойства. Всего из трех десятков параметров сортировки и оптимизации, использованных ранее в информационно-аналитических системах по техническим свойствам растворителям в представленном исследовании были

учтены только 15 параметров, наиболее важных в экстракционно-хроматографических разработках (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Основные параметры, использованные для подбора экстрагентов и элюентов для ТСХ и ВЭЖХ алкилфенолов

Параметр	Тренд оптимизации	Факторы оптимизации
Температура кипения, $t_{\text{кип}}$	Умеренно высокая	Состав экстрагента и ПФ от испарения низкокипящего компонента может меняться; концентрацию токсичных и пожаровзрывоопасных паров необходимо минимизировать
Давление насыщенного пара, $P_{\text{пар}}$	Низкое	Концентрацию токсичных и пожаровзрывоопасных паров необходимо минимизировать
Коэффициент проницаемости	Низкий	Для обеспечения эффективной диффузии и массообмена
Прозрачность в УФ области	Высокая	Для повышения чувствительности СФД
Химическая инертность	Низкая реакционная способность	Для повышения воспроизводимости параметров удерживания в ЖХ и отсутствия артефактов при выполнении измерений, предотвращения реакций фенолов с экстрагентом и ПФ
Химическая чистота	Минимальное содержание примесей	Для повышения воспроизводимости параметров удерживания в ЖХ и повышения чувствительности СФД
Стоимость	Невысокая	Для снижения стоимости единичного анализа
Гидрофобно-гидрофильный баланс, $R_L$	Умеренно высокая липофильность	Для обеспечения растворимости алкилфенолов в экстрагенте или ПФ и более легкого расслоения на 2 фазы
Смешиваемость с водой	Высокая для ОФ ВЭЖХ (низкая для ЖЖЭ)	Для предотвращения расслоения ПФ (или для обеспечения расслоения при ЖЖЭ)
Токсичность	Низкая	Для обеспечения экологической безопасности в лаборатории
Температура вспышки, $t_{\text{всп}}$	Высокая	Для обеспечения пожаровзрывобезопасности
Температура самовоспламенения, $t_{\text{свп}}$	Высокая	Для обеспечения пожаровзрывобезопасности
Поверхностное натяжение	Низкое	Для обеспечения эффективной ЖЖЭ из водных растворов
Элюирующая сила	Средняя	Для обеспечения не слишком сильного удерживания аналитов на неподвижной фазе
Экстракционная способность	Высокая	Для эффективной ЖЖЭ и предотвращения выпадения алкилфенола в осадок в условиях анализа

Рейтинг экстрагентов и элюентов можно проводить с применением обобщенных критериев или обобщенных функций, которые реализованы в прототипе информационно-аналитической системы «СОЛЬВЕНТ-Р» [79].

Для нахождения обобщенных целевых функций требуется знать экспериментальные или теоретические зависимости физических или технических характеристик смешанных растворителей в широком диапазоне варьирования составов. Если хроматографические свойства типовых бинарных растворителей для ВЭЖХ в виде изотерм и изобар «состав – свойство» уже известны [77], то для бинарных растворителей, применяемых как в ЖЖЭ, так и в ТСХ аналитические зависимости для некоторых частных функций неизвестны. Для их установления требуется выполнить слишком большое число экспериментов, выходящее за объем одной диссертационной работы, в связи с этим в рейтинге растворителей в нашем исследовании использованы не обобщенные целевые функции, а обобщенные критерии (2.1), найденные для индивидуальных растворителей.

$$K_s = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^n) \quad (2.1)$$

где  $K_s$  – обобщенный критерий для  $s$ -го варианта,  $a_i$  – коэффициент веса  $i$ -го параметра,  $x_i^s$  – значение  $i$ -го параметра для  $s$ -го варианта,  $x_i^n$  – нормирующее значение для  $i$ -го параметра,  $m$  – количество параметров.

В выбранном варианте многопараметрической оптимизации одни критерии максимизируются, другие же минимизируются (табл. 2.3). Для частных критериев, которые максимизируются, в уравнении (2.1) ставится знак «плюс», а перед критериями, которые минимизируются – знак «минус». Чем больше положительное значение  $K_s$ , тем выше рейтинг растворителя по набору выбранных частных критериев.

Чтобы отсеять неприемлемые для ЖЖЭ и ТСХ алкилфенолов свойства в базе данных «Сольвент Р» выполнили выборку растворителей по граничным условиям с помощью автофилтара (табл. 2.2). Часть критериев отсеивает мало-пригодные растворители для ЖЖЭ и ТСХ по условию «да/нет», 8 параметров оценены по количественным граничным условиям (табл. 2.4).

В рассматриваемом варианте оптимизации важную роль играет величина коэффициентов веса  $a_i$  для оптимизируемых частных критериев. Для этих целей в настоящей работе использовали метод прямого назначения веса 5-ю экспертами [82]. Каждый  $i$ -ый эксперт для каждого  $k$ -го параметра назначал коэффициент веса  $\alpha_{ik}$  таким образом, чтобы сумма всех коэффициентов веса, назначенных одним экспертом для всех частных критериев была равна 1:

$$\sum_{k=1}^k \alpha_{ik} = 1; i = \overline{1, n}, \text{ где } n \text{ — число экспертов.} \quad (2.2)$$

Для расчета  $a_i$  выбирали необходимое число параметров  $k$ , которые будут включены в обобщенный критерий и в оболочке ПО «Сольвент-Р» заполняли соответствующую базовую таблицу (см. пример в табл. 2.2).

Таблица 2.4

Базовая таблица для расчета  $a_i$  прямым назначением в рейтинге растворителей для экстракционно-хроматографического анализа методом ВЭЖХ с УФД

Эксперт	Параметры								Сумма $\Sigma N_i$
	Порог в УФ	$t_{кип}$	$t_{всп}$	$t_{свп}$	цена	ПДК	$P$ пара	$R_L$	
1	0,15	0,10	0,10	0,05	0,20	0,10	0,05	0,25	1,0
2	0,20	0,10	0,11	0,01	0,20	0,10	0,03	0,25	1,0
3	0,25	0,10	0,10	0,05	0,20	0,10	0,05	0,15	1,0
4	0,20	0,12	0,10	0,10	0,18	0,10	0,05	0,15	1,0
5	0,20	0,10	0,11	0,04	0,20	0,10	0,05	0,20	1,0
$\bar{a}_i$	0,200	0,104	0,100	0,050	0,196	0,100	0,046	0,200	1,0

Как видно из табл. 2.3 и 2.4, для экстракционно-хроматографического определения фенолов методом ВЭЖХ с УФД эксперты отдали предпочтение оптической прозрачности, коэффициенту  $R_L$ , который характеризует гидрофобно-гидрофильный баланс (ГГБ) растворителя, обуславливающий его миксотропную способность по отношению к воде. Величина  $R_L$  варьирует от 0 до 100, чем она выше, тем выше липофильность растворителя (гидрофобность), тем легче расслаивается на две самостоятельные фазы водно-органическая смесь [82], чем  $R_L$  ниже, тем более выражена гидрофильная способность растворителя. Алкилфенолы в липофильных растворителях растворяются лучше, чем в гидрофильных (табл. 2.1). Для массовых анализов важна и стоимость растворителя, и сумма показателей по экологической и пожарной безопасности.

Таблица 2.5

Частные критерии, нормы и весовые коэффициенты  $a_i$  уравнения (2.1) для растворителей, прозрачных в области больше 235 нм

Частный критерий	Граничные условия	Норма	$\bar{a}_i$
Прозрачность в УФ-области, нм	$\leq 235$	25	0,2
Температура кипения, °С	$\geq 35$	70	0,1
Температура вспышки, °С	$\geq -40$	20	0,1
Температура самовоспламенения, °С	$> 200$	30	0,0
Стоимость, у.е./кг	$< 40$	30	0,1
ПДК, мг/м <sup>3</sup>	$\geq 10$	10	0,1
$P_{пар}$ , мм рт. ст.	$< 400$	50	0,0
ГГБ, $R_L$	$> 45$	60	0,2



Для экстракционно-хроматографического определения фенолов с применением ТСХ и ЦЦМ прозрачностью в УФ-области можно пренебречь, поэтому в качестве 8-го частного критерия использовали поверхностное натяжение, которое влияет на проницаемость растворителя в тонком слое сорбента (табл. 2.4, 2.5). В нашем распоряжении были тонкослойные пластины с силикагелем, поэтому растворители для обращенно-фазовой ЖХ не рассматривали. В рейтинге варианты применения ЖЖЭ+ТСХ эксперты сочли возможным увеличить весовой коэффициент токсичности и стоимости растворителей.

Таблица 2.6

Базовая таблица для определения  $a_i$  прямым назначением в рейтинге растворителей для экстракционно-хроматографического анализа методом ТСХ

Эксперт	Параметры								Сумма $\sum N_i$
	$\sigma$	$t_{кип}$	$t_{всп}$	$t_{свп}$	Цена	ПДК	Р пара	$R_L$	
1	0,05	0,10	0,10	0,05	0,20	0,20	0,05	0,25	1,0
2	0,10	0,10	0,11	0,01	0,25	0,15	0,03	0,25	1,0
3	0,05	0,10	0,10	0,05	0,20	0,20	0,05	0,25	1,0
4	0,10	0,12	0,10	0,10	0,25	0,10	0,05	0,18	1,0
5	0,20	0,10	0,11	0,04	0,20	0,10	0,05	0,20	1,0
$\bar{a}_i$	0,100	0,104	0,100	0,050	0,220	0,150	0,046	0,226	1,0

Таблица 2.7

Частные критерии, нормы и весовые коэффициенты  $a_i$  уравнения (2.1) для растворителей, пригодных в качестве ПФ для нормально-фазовой ТСХ на силикагеле

Частный критерий	Граничные условия	Норма	$\bar{a}_i$
Поверхностное натяжение, $\sigma \times 10^3$ , Н/м	$\leq 30$	25	0,100
Температура кипения, °С	$\geq 35$	70	0,104
Температура вспышки, °С	$\geq -40$	20	0,100
Температура самовоспламенения, °С	$> 200$	300	0,050
Стоимость, у.е./кг	$< 40$	30	0,220
ПДК, мг/м <sup>3</sup>	$\geq 10$	100	0,150
$P_{пар}$ , мм рт. ст.	$< 400$	50	0,046
$ГГБ, R_L$	$> 45$	60	0,226

В табл. 2.8. представлены растворители, имеющие наиболее высокие показатели в рейтинге растворителей для экстракционно-хроматографических определений алкилфенолов гибридным методом ЖЖЭ-ВЭЖХ-УФД. Для экстрак-



ционно-хроматографического определения алкилфенолов с применением НФ ВЭЖХ наилучшие показатели в рейтинге имеют алканы с 6-8 атомами углерода (гексан и др.), они пригодны в качестве разбавителей нормально-фазовых ПФ, простые эфиры (ТГФ и др.), они эффективны как модификаторы ПФ в НФХ, а также галогенпроизводные углеводородов, так же применяемые в качестве модификаторов в НФХ (табл. 2.5).

Для варианта ОФ ВЭЖХ фенолов максимальный рейтинг из 100 растворителей, заложенных в базу данных «Сольвент-Р», имеют этанол, ИПС, ацетонитрил, ТГФ, диоксан. Как следует из литературного обзора (глава 1), эти растворители как раз наиболее часто применяют как компоненты – модификаторы в составе ПФ для ОФ ВЭЖХ фенолов.

Таблица 2.8

Обобщенные критерии индивидуальных растворителей для ЖЖЭ+ВЭЖХ+УФД алкилфенолов, способных с применением высаливателей, добавок модификаторов, охлаждения или без дополнительного воздействия образовывать гетерогенную систему с водным раствором

Сольвент	Порог УФ, нм	$t_{кип}$ , °С	$t_{всп}$ , °С	$t_{свп}$ , °С	Цена, у.е.	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	$P_{пар}$ , мм рт. ст.	$R_L$	$K_s$
Модификаторы									
Этанол	205	78	18	392	26	1000	44	56,03	0,96
ИПС	205	82	12	400	25	980	32	63,28	0,94
Хлороформ	245	61	200	1000	30	10	160	78,00	0,80
1-Бутанол	215	118	29	363	29	10	4	63,71	0,09
Трихлорэтилен	235	87	32	416	32	10	58	78,00	-0,01
Этилацетат	254	77	-4	426	30	200	74	78,16	-0,02
Метанол	205	65	11	467	22	5	96	45,66	-0,11
1,2-дихлорэтан	230	84	13	414	46	10	61	78,00	-0,20
1,4-диоксан	225	101	5	300	47	10	27	78,29	-0,20
Ацетонитрил	195	82	6	450	40	10	89	55,34	-0,21
ТГФ	212	66	-20	250	51	100	132	79,00	-0,42
Метиленхлорид	235	40	-14	580	26	50	349	76,96	-0,49
Разбавители									
Изооктан	200	99	-9	430	33	300	50	99,68	0,13
Гептан	197	98	-4	223	30	223	36	98,56	0,08
Гексан	195	69	-22	261	34	300	121	99,15	-0,08
Циклогексан	210	81	-20	260	35	80	77	99,29	-0,25

В табл. 2.9. приведены результаты рейтинга индивидуальных растворителей для экстракционно-хроматографического определения алкилфенолов с применением НФ ТСХ. Что касается смешанных растворителей для экстракционно-хроматографического определения фенолов, отметим, что их рейтинг на основе обобщенных функций детально обсужден в работах [82].

Для экстракционной пробоподготовки и последующего анализа методом НФ ВЭЖХ наиболее высокий рейтинг получили системы гексан – ИПС, этилацетат – 1-бутанол. Было отмечено, что коэффициенты распределения фенолов между водой и смесями гексана с модификаторами не так велики, как в случае с более гидрофильными экстракционными системами, поэтому актуальной задачей остается подбор более эффективных экстрагентов. Кроме того, гидрофобные системы наиболее пожаровзрывоопасны и имеют высокую стоимость.

Таблица 2.9

Обобщенные критерии индивидуальных растворителей для ЖЖЭ+ТСХ алкилфенолов, способных с применением высаливателей, добавок модификаторов, охлаждения или без дополнительного воздействия, образовывать гетерогенную систему с водным раствором

Сольвент	$\sigma, \times 10^3, \text{Н/м}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{свп}}, ^\circ\text{C}$	Цена, у.е.	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	$P_{\text{пар}}, \text{м рт. ст.}$	$R_L$	$K_s$
Модификаторы									
Этанол	18,85	78	18	392	26	1000	44	56,03	0,75
ИПС	16,98	82	12	400	25	980	32	63,28	0,71
Хлороформ	24,15	61	200*	1000*	30	10	160	78,00	-0,04
1-Бутанол	24,6	118	29	363	29	10		63,71	-0,65
Этилацетат	23,8	77	-4	426	30	200	74	78,16	-0,80
1,4-диоксан	32,96	01	5	300	47	10	27	78,29	-0,99
1,2-дихлорэтан	32,23	84	13	414	46	10	61	78,00	-1,00
ТГФ	26,4	66	-20	250	51	100	132	79,00	-1,12
Разбавители									
Бензол	28,18	80,1	-11	562	34	75	75	86,56	-0,12
Изооктан	18,8	99	-9	430	33	300	50	99,68	-0,42
Гептан	20,8	98	-4	23	30	223	36	98,56	-0,50
Гексан	17,99	69	-22	61	34	300	121	99,15	-0,61
Циклогексан	23,78	81	-20	260	35	80	77	99,29	-0,94

\*Примечание: условные значения, хлороформ не относится к ЛВЖ

Не смотря на высокую токсичность ацетонитрила, его смеси с водой имеют рейтинг для ЖЖЭ и ОФ ВЭЖХ выше, чем рейтинг типовых составов для НФХ и рейтинг водно-метанольных смесей. Вместе с тем результаты рейтингования показывают, что усовершенствование экстракционных систем возможно в первую очередь за счет применения смешанных растворителей с оптимизированным по сумме свойств составом.

Таким образом, применение обобщенных критериев позволило провести выборку растворителей из базы данных и количественно сопоставить технические достоинства растворителей при заданных нормирующих значениях и весовых коэффициентах для целей оптимизации и усовершенствования экстракционно-инструментальных методик.

Учитывая результаты рейтинга растворителей и итоги анализа литературных данных по условиям ЖЖЭ и ТСХ алкилфенолов сделано заключение, что дальнейшие усилия в исследовании необходимо направить на разработку методики НЖЖЭ с применением смесей ацетонитрила с модификаторами, такими как ИПС, 1-бутанол, этилацетат. Это позволит повысить растворимость алкилфенолов в экстрагенте, а значит и его экстракционную способность, понизить токсичность, стоимость смешанной ПФ на основе ацетонитрила при сохранении ее способности смеси к образованию гетерогенной жидкой системы с водой при охлаждении. Вторым направлением исследований может быть поиск альтернативных, не содержащих ацетонитрил экстрагентов для НЖЖЭ.

Для ТСХ, в соответствии с рейтингом и имеющимися литературными данными, предпочтение следует отдавать к ПФ в состав которых входят в качестве модификаторов ИПС, хлороформ, 1-бутанол и этилацетат. Бензол, ранее активно применяемый в ТСХ фенола и его производных обладает достаточно высоким рейтингом по набору технико-эксплуатационных свойств, но мало пригоден для применения в качестве модификатора ПФ, так как имеет гидрофобность близкую к гидрофобности гексана, гептана и изооктана, т.е. он может применяться в качестве разбавителя вместо них. Но в связи с его известной высокой канцерогенностью, считаем нецелесообразным включать его в число рекомендуемых растворителей для рутинных методик ТСХ мониторинга фенолов в материалах, изделиях и окружающей среды.

## ***2.2. Модификация состава ацетонитрильного экстрагента для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции алкилфенолов***

Как показано в литературном обзоре ЖЖЭ в сочетании с низкотемпературным воздействием (охлаждением, вымораживанием) уже нашла свое применение в экстракционно-инструментальных методах определения различных веществ (экоотоксикантов, лекарственных средств, пестицидов и др.) в водных растворах, моче, пищевых продуктах как способ пробоподготовки. В этом способе, так называемой liquid-liquid extraction with low-temperature partitioning

(LLE-LTP), для повышения его эффективности часто применяют добавки в экстракционную систему высаливателей - NaCl,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др.). В качестве гидрофильного растворителя-экстрагента хорошо зарекомендовал себя ацетонитрил, его смеси с метанолом, этилацетатом и другими растворителями [83].

Для НЖЖЭ применяли смесь ацетонитрил – этилацетат (85:15 об. %) с водой. К одному объему воды добавляли 1 объем смешанного экстрагента. В делительную воронку вместимостью 50 мл вносили 10 мл водного раствора анализируемых фенолов с концентрацией 1 мг/мл, добавляли 10 мл экстрагента, перемешивали на орбитальном шейкере OS-20, после чего помещали в морозильную камеру «LAUDA Proline RP 870», в которой выдерживали в течение 30 мин при температуре  $263 \pm 2$  К. После расслоения отбирали верхнюю органическую фазу 5 мкл для последующего анализа методом ТСХ или ВЭЖХ, а 5 мл нижней водной фазы использовали для анализа фотокolorиметрическим методом.

Схема анализа представлена в блок-схеме на рис. 2.1. Методика НЖЖЭ реализовывалась на оборудовании Центра коллективного пользования им. проф. Борисова М.Ю.

Ацетонитрил обладает целым рядом уникальных свойств, делающих его привлекательным для спектрофотометрического и хроматографического анализа, не смотря на токсичность, пожароопасность и высокую стоимость оптически чистого реактива [84].

Одно из них – способность ацетонитрила образовывать с водой двухфазную жидкостную систему при температурах ниже  $-2$  °С без образования фазы льда.

Использование этого явления для низкотемпературной ЖЖЭ привлекательно тем, что в отличие от других криометодов концентрирования, процесс распределения растворенных веществ происходит на границе раздела двух равновесных жидких фаз, что исключает их сорбцию на поверхности кристаллов льда, которая возможна в случае вымораживания.

В тоже время в НЖЖЭ исключается потеря концентрируемого аналита и экстрагента в виде образующихся жидких микровключений в фазе льда [83]. Это свойство было успешно использовано в экстракционной пробоподготовке для хроматографического определения фенолов.

В разделе 2.1 обоснована необходимость проведения исследований по поиску гидрофильных смесей растворителей, способных, как и ацетонитрил, при низких температурах расслаиваться с водой без образования фазы льда для использования их в НЖЖЭ алкилфенолов.

Применение НЖЖЭ с использованием таких систем исключает применение высаливателей, аппаратурно упрощает и ускоряет пробоподготовку, уменьшает расход реактивов по сравнению с известными методиками пробоподготовки.

В этом способе избегается температурное и химическое деструктивное воздействие на компоненты пробы, что позволяет сохранить, например, нативную структуру химически лабильных аналитов, что может быть перспективным при анализе, например, метаболитов токсикантов, лекарственных препаратов в биологических жидкостях.

К недостаткам чистого ацетонитрила относятся не только упомянутые выше технические свойства, но и высокая полярность, приводящая к сравнительно низкой способности растворять малополярные гидрофобные вещества.

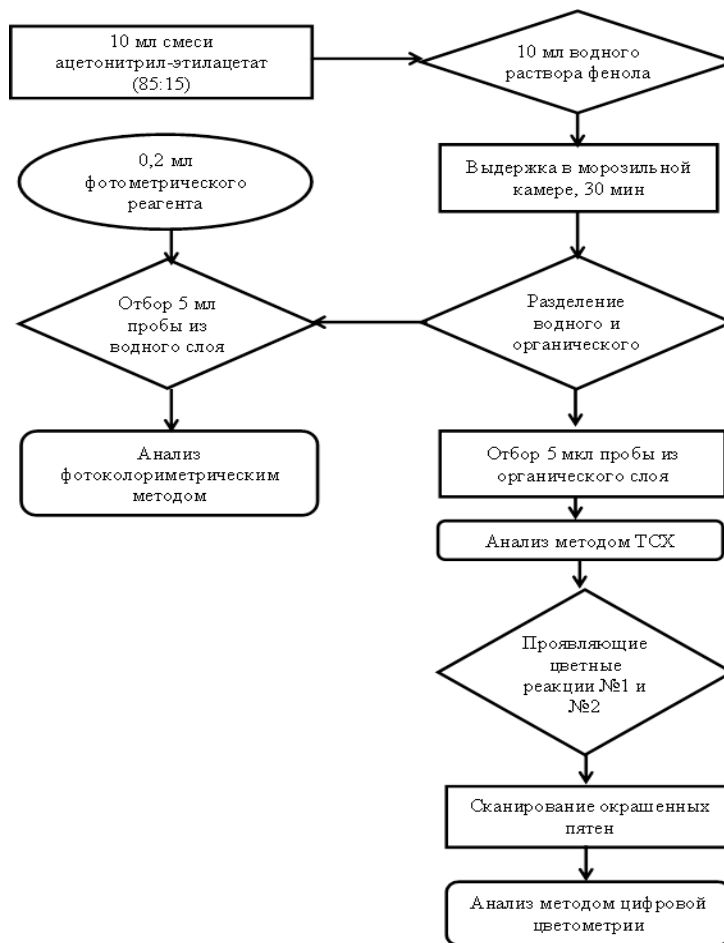


Рис. 2.1. Блок-схема НЖЖЭ фенолов

Процессы ЖЖЭ по многим признакам напоминают вариант распределительной ЖХ, в котором распределение сорбата происходит на границе жидкой ПФ и слоем жидкой НФ у поверхности сорбента. Самым доступным способом управления жидкостнохроматографическим процессом является варьирование состава ПФ [47]. Аналогично, для улучшения экстракционной способности гидрофильного экстрагента на основе ацетонитрила по отношению к гидрофобным соединениям, например, к алкилфенолам, его можно смешивать с менее полярным компонентом, имеющим большее химическое сродство к гидрофобным соединениям, сохранив при этом способность расслаиваться при понижении температуры с водой. В качестве модифицирующих добавок к ацетонитрилу были испытаны растворители, имеющие максимальный рейтинг по техническим характеристикам, такие как неограниченно смешивающиеся с водой этанол и ИПС, частично растворимые в воде этилацетат и 1-бутанол и малорастворимый в воде бутилацетат. Все добавки хорошо смешиваются с ацетонитрилом. Их липофильность по величине редуکتивного критерия липофильно-

сти  $R_L$  [48] растёт в ряду ацетонитрил<этанол<ИПС<1-бутанол<этилацетат <бутилацетат.

Таблица 2.10

Фазовый состав, наблюдаемый при смешивании гидрофильных экстрагентов с водой (соотношение объемов 1:1),  $\tau$  – время выдерживания при  $-10^\circ\text{C}$ :  
 1 – гомогенная жидкая система; 2 – двухфазная гетерогенная система жидкость – жидкость; 3 – двухфазная гетерогенная система лёд – водно-органическая жидкая фаза

$\tau$ , мин	Ацетонитрил – ИПС – этилацетат						
	100:0:0	80:5:15	70:15:15	60:25:15	50:35:15	40:45:15	30:55:15
0	1	1	1	1	1	1	1
10	1	2	1	1	1	1	1
20	1	2	1	1	1	1	1
30	2	2	1	1	1	1	1
40	2	2	1	1	1	1	1
50	2	2	2	1	1	1	1
60	2	2	2	1	1	1	1
	ИПС – 1-бутанол						
	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60
0	1	1	1	1	1	1	2
10	1	1	1	1	1	1	2
20	1	1	1	1	1	1	2
30	1	1	1	1	1	1	2
40	1	1	1	1	1	1	2
50	1	1	1	1	1	2	2
60	1	1	1	1	1	2	2
	Ацетонитрил – этилацетат						
	100:0	95:5	90:10	85:15	80:20	75:25	70:30
0	1	1	1	1	2	2	2
10	1	2	1	1	2	2	2
20	1	2	1	1	2	2	2
30	2	2	2	2	2	2	2
60	2	3	3	3	3	3	3
	Ацетонитрил – бутилацетат						
	100:0	95:5	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50
0	1	2	2	2	2	2	2
10	1	2	2	2	2	2	2
20	1	2	2	2	2	2	2
30	2	2	2	2	2	2	2
60	2	3	3	3	3	3	3
	Ацетонитрил – 1-бутанол						
	100:0	95:5	90:10	80:0	70:30	60:40	50:50
0	1	2	2	2	2	2	2
10	1	2	2	2	2	2	2
20	1	2	2	2	2	2	2
30	2	2	2	2	2	2	2
60	2	3	3	3	3	3	3



Установлено, что двойные системы ацетонитрил – этанол, ацетонитрил – ИПС не расслаиваются с водой при охлаждении до -10 °С, добавка этих спиртов повышает растворимость ацетонитрильных смесей в холодной воде.

Системы ацетонитрил – 1-бутанол, ацетонитрил – бутилацетат, напротив, расслаивались с водой уже во время приготовления при комнатной температуре, т.е., их добавки уменьшали растворимость ацетонитрильных смесей с водой. В тоже время для двойной системы ацетонитрил – этилацетат и тройной ацетонитрил – ИПС – этилацетат найдены подходящие составы. Была также обнаружена альтернативная бинарная система, не содержащая ацетонитрила, это смесь ИПС – 1-бутанол (табл. 2.10).

Таким образом, следует отметить, что расслаивающиеся на холоду системы образовывались для гидрофильных экстрагентов, имеющих весьма узкий диапазон суммарной липофильности  $R_{L(сумм)} = \sum R_{Li} \varphi_i = 55.34-63.50$ , где  $R_{Li}$  - липофильность  $i$ -го компонента, а  $\varphi_i$  – его объемная доля. По всей видимости, именно в этой области ГГБ следует искать и другие смеси, пригодные для холодной ЖЖЭ.

Перспективными экстрагентами фенолов методом НЖЖЭ являются бинарная смесь ацетонитрил – этилацетат (85:15) и тройная смесь ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15), в которых образование двухфазной системы жидкость-жидкость происходит за наиболее короткое время выдерживания смеси при -10 °С (до 10 мин).

Для выбранных экстракционных систем установлены коэффициенты распределения ( $D$ ) и степени извлечения фенолов ( $R$  %) (табл. 2.11 и 2.12). Наименее эффективно этими экстракционными системами из водной фазы извлекаются двухатомные фенолы, что можно объяснить их высокой гидрофильностью.

Таблица 2.11

Коэффициенты распределения ( $D$ ) и степени извлечения фенолов ( $R$ , %);  
 $n=5$ ,  $P=0,95$ , в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – аналит – водный  
 раствор, -10 °С;  $C=1$  мг/мл

Вещество	$D$	$R$ %
Фенол	231±11	99,0
Гидрохинон	49±3	94,2
<i>орто-трет</i> -бутифенол	181±7	98,7
Резоцин	46±4	95,2
<i>орто</i> -Крезол	104±5	97,8
<i>мета</i> -Крезол	95±5	97,6
<i>пара</i> -Крезол	112±7	97,4

Установленные характеристики экстракционных систем сопоставимы с характеристиками, полученными в случае применения индивидуального гидрофильного растворителя – ацетонитрила, использованного в качестве экстра-

гента в присутствии высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [19]. Смешанные системы в 1.5-4 раза эффективнее чистого ацетонитрила в условиях НЖЖЭ [83].

Таблица 2.12

Коэффициенты распределения ( $D$ ), степени извлечения фенолов ( $R, \%$ ),  $n=5$ ,  $P=0,95$ , выдержка при  $-10^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, экстрагент ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15)

Сорбат	$\log P$	$D$	$R, \%$
Гидрохинон	0,56	41±2	94,6
Резорцин	0,80	35±1	93,8
Фенол	1,64	188±9	98,8
<i>m</i> -Крезол	2,00	95±5	97,6
<i>o</i> -Крезол	2,13	93±3	96,9
<i>n</i> -Крезол	2,13	95±4	97,6
<i>o</i> -трет-бутилфенол	3,35	162±5	98,6

Наблюдается вполне предсказуемая тенденция – чем больше гидрофобность фенольного соединения ( $H$ ,  $\log P$  или  $C\log P$ ), тем больше для него величины  $D$  и  $R$  в выбранных условиях ЖЖЭ [85].

В результате замены 20% ацетонитрила на смесь этилацетата и ИПС суммарная липофильность смешанного экстрагента повышается, что приводит к повышению экстракционной способности органической фазы по отношению к фенолам. Так, для этилацетата липофильность примерно в 1.4 раза выше ( $R_L=78,16$ ), чем у ацетонитрила ( $R_L=55,34$ ), выше она и у ИПС ( $R_L=63,28$ ).

Рассмотренные экстракционные системы, в которых ацетонитрил частично замещен на ИПС и этилацетат, обладают лучшими экономическими характеристиками, чем чистый ацетонитрил. Оптовая цена ИПС и этилацетата ниже на порядок, а токсичность – на 2 порядка, чем ацетонитрила, что в целом улучшает технико-эксплуатационные характеристики смешанных экстрагентов.

### **2.3. Влияние концентрации фенолов на межфазное натяжение в низкотемпературной экстракционной системе ацетонитрил - этилацетат - водный раствор**

Поверхностное натяжение – основная термодинамическая характеристика поверхностного слоя жидкости на границе с газовой фазой или другой жидкостью. Величина поверхностного натяжения входит во многие уравнения физической и коллоидной химии. Оно определяет величины капиллярного давления, давления насыщенного пара над искривлённой поверхностью жидкости, краевого угла смачивания в контакте жидкости с поверхностью твёрдого тела, адсорбции ПАВ, электрокапиллярного эффекта, и т.д.

Поверхностное натяжение является своего рода мерой некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое. Для подвижных жидкостей она характеризует избыток свободной энергии в поверхностном слое по срав-

нению со свободной энергией в объёме. Величина коэффициента поверхностного натяжения  $\sigma$  определяется характером межмолекулярных сил, размером и геометрией молекул, их ориентацией в поверхностном слое, т.е. природой растворителя, его поверхностной активностью или поверхностной активностью находящихся в нём растворенных веществ [58].

Поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость (межфазное поверхностное натяжение) меньше, чем на границе жидкость – газ, поскольку молекулы одной жидкости притягивают к себе молекулы другой жидкости за счет различных межмолекулярных взаимодействий, и таким образом происходит уменьшение действия некомпенсированных сил на поверхности, разделяющей жидкости. Понижение межфазного поверхностного натяжения, очевидно, тем значительнее, чем меньше различие в полярностях обеих жидкостей. Жидкости, близкие по полярности или по величине ГГБ, смешиваются друг с другом во всех отношениях, и поэтому поверхностное натяжение между ними равно практически нулю.

Изучение влияния на межфазное натяжение природы и концентрации фенолов представляет теоретический интерес для объяснения механизма распределения фенолов между 2-мя гетерогенными жидкими фазами. Понимая этот механизм, можно на практике регулировать эффективность концентрирования фенолов с помощью ЖЖЭ. Ранее поверхностное и межфазное натяжение для систем гексан – хлороформ – алкилфенол – водно-солевой раствор, ацетонитрил – фенол - водно-солевой раствор было исследовано Хорохординой Е.А. [58], и установлено, что введение фенолов приводит к уменьшению межфазного натяжения, причем в системе с гидрофобными растворителями это уменьшение нелинейное, вначале ярко выраженное, затем с увеличением концентрации фенола оно выходит на плато.

Межфазное натяжение в системе определяли следующим образом [33]: помещали 10 мл раствора фенола ( $C = 0,1, 0,25, 0,5, 1$  мг/мл) и 10 мл смеси ацетонитрил-этилацетат (85:15) в делительной воронке вместимостью 25 мл. Помещали воронку в термостат LAUDA (оборудование Центра коллективного пользования им. проф. Ю.М. Борисова) с температурой 263 К ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) на 30 мин. После образования двух фаз: водной ( $\sigma_1$ ) и водно-органической ( $\sigma_2$ ) определяли межфазное натяжение.

Величину межфазного натяжения определяли с помощью сталагмометра СТ-2 (рис. 2.2). На штатив закрепляется стеклянный медицинский шприц объемом 5 мл (в котором находился водно-органическая фаза). Движение поршня в шприце регулируется микрометром, стержень которого упирается в головку поршня шприца. На шприц насажен съёмный металлический капилляр с загнутым концом. Пружина служит для подачи поршня в верхнее положение при подъеме стержня микрометра.

Измерительный стаканчик с водным раствором может перемещаться по вертикали с помощью подъемного устройства. Шприцем заполняли органиче-

скую фазу. Для этого опускали поршень в крайнее нижнее положение, погружали капилляр в измерительный стаканчик с органической фазой.

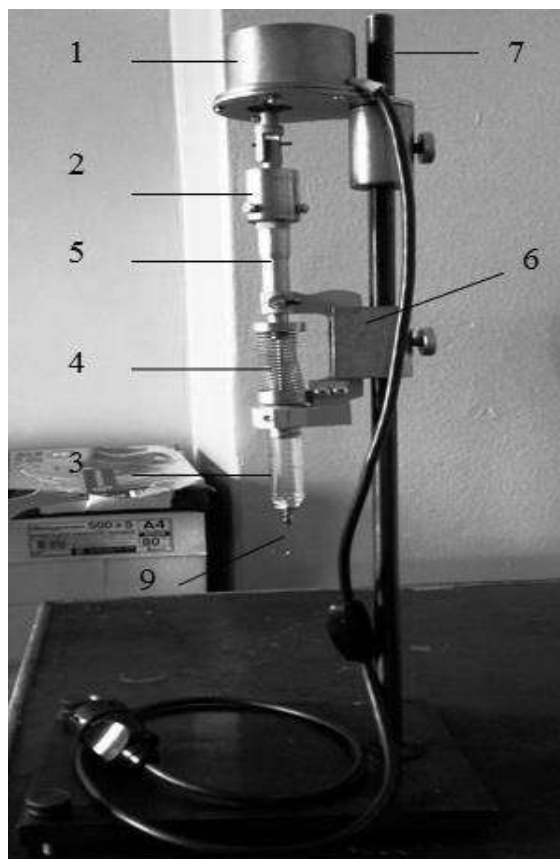


Рис. 2.2. Установка по определению межфазного натяжения СТ-2:

- 1 – микрометр;
- 2 – поршень;
- 3 – шприц;
- 4 – пружина;
- 5 – скоба;
- 6 – втулка;
- 7 – штатив;
- 8 – винт;
- 9 – капилляр.

Устанавливали его на площадку подъемника, отведя в крайнее нижнее положение. Вращая головку микрометра по часовой стрелке, опускали поршень шприца до упора. Затем, вращая винт микрометра в обратном направлении, поднимали поршень на максимально возможную высоту. Убирали стаканчик с раствором, опустив площадку подъемника в крайнее нижнее положение. Осторожно осушали капилляр фильтровальной бумагой и погружали его в водной фазе так, чтобы кончик капилляра находился от поверхности жидкости на расстоянии не менее 5 мм.

Вращением головки микрометра опускали поршень шприца вниз, при этом выдавливается воздух, попавший в шприц при его заполнении. Когда весь воздух будет вытеснен, пускали 2-3 капли раствора фенола и прекращали перемещение поршня для того, чтобы зафиксировать начальное его положение по шкале микрометра. Возобновляли движение поршня вниз, медленно вращая головку по часовой стрелке. Выпускали 3 капли раствора, отмечали по шкале микрометра и записывали конечное положение поршня. Измерения повторяли трижды и в качестве результата принимали среднее значение. Для определения постоянной капилляра при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  измеряли  $\sigma$  на границе дистиллированная вода- смесь органических растворители. Значения поверхностного на-

тяжения ацетонитрила, этилацетата, ИПС при температуре  $-10^{\circ}\text{C}$  определяли методом экстраполяции литературных данных.

Межфазное натяжение нелинейно зависит и от состава бинарного растворителя. Эти данные позволяют предполагать, что эффекты синергизма коэффициентов распределения фенолов  $D$  между органической фазой и водно-солевой или водной фазой в смешанных экстрагентах связаны с межфазным натяжением, со структурой околоповерхностного слоя, ориентацией фенолов на поверхности.

В работе [85] установлено, что с понижением температуры межфазное натяжение растет. Представлял научный интерес продолжить эти исследования и установить, как зависит межфазное натяжение в экстракционных системах ацетонитрил – этилацетат (85:15) – фенол (алкилфенол) – водный раствор при пониженной температуре, в условиях НЖЖЭ.

На рис. 2.3-2.5 представлены зависимости межфазного натяжения от концентрации фенолов в экстракционной системе «ацетонитрил - этилацетат - водный раствор» при  $-10^{\circ}\text{C}$ . Из этих зависимостей следует, что с увеличением концентрации фенолов межфазное натяжение нелинейно уменьшается в диапазоне концентраций фенолов 0-1 мг/мл.

При этом можно заметить, что межфазное натяжение уменьшается в присутствии более гидрофобных алкилфенолов сильнее с увеличением их концентрации, т.е. они закономерно проявляют более высокую поверхностную активность, чем фенол или двухатомные фенолы (рис. 2.5, табл. 2.12). Эта тенденция имеет место только при значительном различии в количестве гидрофобных атомов  $C$  и  $Cl$  в молекуле соединения.

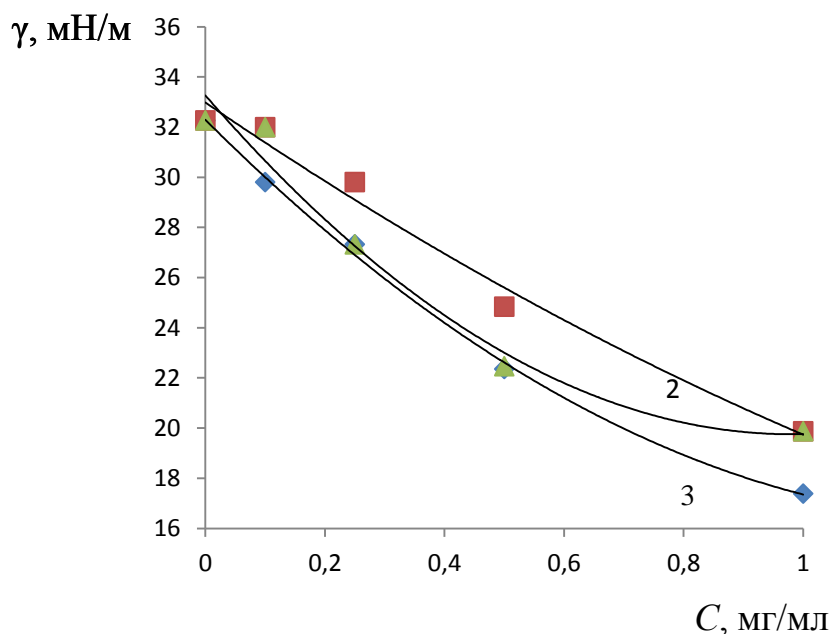


Рис. 2.3. Зависимости межфазного натяжения (мН/м) в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – аналит - водный раствор от концентрации (мг/мл),  $-10^{\circ}\text{C}$ :  
1 – резорцин; 2 – гидрохинон; 3 – фенол

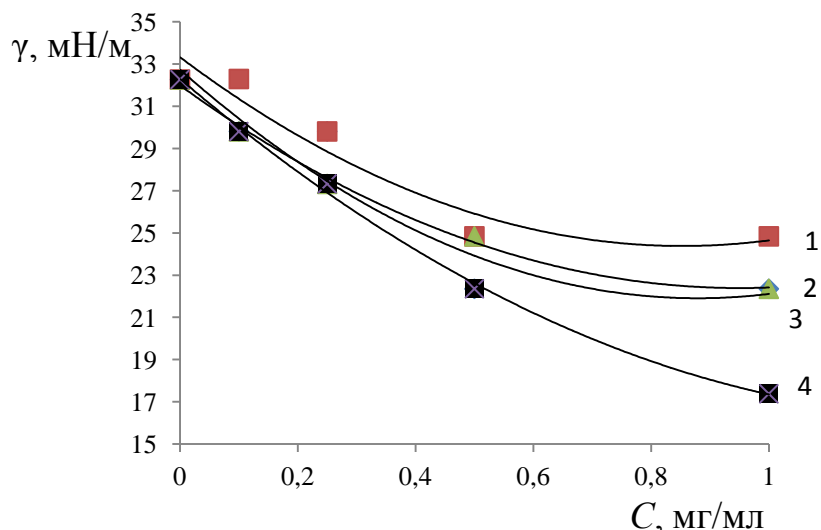


Рис. 2.4. Зависимости межфазного натяжения (мН/м) в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – аналит – водный раствор от концентрации (мг/мл),  $-10^{\circ}\text{C}$ :  
1 – *мета*-крезол; 2 – *пара*-крезол; 3 – *орто*-крезол, 4 – фенол

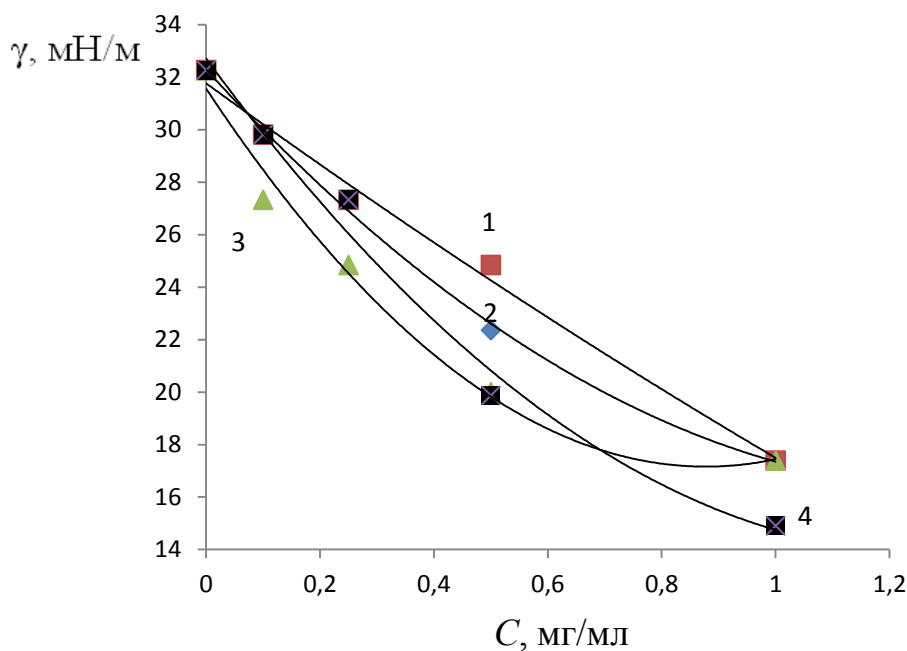


Рис. 2.5. Зависимости межфазного натяжения (мН/м) в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – аналит – водный раствор от концентрации,  $-10^{\circ}\text{C}$ :  
1 - *орто-трет*-бутилфенол; 2 - фенол; 3 - БФА; 4 – трихлоран

Как видно из рис. 2.6. существует тенденция уменьшения  $\gamma$  с увеличением ГГБ фенольного соединения, хотя и не достаточно четкая. По всей видимости, имеет значение не только ГГБ, но и взаимное расположение заместителей. На межфазной границе полярные группы аналита стремятся ориентироваться в на-



правлении к водной фазе, гидрофобный «поплавок» ароматического ядра в силу гидрофобных взаимодействий ориентируется в направлении органической фазы. В этом случае, например, *орто*-заместители могут экранировать гидроксильную группу фенола –ОН и мешать ей ориентироваться перпендикулярно к более гидрофильной фазе.

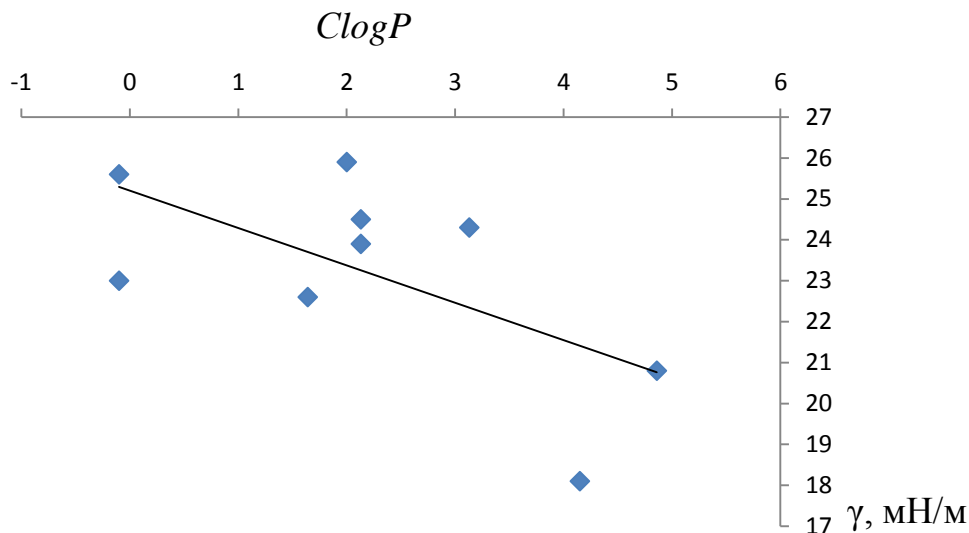


Рис. 2.6. Тренд изменения величины межфазного натяжения (нН/м) от ГГБ анализата в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – анализат – водный раствор, -10 °С; C=1 мг/мл.

В связи с этим, *орто-трет*-бутилфенол ведет себя как более гидрофильный анализат, чем ожидается, исходя из общего количества атомов С в молекуле, из-за затруднения в реализации «поплавкового» эффекта, гидрохинон, имея симметричное строение, так же вызывает более высокое межфазное натяжение, чем фенол и алкилфенолы, так как второй гидроксил в *пара*-положении так же затрудняет реализацию «поплавкового» эффекта.

Следует отметить, что межфазное натяжение в рассмотренной гидрофильной гетерогенной системе в отличие от гидрофобно-гидрофильной системы типа гексан (хлороформ) – водно-солевой раствор примерно в 2 раза ниже по величине и более плавно изменяется при увеличении концентрации фенолов, чем при применении гидрофобных экстрагентов в условиях комнатной температуры [58].

#### **2.4. Влияние концентрации фенолов на межфазное натяжение в низкотемпературной экстракционной системе ацетонитрил – изопропанол - этилацетат - водный раствор**

В разделе 2.2 показана перспективность использования в НЖЖЭ тройного экстрагента: ацетонитрил – ИПС - этилацетат (80:5:15). Рассмотрим, как в условиях НЖЖЭ в этой перспективной экстракционной системе ацетонитрил – ИПС - этилацетат (80:5:15) - водный раствор меняется межфазное натяжение в

зависимости от природы и концентрации фенольного анализата. На рис. 2.7-2.9 представлены зависимости межфазного натяжения от концентрации фенолов в экстракционной системе ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15) – анализат – водный раствор от концентрации при  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Из этих зависимостей следует, что с увеличением концентрации фенолов межфазное натяжение между смешанной фазой, образованной смесью трех органических растворителей и водным раствором нелинейно уменьшается в диапазоне концентраций фенолов 0-1 мг/мл, причем нелинейность для тройной системы, в которую добавлен ИПС, выражена сильнее.

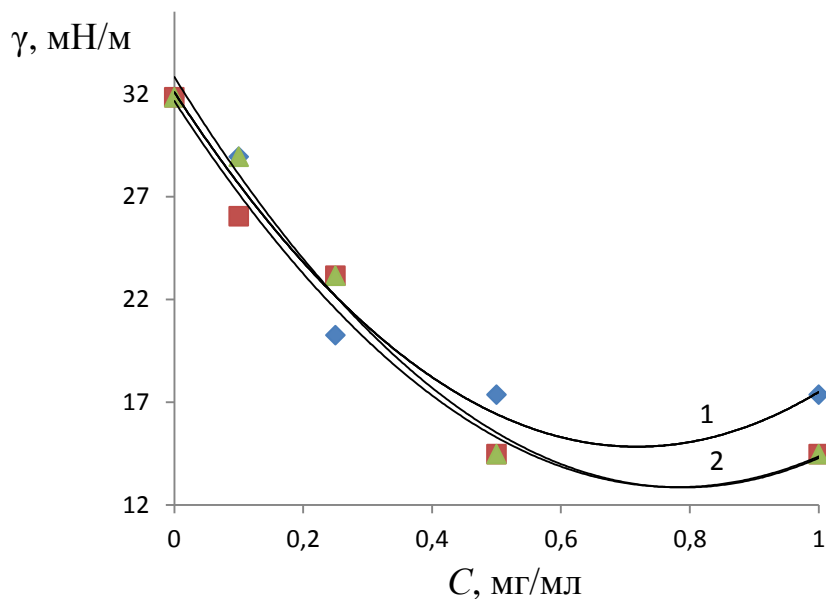


Рис. 2.7. Зависимости межфазного натяжения в системе ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15) – анализат – водный раствор от концентрации, при  $-10^{\circ}\text{C}$ :  
1 – орто-крезол; 2 – пара-крезол, мета-крезол

При этом следует отдавать отчет, что в органической фазе содержится какое-то количество воды, а в водной фазе – органические растворители, как это имеет место при расслаивании ацетонитрильной и водной фазы при использовании в НЖЖЭ в качестве экстрагента ацетонитрила [6], однако содержание воды нами в гетерогенных фазах со смешанными растворителями не определялось.

Влияние концентрации фенола на величину  $\gamma$  в тройной системе по сравнению с бинарной, возрастает, при этом эффект взаимного расположения заместителей на ход этих зависимостей аналогичен, так эффект экранирования орто-заместителя проявляется даже для орто-крезола, а не только орто-трет-бутилфенола, гидрохинон так же менее эффективно снижает межфазное натяжение, чем резорцин.

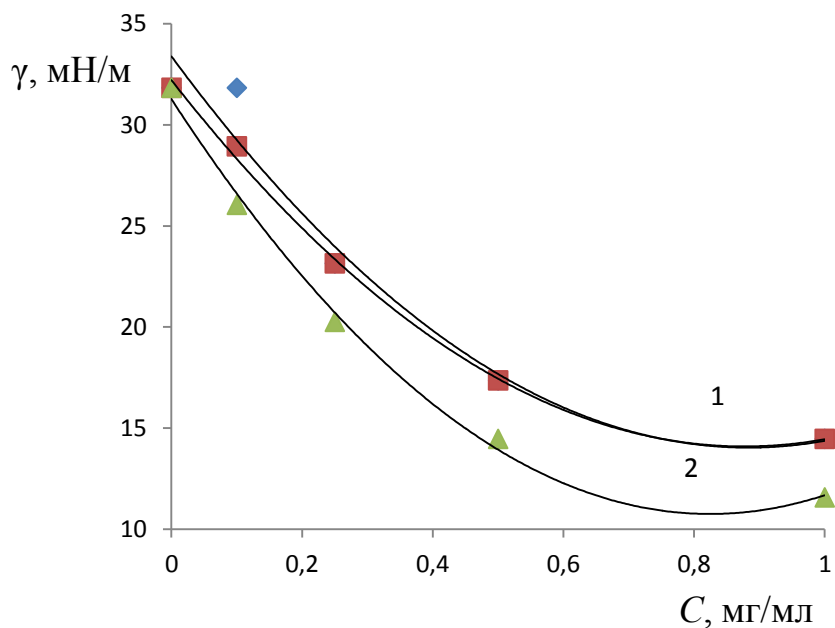


Рис. 2.8. Зависимости межфазного натяжения в системе ацетонитрил – ИПС - этилацетат (80:5:15) – аналит - водный раствор от концентрации, при  $-10^{\circ}\text{C}$ :  
1 – фенол, гидрохинон; 2 – резорцин

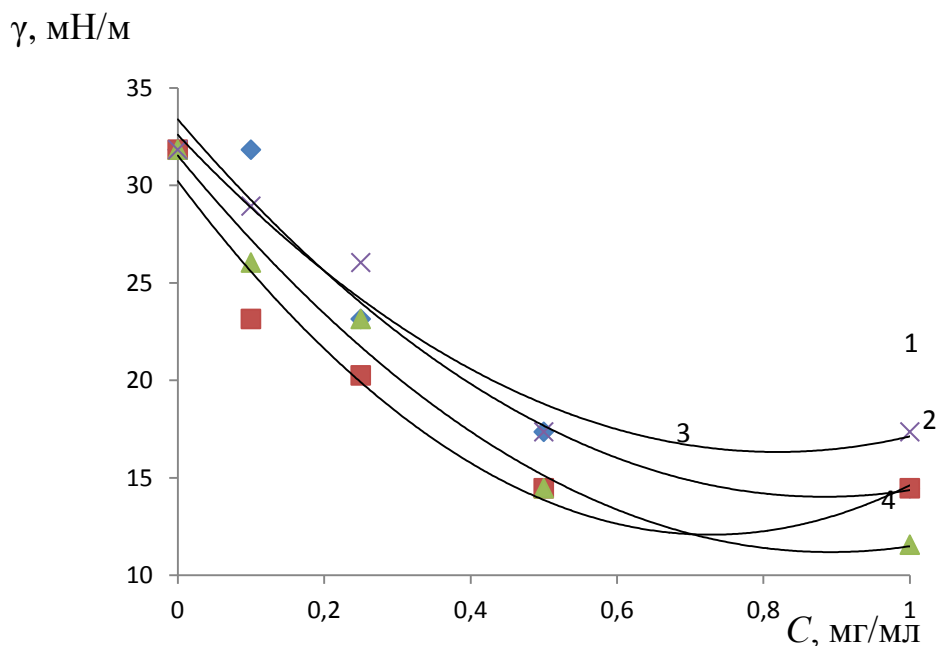


Рис. 2.9. Зависимости межфазного натяжения в системе ацетонитрил – ИПС - этилацетат (80:5:15) – аналит - водный раствор от концентрации,  $-10^{\circ}\text{C}$ :  
1 – триклозан; 2 – фенол; 3 – *орто-трет*-бутилфенол; 4 – БФА

Таким образом, можно заключить, что в случае применения гидрофильных расслаивающихся при отрицательных температурах смешанных экстрак-

ционных систем, межфазное натяжение между двумя гетерогенными фазами сравнительно низкое даже при отрицательных температурах за счет их высокого химического сродства между собой, фенолы при этом проявляют на границе раздела фаз поверхностную активность в соответствии со свойственным им ГГБ и химической структурой, в частности, количеством гидроксильных групп, их взаимным расположением и расположением алкильных заместителей.

### ***2.5. Влияние состава смешанного экстрагента на его температуру кипения***

Температура кипения - важный параметр при выборе оптимальных растворителей для ЖЖЭ и ЖХ. Недостаток смесей легкокипящих жидкостей заключается в том, что при их использовании в качестве экстрагента или элюента состав последних нестабилен из-за более сильного испарения низкокипящего компонента, что приводит к уменьшению воспроизводимости экстракционных характеристик и величин удерживания аналитов. В случае высокой токсичности или воспламеняемости летучего компонента возникают дополнительные проблемы, обусловленные требованиями пожарной безопасности [48].

В массовых анализах с применением ЖЖЭ и ЖХ имеет значение и такое свойство смешанных растворителей, связанное с  $t_{кип}$ , как способность образовывать азеотропы. Азеотропные смеси можно регенерировать перегонкой, после чего они могут употребляться повторно. Значения  $t_{кип}$  исходных чистых растворителей и их смесей определяли по методу Сиволобова (прибор см. на рис. 2.10) следующими образом: в пробирку 2 наливали от 1 до 1,5 мл растворителя, термометр 4 закрепляли таким образом, чтобы его конец находился на 1,5-2 см выше уровня жидкости. В колбу 1 наливали теплопередающую жидкость,  $t_{кип}$  которой не менее чем на 30-50 °С выше  $t_{кип}$  испытуемой жидкости. В качестве теплоносителя использовали глицерин. Жидкость в колбе нагревали с градиентом температур 2-3 °С/мин.

В настоящей работе в качестве экстрагента для НЖЖЭ предложена смесь ацетонитрила с этилацетатом (85:15). По данным [47], система ацетонитрил – этилацетат образует азеотропную смесь, кипящую при 74,8 °С, в которой ацетонитрил имеет концентрацию 30 % масс. С целью проверки этих данных было проведено исследование зависимости  $t_{кип}$  от состава смеси ацетонитрил – этилацетат. При приготовлении растворов при 20 °С вместо массовых долей использовали объемные доли, так как в лабораторной практике именно объемные соотношения применяют при приготовлении составов для ЖЖЭ и ЖХ.

На рис. 2.11 приведена экспериментальная изобара «состав -  $t_{кип}$ », которая максимально адекватно описывается, как показал компьютерный анализ, рациональной функцией

$$y = (a+bx)/(1+cx+dx^2),$$

где  $a=76,29\pm 0,26$ ;  $b=101,12\pm 1,92$ ;  $c=1,50\pm 0,73$ ;  $d=-0,287\pm 0,077$ ,  $R^2=0,998$ .

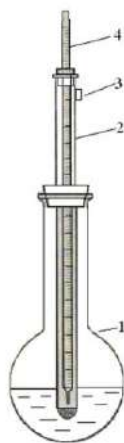


Рис. 2.10. Схема прибора для определения температуры кипения:  
1 – колба, 2 - пробирка с веществом, 3 – отверстие, 4 – термометр

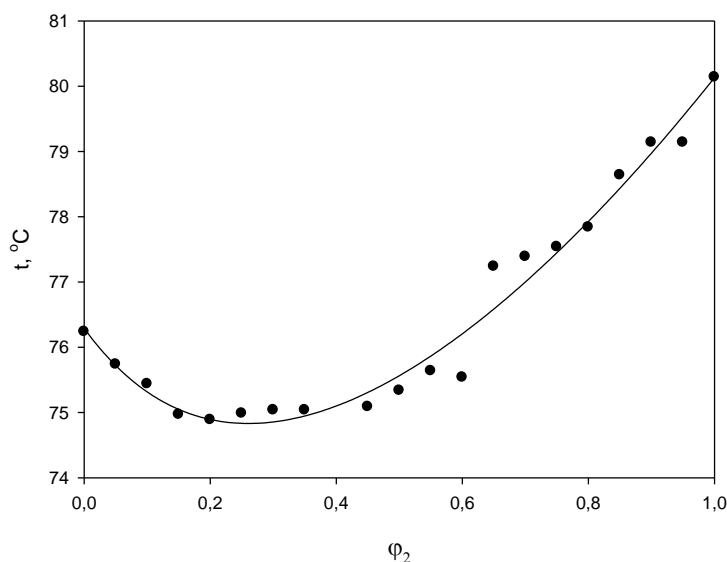


Рис. 2.11. Изобара температур кипения смеси ацетонитрил – этилацетат,  
 $\phi_2$  - объемная доля ацетонитрила,  $P=101,15$  кПа

Коэффициент  $a$  практически совпадает в пределах погрешности определения со значением температуры кипения этилацетата, минимальная  $t_{\text{кип}}=74,8$  °С, характерная для точки кипения азеотропа наблюдается при концентрации ацетонитрила  $\phi_2=0,25$ , что хорошо согласуется с литературными данными [83]. Характер изобары типичен для бинарных смесей органических растворителей, не образующих водородные связи и не имеющих сильные межмолекулярные взаимодействия [81, 82].

Полученные данные могут быть использованы при регенерации экстрагентов на основе смеси ацетонитрил – этилацетат и для пополнения информационной базы ПО «Сольвент-Р» в качестве частной целевой функции, описывающей изобары температур кипения бинарных смесей.

## Выводы по главе 2

По результатам многопараметрического рейтинга растворителей с применением алгоритма нахождения обобщенных критериев установлено, что для экстракционно-хроматографических методик определения алкилфенолов методом ТСХ по набору таких показателей как поверхностное натяжение, температура кипения, вспышки и самовоспламенения, давление насыщенного пара над растворителем, гидрофобность растворителя, его ПДК и стоимость наиболее целесообразно применять в качестве разбавителя в экстрагенте и элюенте бензол, изооктан и гептан, а в качестве модификатора - хлороформ, изопропанол, 1-бутанол, этилацетат.

Межфазное натяжение в системах, содержащих фенолы в условиях НЖЖЭ обладают межфазным натяжением сопоставимым с этим показателем для ацетонитрильных систем при комнатной температуре на фоне применения высалитвателей.

При реализации экстракционно-хроматографического определения с применением НЖЖЭ наряду с чистым ацетонитрилом пригодны экстракционные системы, в которых ацетонитрил частично замещен на ИПС и этилацетат. Эти системы обладают лучшими экономическими характеристиками, чем чистый ацетонитрил.

Альтернативными системами для ЖЖЭ могут быть системы, содержащие 1-бутанол в смеси с ИПС. Для определения их характеристик необходимы дальнейшие исследования.



### Глава 3. Усовершенствование способов определения фенольных аналитов в различных материалах

#### 3.1. Применение сканерметрии в контроле качества отделочных материалов

Изучены возможности цифровых технологий с использованием офисных планшетных сканеров для мониторинга контроля качества отделочных материалов (обои, тонкоизмельченный мел). Для отделочных строительных материалов важнейшее значение имеет их внешний вид, на который оказывают влияние как исходные свойства, например, морфология поверхности, интенсивность окраски, так и свойства, проявляющиеся в ходе эксплуатации: светостойкость, влагостойкость, устойчивость к загрязнению или истиранию и т.д.

На сегодняшний день на рынке потребителю представлен широкий круг отделочных материалов – водоэмульсионные краски, шпатлевки, штукатурки и приравненные к ним материалы, обои, пленки, стеновые полимерные покрытия, плитки, панели. Одним из наиболее распространенных отделочных материалов являются обои на бумажной основе. Для современных обоев на бумажной основе характерно наличие рисунков, тиснений, специальных покрытий, в том числе на флизелине, с нанесением акриловых, виниловых, латексных полимеров. Долговечность обоев зависит от интенсивности эксплуатации помещения, условий освещенности, влажности и температуры. Средняя долговечность обыкновенных обоев – 6, а водостойких – 8 лет. В России действует ГОСТ 6810-86 «Обои», где содержатся технические требования стандарта: плотность, стойкость к воздействию света от выгорания, паропроводимость, стойкость к влажной протирке [86].

В нашей работе представлена оригинальная современная методика для периодического контроля стойкости к воздействию света от выгорания отделочных материалов (светостойкости, устойчивости к загрязнению или истиранию), не требующая специализированного оборудования, дополнительных расходных материалов и высокопрофессиональных специалистов. Для мониторинга (контроля) внешнего вида и свойств отделочных материалов с помощью данной методики требуется только типовое офисное оборудование, позволяющее получать цифровое изображение образца (планшетный сканер, вебкамера или фотоаппарат, совмещенный с компьютером) и программа, разработанная коллективом авторов в среде математического пакета Mathcad. Нами была исследована репрезентативная выборка восьми образцов обоев, представленных на рынке отделочных материалов г. Воронежа и десяти образцов мела. Обои исследовали на динамику изменения интегральной цветности в ходе эксплуатации. Для образцов мела контролировали белизну. При изучении обоев условия эксперимента соответствовали условиям в типичном офисе: прямое естественное освещение через окно площадью  $200 \times 200 \text{ см}^2$ , площадь помещения  $20 \text{ м}^2$ . На обои, кроме освещения, воздействовали кислород воздуха, влажность, запы-

ленность и человеческий фактор (в помещении работали 4 человека). Для контроля образцы обоев поместили в темный герметичный бокс. Сканерметрические измерения цветности проводили один раз в неделю в течение года. За результат брали среднеарифметическое значение 2-х параллельных измерений. В табл. 3.1 представлено описание исследуемых образцов обоев.

Таблица 3.1

Перечень исследуемых образцов обоев

№ образца	Характеристика обоев
1	Обои виниловые на бумажной основе "супермойка"
2	Обои виниловые на флизелиновой основе
3	Обои виниловые на бумажной основе, изготовленные с нанесением виниловых паст
4	Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров - "акриловые"
5	Обои бумажные однослойные гофрированные
6	Обои бумажные влагостойкие, покрытые водостойкими латексами
7	Обои бумажные дуплексные (двойная бумага)
8	Обои бумажные однослойные

При оценке цвета образцов использовали цветовую модель RGB, которая наиболее часто используется в профессиональных и типовых компьютерных программах, обрабатывающих цифровое изображение. В шкале RGB значение каждого цветового компонента измеряется в интервале от 0 до 255 условных единиц. Белый цвет оценивается как  $C_W=(255, 255, 255)$ , черный цвет соответствует набору цветовых компонент  $C_0=(0, 0, 0)$ , красный -  $C_R=(255, 0, 0)$ , зеленый -  $C_G=(0, 255, 0)$  и синий -  $C_B=(0, 0, 255)$ .

В среде математического пакета Mathcad разработаны утилиты, позволяющие оценивать по цифровому изображению интегральную цветность образца или размеры элементов поверхности (морфологию). Mathcad является широко известным математическим редактором, позволяющим проводить научные и инженерные расчеты, используя готовые алгоритмы численных методов. Особенность работы с пакетом Mathcad заключается в том, что в его рабочую область достаточно вводить математические выражения в виде, приближенном к принятому в математической литературе [87]. В последних версиях программы добавлена панель Picture (англ. рисунок), включающая средства для вставки и редактирования рисунков и позволяющая создавать собственные утилиты для анализа цветовой информации и структуры растрового изображения. Для определения цветности использовали графические изображения обоев, получаемые сканированием образцов с помощью планшетного сканера. Сканированное изображение образцов помещали в созданную утилиту и автоматически измеряли усредненные величины компонент R, G и B, полученные на площади изображения размером 2 см<sup>2</sup>.

Так как самый важный фактор воздействия на обои – солнечное излучение, на рис. 3.1 и 3.3 показана динамика изменения цветности обоев в зависимости от времени, учитывающего продолжительность воздействия дневного освещения, а на рис. 3.2 показано количество солнечного сияния (продолжительность дня) в течение календарного года в Центрально-Черноземном регионе.

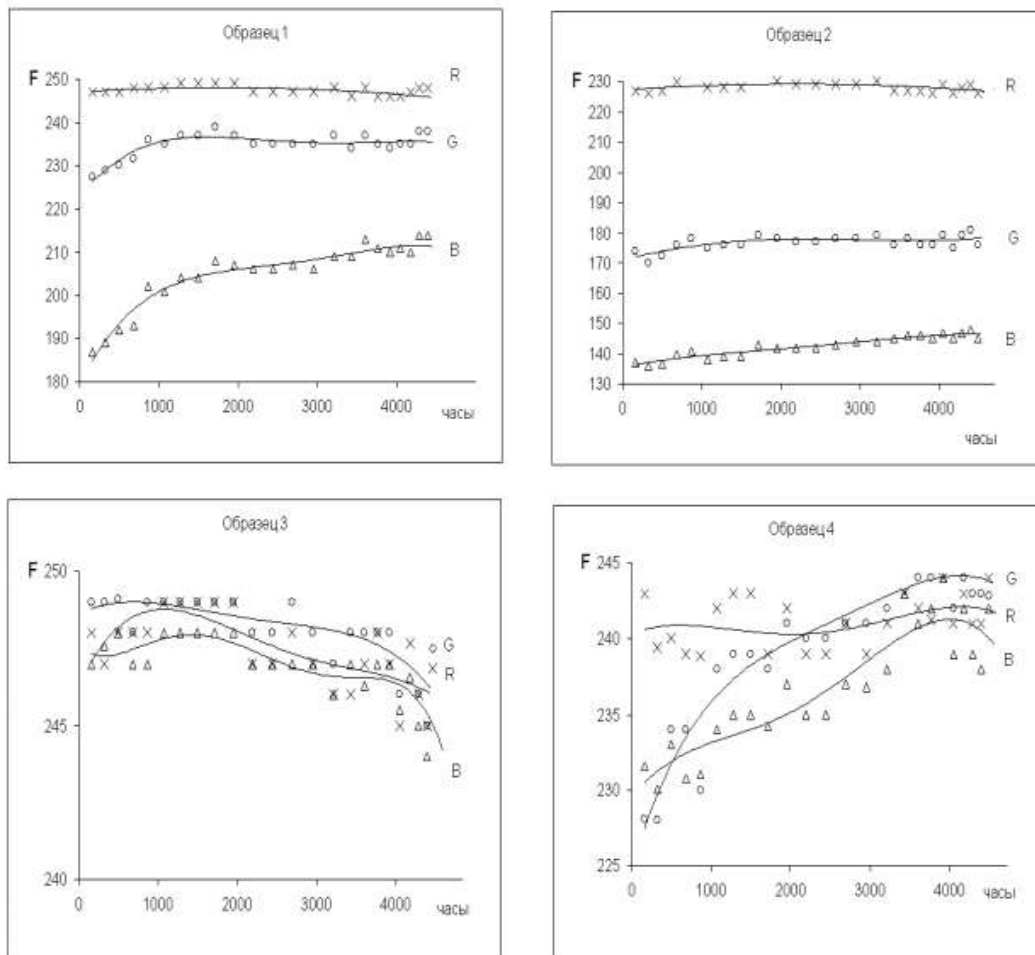


Рис. 3.1. Изменение параметров цветности образцов обоев № 1-4 в зависимости от продолжительности воздействия естественного освещения

Эксперимент был начат 2 февраля 2006 г. Видно, что максимальные изменения для всех компонент цвета (R,G, B) наблюдаются, как правило, в течение первых 2-х месяцев, что соответствует примерно 1000 часам дневного освещения. Эти изменения в цветности обоев (увеличение или уменьшение значений R, G, B) совпадали с календарным увеличением продолжительности дня. Можно выделить образцы, показавшие высокую светостойкость за период наблюдения (образцы 2, 3, 5), образцы с выраженным изменением цветности (образцы 1, 4 и 7). В целом цветность обоев изменяется нелинейно и немонотонно: общая интенсивность окраски может как падать, так и возрастать. Это связано с различающейся светостойкостью разных красителей (одни красители дольше сохраняют интенсивность цвета, другие быстрее разрушаются). Практически

белые обои № 3 за время испытаний приобрели желто-сероватый оттенок за счет некоторой запыленности и деструкции материала.

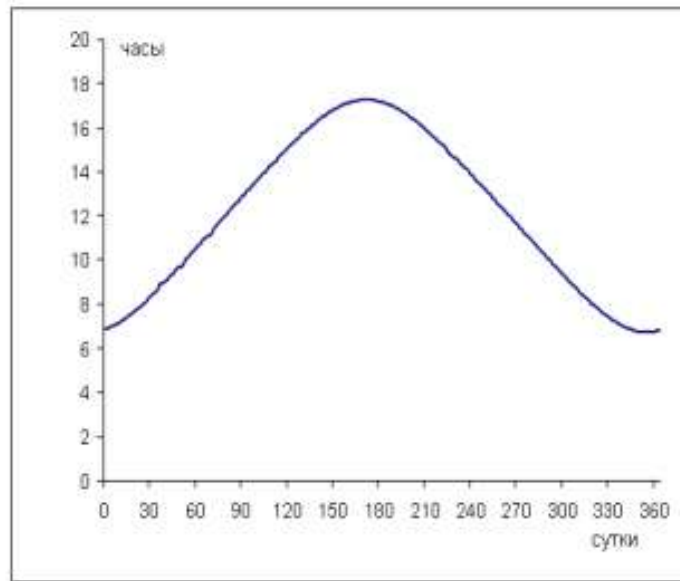


Рис. 3.2. Годовые изменения продолжительности дня в г. Воронеже

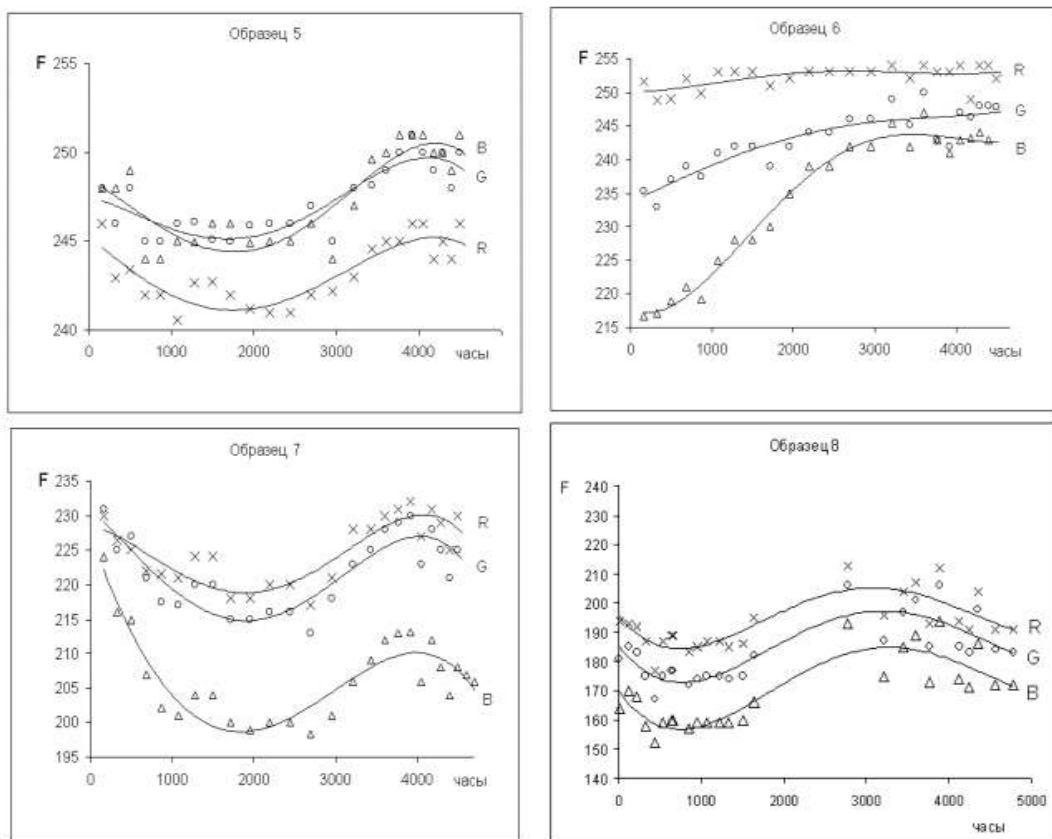


Рис. 3.3. Изменение параметров цветности образцов обоев № 5-8 в зависимости от продолжительности воздействия естественного освещения

После мойки обоев водой с синтетическим моющим средством параметры RGB сместились в сторону белого цвета. Интенсивность окраски других обоев после мойки также изменилась по всем трем компонентам на 5-9 % от исходной, преимущественно в сторону осветления (кроме образца 8, который, наоборот, стал на 7-9 % темнее).

В некоторых случаях важным параметром при оценке свойств материала является его белизна. Белизной в технике называется степень приближения отражательной способности поверхности образца к идеальной белой поверхности с идеальным рассеиванием. Её определение является необходимым параметром при оценке соответствия продукта ГОСТу или ТУ в ряде отраслей производства: в строительной, текстильной, бумажной и других отраслях промышленности. Белизна в значительной степени является величиной субъективной. Для её количественного определения применяются специализированные приборы, по принципу действия аналогичные лабораторным фотоэлектроколориметрам (например, белизомер РЗ-БПЛ, применяемый в мукомольной и хлебопекарной промышленности) и выражающим значения белизны в условных единицах [88].

В данной работе применили сканерметрическую методику для оценки белизны порошков мела. В качестве образцов использовали порошки известняков месторождений Воронежской области. Природный мел – тонкодисперсный порошок осадочной горной породы  $\text{CaCO}_3$ . В малярных работах мел применяют для изготовления грунтовок, шпатлевок, при изготовлении различных составов для проведения окрасочных работ. Высококачественный мел используют для изготовления изделий на бумажной основе, в том числе обоев. Мел применяют также в качестве наполнителя и пигмента. Для определения белизны образцы молотого известняка, отмеренные объёмным методом, помещали в цилиндрическую кювету из оптического стекла ( $\varnothing 30$  мм,  $h=5$  мм) с полированным дном. Пластмассовым пуансоном образцы осторожно прессовали для доведения до постоянной насыпной плотности и затем сканировали. Условия сканирования: цветовой режим True Color (16,5 млн. цветовых оттенков), оптическое разрешение - 300 dpi, режим сканирования плоских оригиналов, формат сохранения файлов - jpg.

Как уже отмечено выше, в модели RGB белому цвету соответствуют следующие значения компонент R, G и B – 255; 255; 255. Таким образом, для анализа белизны W, то есть степени приближения к идеальному белому цвету, можно использовать сумму параметров яркости этих компонент (R, G и B). Эту величину предлагается нормировать относительно значений цветности эталона:

$$W = (R + G + B) / 765 \times 100$$

где W – белизна, %; R, G и B – яркость соответствующего компонента модели RGB. Величина 765 соответствует максимально возможной сумме компонентов R, G и B для «абсолютно белого» образца. Преимуществом рассматриваемой методики является отсутствие стандартного образца. Измеренные значения белизны для 10 образцов известняка представлены в табл. 3.2. Важно отметить, что визуально отличить белизну анализируемых образцов мела или

их цифровых изображений практически невозможно. Для сравнения внизу таблицы приведены значения параметров цветности и белизны образца белой офисной бумаги. На самом деле, как показали сканерметрические измерения, бумага имеет голубой оттенок, что видно из относительно увеличенного значения яркости синего компонента В. В последней строке таблицы приведены значения белизны эталона № 4 от прибора РЗ-БПЛ, сертифицированного по ГОСТ 26361-84 для определения белизны муки [88]. Они не совпадают с рассчитанными по предлагаемой методике значениями белизны для идеальной «абсолютно белой» поверхности  $W_{\max}=765$ . Таким образом, при наличии стандартных образцов вместо величины 765 в формулу можно вводить сумму R, G и В стандартного образца для конкретной продукции.

Таблица 3.2

Результаты определения цветности образцов известняка

№ образца мела	R	G	B	сумма	W, %
1	238	238	225	701	91,6
2	244	244	231	719	94,0
3	244	244	230	718	93,9
4	237	237	227	701	91,6
5	241	242	240	723	94,5
6	240	241	238	719	94,0
7	253	254	242	749	97,9
8	252	252	242	746	97,5
9	253	253	242	748	97,8
10	253	254	245	752	98,3
Бумага «Снегурочка»	246	249	254	749	97,9
Эталон белизны № 4	238	238	225	701	91,6

Представленная сканерметрическая методика применима для периодического контроля стойкости к воздействию света (выгоранию) рулонных строительных материалов. Она не требует специализированного оборудования, дополнительных расходных материалов и высокопрофессиональных специалистов. Методика позволяет осуществлять мониторинг состояния поверхности, документировать и хранить информацию в электронном виде. Натурные испытания в течение календарного года позволили установить, что наиболее сильные изменения цветности рулонных покрытий наблюдаются в течение первых двух месяцев при их эксплуатации, при этом максимальное воздействие оказывает солнечное освещение в весенне-летний период. Анализ белизны различных материалов – образцов мела, бумажных обоев и офисной бумаги показал возможность применения сканерметрической методики для измерения этого показателя с применением и без применения стандартных образцов. Методика отличается низкой себестоимостью единичного анализа и может быть альтер-



нативой к существующим аттестованным методикам. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-08-00448-а «Разработка методов диагностики качества продукции по параметрам цветности с применением цифровых технологий».

### **3.2. Определение фенолов в отделочных строительных материалах методом ТСХ, совмещенным с цифровой цветометрией**

Как показано в литературном обзоре для экспрессного контроля при мониторинге содержания фенолов в материалах, изделиях и конструкциях весьма полезным является такой бюджетный вариант ЖХ как ТСХ, преимуществом которого является простота приемов и аппаратуры, ее компактность, низкие требования к энергообеспеченности оборудования (лабораторный стол с минимальным количеством химической посуды и реактивов), что обуславливает невысокую стоимость единичного анализа. Этот метод особенно актуален во входящем и выходящем контроле продукции на ее безопасность в небольших цеховых и мобильных лабораториях в условиях ограниченного финансирования исследований.

Как видно из табл. 2.8 и рис. 3.4 в условиях нормально-фазовой ТСХ на силикагеле Silufol с применением оптимального с точки зрения технико-эксплуатационных свойств состава, содержащего такие растворители как хлороформ и этилацетат, а именно хлороформ - этилацетат - уксусная кислота (50:50:1), в котором уксусная кислота в небольших количествах добавлена для того, чтобы подавить кислотные свойства фенолов и тем самым уменьшить размывание хроматографических пятен, удерживание фенолов ( $R_f$ ) нелинейно зависит от их ГГБ ( $ClogP$ ). Чем выше гидрофобность, тем меньше сорбат удерживается полярной стационарной фазой и легче вымывается из нее. Эти данные хорошо согласуются с хроматографическим поведением фенолов в условиях колоночной НФХ. Вместе с тем, следует отметить, что разница между  $R_f$  для изомерных крезолов практически отсутствует, и она сравнительно не велика, если различия между параметрами  $ClogP$  также не велики, это затрудняет идентификацию фенолов по параметрам удерживания.

Фенолы сами имеют довольно сильное поглощение в УФ области при 254-290 нм, что позволяет определять их спектрофотометрически. Однако спектрофотометрическое определение практически неселективно, поэтому для анализов, состоящих из смеси фенолов определяют этим способом только интегральный показатель - «фенольный индекс», который указывает на наличие и определенное количество смеси фенолов в пробе, главным образом, самого фенола и летучих алкилфенолов. Для композиционных строительных материалов из наполнителя и фенолоформальдегидных смол, различных отделочных материалов это важный показатель безопасности и качества.

В работах Рудаковой Л.В. и Хорохординой Е.А. [89] показано, что наряду со спектрофотометрическим методом определения фенольного индекса в рас-

творях пригоден метод ЦЦМ, причем фенолы различного строения при проявлении дают отличающиеся друг от друга интенсивности цветовых компонент в модели RGB. Было показано, что при проведении 2-х цветных реакций получают 6 аналитических сигналов – величины интенсивности ( $F_i$ ) цветовых координат  $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$ , где индекс 1 и 2 относятся к 1-й и 2-й цветной реакции.

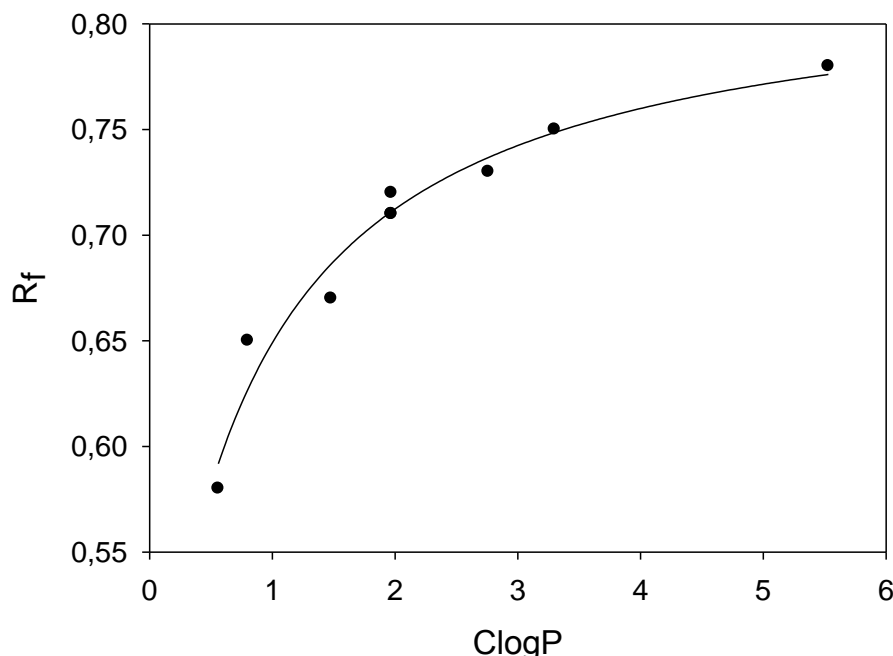


Рис. 3.4. Зависимость параметров удерживания фенолов от их гидрофобности на силикагеле (Silufol), элюент хлороформ – этилацетат -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (50:50:1):  
 $Y=(0,648\pm 0,06)+(0,083\pm 0,007)\ln(X)$ ,  $R=0,999$ .

Эти сигналы объединили в виде лепестковых диаграмм (ЛД) в обобщенный показатель, который имеет для каждого фенола свои геометрические параметры, т.е. он имеет определенные признаки селективности при одном и том же наборе цветных реакций. Нам представилось интересным опробовать этот подход при совмещении ТСХ и ЦЦМ. Оба метода отличаются низкой себестоимостью и могут быть использованы в малобюджетных лабораториях. Видеосигнал от проявленных пятен ТСХ в виде электронных изображений давно уже получают и обрабатывают при помощи разнообразных видеоденситометров и планшетных сканеров [47].

В контроле качества отделочных строительных материалов планшетные сканеры также нашли применение [2].

Таким образом, цифровые технологии могут дать дополнительные возможности в эффективном применении ТСХ в контроле и диагностике строительной продукции, в частности, при усовершенствовании методик определения фенольного индекса в отделочных строительных материалах.

Тандем ТСХ и ЦЦМ позволяет получить 1 хроматографический ( $R_f$ ) и один обобщенный цветометрический (ЛД) параметры для идентификации фе-

нолов и должен в целом улучшить селективность этого гибридного способа контроля фенолов. Следует отметить, что апробация цветных реакций, использованных для растворов [90], показала, что они не пригодны для стабильного окрашивания пятен в тонком слое.

Пригодными для проявления фенолов на тонкослойных пластинах, по нашим данным, являются следующие цветные реакции: 1) обработка парами йода (желтые пятна); 2) обработка пульверизатором смесью хлорид железа (III) – феррицианид (синие пятна); 3) обработка 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  в разбавленной уксусной кислоте  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (желтые пятна на розовом фоне).

Для определения содержания фенолов в строительных отделочных материалах методом ТСХ, совмещенным с ЦЦМ разработан нижеописанный способ. Образец отделочного строительного материала измельчают до размера  $5 \times 5$  мм и взвешивают на аналитических весах массу навески  $\sim 1,0$ - $1,5$  г с точностью  $\pm 0,0002$  г. Навеску помещают в коническую плоскодонную колбу и приливают мерным цилиндром  $30 \text{ см}^3$  воды, встряхивают 15 мин на вибросмесителе. Определение проводят на тонкослойной пластине марки Sorbfil (Краснодар), силикагель с зернением 5-12 мкм, размер пластины  $12,5 \times 7$  см. Пробу 5 мкл анализируемого раствора, наносят на линию старта с помощью микрошприца. Пластину помещают в стеклянную камеру с  $30 \text{ см}^3$  подвижной фазы (хлороформ – этилацетат – уксусная кислота, 50:50:1).

Для проявления пятен фенолов обрабатывают параллельные пробы парами йода (желтые пятна) и распылением из пульверизатора смесью хлорид железа(III) – феррицианид калия (синие пятна).

Для определения параметров цветности и получения градуировочных графиков регистрировали цифровые изображения анализируемых объектов портативным ручным сканером ION COPYCAT (рис. 3.5) и фотоаппаратом Nikon D3000 в специальном боксе (рис. 3.6), позволявшем стандартизировать условия освещения, а также с применением стереомикроскопа MEIJI TECHNO RZ (рис. 3.7). Для этого хроматографические пластинки помещали под стереомикроскоп MEIJI TECHNO RZ с функцией плавного увеличения, получали электронное изображение выделенной зоны видеомодулем BR-3151LC-UF высокого разрешения с десятибитным каналом формирования, обработку изображения проводили на ПК, оснащенный ПО «Es-Experts ESECams ver. 17» и «Es-Experts PICTURE SHOW» фирмы «НПК «ЕС-Экспертс». Данный софт позволяет в интерактивном режиме управлять съемкой объекта, применять различные цифровые фильтры и сохранять последовательность снятых кадров в виде отдельной сессии. При ЦЦМ растворов аналитов кювету, заполненную пробой, устанавливали в бокс и регистрировали с помощью ЦФК изображение. Внутренняя поверхность бокса имеет черную матовую краску, чтобы устранить искажение цвета пробы из-за возможных бликов. Задняя стенка бокса белого цвета служила экраном. Для его освещения использовали 2 галогеновые лампы. В боксе устанавливали оптические кюветы с оптической толщиной  $l$  от 10 до 100 мм. Оптическая схема бокса приведена на рис. 3.6. Формат сохранения элек-

тронного изображения – *JPEG*, размер изображения – 1 МБ, вспышка – отключена, светочувствительность – 100 *ISO* или «Авто», параметры баланса белого – «галогеновые лампы». Изображения хроматографических пятен обрабатывали с помощью программы Adobe Photoshop (версия *CS3*). По результатам определения параметров цветности, полученных в ходе 2-х цветных реакций, в оболочке MS Excel и(или) MathCAD строили лепестковые диаграммы (ЛД) [2] с 6-ю осями в полярных координатах. Эти координаты отражали значения интенсивности ( $F_i$ ) цветовых координат в модели *RGB* в единой последовательности  $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$ . Индекс 1 и 2 означают 1-ю и 2-ю цветную реакцию.

Важно определять цветность свежеполученных пятен. После проявления хроматографических зон на пластине их цветность достаточно быстро изменяется при хранении. Файлы электронных изображений цветных пятен можно хранить на цифровых носителях в неизменном виде практически неограниченное время. Форма ЛД для каждого фенольного соединения имеет индивидуальный профиль, часто называемый «визуальным отпечатком», «образом», «профилеграммой», «фингерпринтом». Для распознавания геометрического различия ЛД предложено применять коэффициент близости векторных массивов  $\varepsilon$ , с помощью этого коэффициента проводили сравнение профиля ЛД, полученного для образца с эталонным набором цветометрических данных с профилем, полученным для исследуемого образца. В качестве эталонной фигуры при проявлении растворов фенолов на тонкослойных пластинах приняли ЛД фенола ( $\varepsilon=0$ ). Наибольшая похожесть фигур ЛД проявляется при меньших значениях коэффициента  $\varepsilon$ .

Геометрические параметры ЛД<sub>n</sub>, построенных в полярных координатах в оболочке лицензионного ПО MS Office Excel или Mathcad рассчитывали по уравнениям (3.1) и (3.2).

$$S_j = \sum_{n=1}^c \left( \frac{1}{2} \alpha_{j,n} \cdot \alpha_{j,n+1} \cdot \sin \Delta\varphi \right), \quad (3.1)$$

$$P_j = \sum_{n=1}^c \sqrt{(\alpha_{j,n})^2 (\alpha_{j,n+1})^2 - 2 \cdot \alpha_{j,n} \cdot \alpha_{j,n+1} \cdot \cos \Delta\varphi}, \quad (3.2)$$

где  $S$ , - площадь,  $P$  - периметр фигуры ЛД;  $\Delta\varphi$  - углы между соседними радиусами на ЛД [90].

Изображения пятен анализировали с помощью программы Adobe Photoshop (версия *CS3*).



Рис. 3.5. Портативный ручной сканер ION COPUSAT

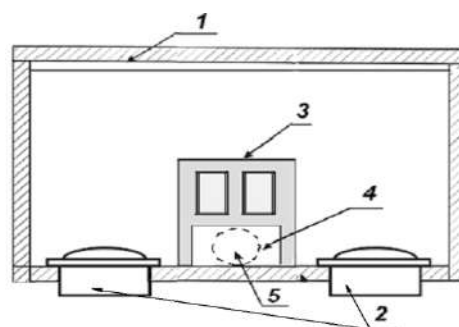


Рис. 3.6. Схема бокса для ЦФК:  
1 - белый экран; 2 – галогеновые лампы; 3 – кюветодержатель, 4 – оборачивающее зеркало; 5 – отверстие для объектива ЦФК

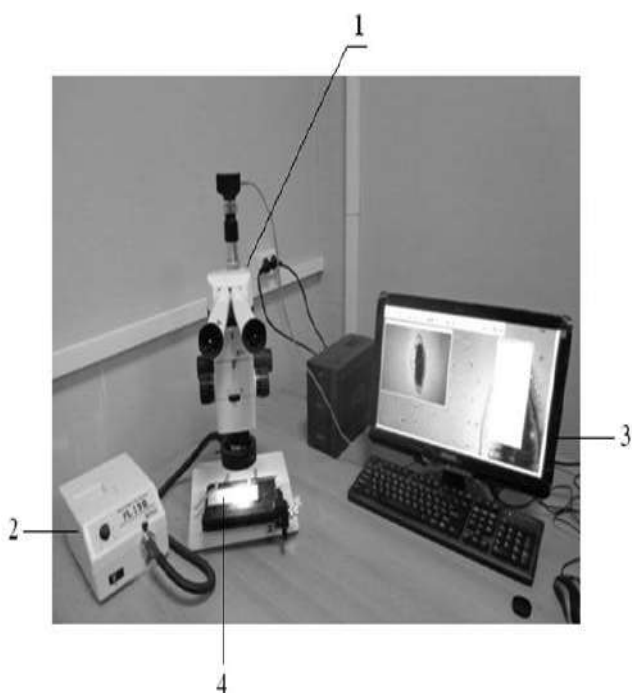


Рис. 3.7. Установка для реализации ЦЦМ:  
1) стереомикроскоп MEIJ TECHNNO RZ;  
2) коаксиальный вертикальный осветитель;  
3) ПК с программой «Es-Experts PICTURE SHOW»;  
4) хроматографическая пластинка, после проявления хроматографических зон

Обобщенные цветометрические данные по методикам [2] представили в виде ЛД с 6-ю осями в полярных координатах, отражающих значения интенсивности ( $F_i$ ) цветовых координат в модели  $RGB$  в единой последовательности  $R_1, G_1, B_1, R_2, G_2, B_2$  для всех модельных растворов и реальных проб. ЛД строили в программе Microsoft Excel (или MathCAD), в которых реализованы алгоритмы расчета геометрических размеров ЛД [49]. Цветность пятен определяли сразу после проявления хроматографических зон на пластине.

Кроме определения относительной скорости перемещения вещества на пластине ( $R_f$ ) для идентификации хроматографических зон (табл. 2.8) использовали результаты расчетов геометрических параметров ЛД (см. табл. 3.3- 3.5).

Таблица 3.3

Геометрические параметры ЛД для разных фенолов

Вещество	$C$ , г/л	$S \times 10^3$	$P \times 10^2$	$\varepsilon$
Фенол	0,1575	45,2	8,7	0
<i>мета</i> -Крезол	0,1545	42,4	9,1	0,093
<i>орто</i> -Крезол	0,1462	43,2	9,1	0,098
<i>пара</i> -Крезол	0,1551	40,7	8,8	0,106
Резорцин	0,1528	41,5	8,8	0,121
Гидрохинон	0,1515	40,8	9,0	0,129
<i>орто-трет</i> -Бутилфенол	0,1470	38,0	8,6	0,142

Таблица 3.4

Геометрические параметры ЛД водных смывов для некоторых отделочных строительных материалов

Отделочные строительные материалы	$S \cdot 10^3$	$P$	$\varepsilon$
Обои виниловые на бумажной основе «супермойка»	55,4	987	0,128
Обои виниловые на флизелиновой основе	55,3	985	0,116
Обои бумажные с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	55,4	991	0,109
Потолочная полимерная плитка белая со светло-коричневыми фрагментами	55,4	995	0,164
Отделочные полимерные панели белые	55,3	983	0,114
Линолеум коричневый с паркетным рисунком	55,4	993	0,131

Таблица 3.5

Градуировочные зависимости площади  $S$  и периметра  $P$  ЛД от концентрации для различных фенольных соединений ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Соединение	Уравнение	$R^2$
Фенол	$S = [(-68,3 \pm 0,9) \times C + (55,3 \pm 0,7)] \times 10^3$	0,998
	$P = [(-550 \pm 26) C + (1002 \pm 45)] \times 10^2$	0,985
Гидрохинон	$S = [(-93,0 \pm 1,6) \times C + (53,7 \pm 1,4)] \times 10^3$	0,942
	$P = [(-8,4 \pm 0,4) C + (10,0 \pm 0,5)] \times 10^2$	0,926
<i>орто-трет</i> -Бутилфенол	$S = [(-90,7 \pm 1,7) \times 10^3 \times C + (52,9 \pm 1410)] \times 10^3$	0,942
	$P = [(-8,7 \pm 0,2) C + (10,0 \pm 0,5)] \times 10^2$	0,953
БФА	$S = [(-34,2 \pm 1,1) C + (15,0 \pm 0,9)] \times 10^3$	0,991
	$P = [(-7,4 \pm 0,2) C + (5,1 \pm 0,3)] \times 10^2$	0,983
Триклозан	$S = [(-28,0 \pm 2,0) C + (12,6 \pm 1,5)] \times 10^3$	0,993
	$P = [(-6,50 \pm 42) C + (4,6 \pm 0,5)] \times 10^2$	0,998
Нонилфенол	$S = [(-30,3 \pm 2,0) C + (12,9 \pm 1,5)] \times 10^3$	0,996
	$P = [(-6,2 \pm 0,4) C + (4,8 \pm 0,2)] \times 10^2$	0,989



На рис. 3.8 построены ЛД фенолов различного строения. Как видно из ЛД образуют индивидуальный профиль («визуальный отпечаток»), характерный для каждого фенола, который количественно можно охарактеризовать геометрическими параметрами ЛД – площадью ( $S$ ), периметром ( $P$ ) и коэффициентом близости векторных массивов  $\varepsilon$ . В качестве эталонной фигуры выбрали ЛД фенола, поэтому для нее  $\varepsilon=0$ . Цветные реакции фенольных соединений из-за их отличия в строении приводят не к идентичным, а различным параметрам цветности, мало различимым визуально. Коэффициент  $\varepsilon$  количественно характеризует эти отличия. Наибольшая похожесть фигур ЛД проявляется при малых значениях коэффициента  $\varepsilon$ . Чем ближе они к нулевому значению, тем больше геометрическая фигура подобна эталонной фигуре. Как видно из табл. 3.3, коэффициент  $\varepsilon$  наиболее сильно отличается от нуля у двухатомных фенолов и *орто*-третбутилфенол. На рис. 3.9 представлен пример цветометрической ЛД для растворов фенола в диапазоне концентраций ( $C=0,05-0,25$  г/л), а на рис. 3.10 – примеры ЛД, полученные при определении фенольного индекса в отделочных строительных материалах.

Изучение зависимости интенсивности компонент цветности продуктов 2-х цветных реакций, а именно  $S$  или  $P$  цветометрических ЛД от концентраций фенолов, установило, что эти интегральные показатели применимы не только для качественных, но и для количественных определений фенолов по методике, сочетающей разделение аналитов методом ТСХ с цифровыми цветометрическими измерениями. Эти зависимости носят линейный характер со степенью аппроксимации, приемлемой для количественного анализа (табл.3.5, рис. 3.8).

Установлено, что метрологические характеристики методик ТСХ+ЦЦМ практически не уступают известным цветометрическим и тонкослойнохроматографическим методикам: предел обнаружения изученных алкилфенолов составляет от 0,7 до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  мг/л, относительная погрешность для диапазона  $5 \cdot 10^{-2} - 1,5$  мг/л не превышала 10 %, что соответствует нормативам для типичного тест-контроля. Достоверность результатов градуировки гибридных методик (ТСХ-цветометрия) проверяли способом «введено-найдено» (табл.3.6).

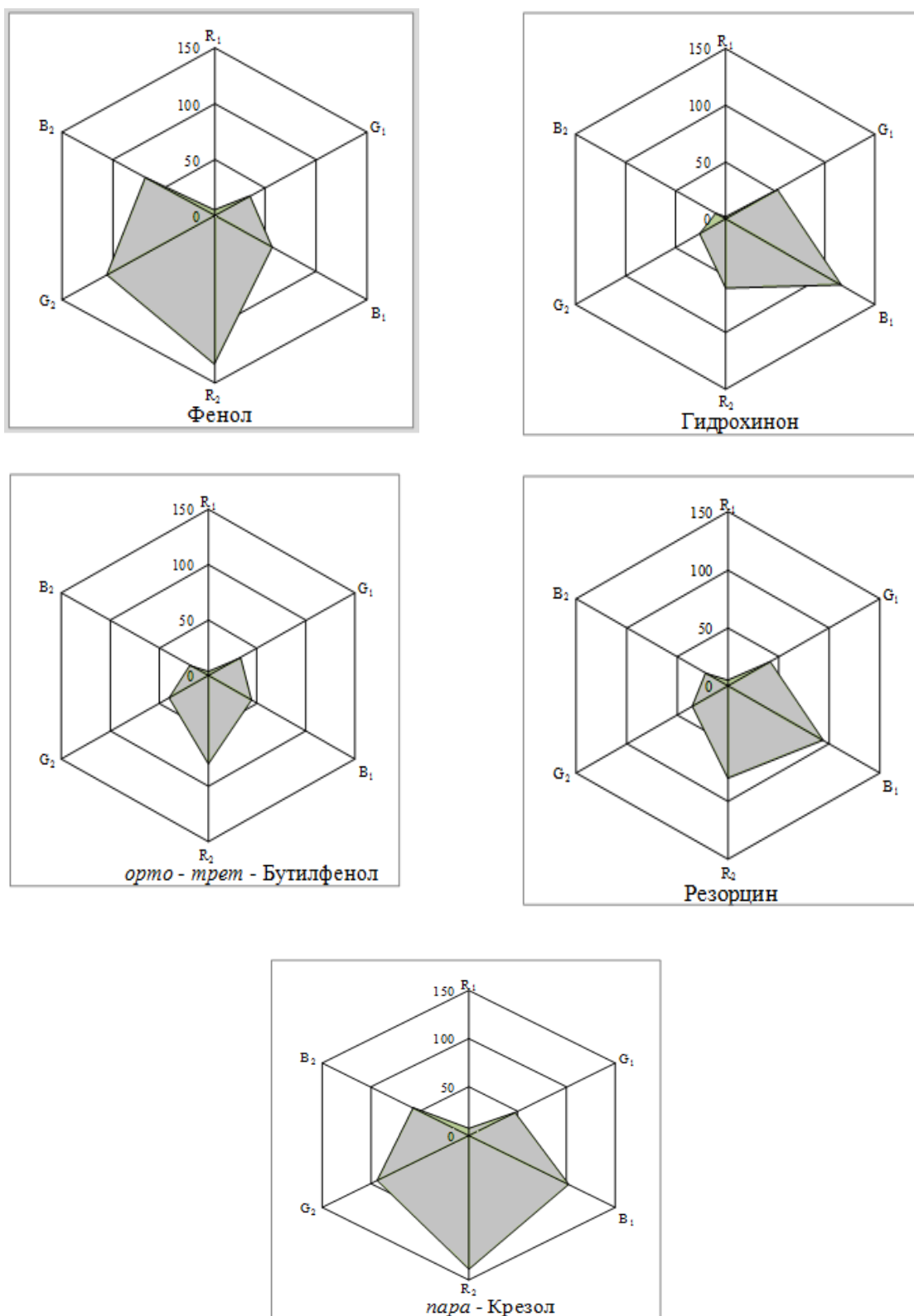


Рис. 3.8. ЛД различных фенольных соединений,  $C=0,1$  г/л

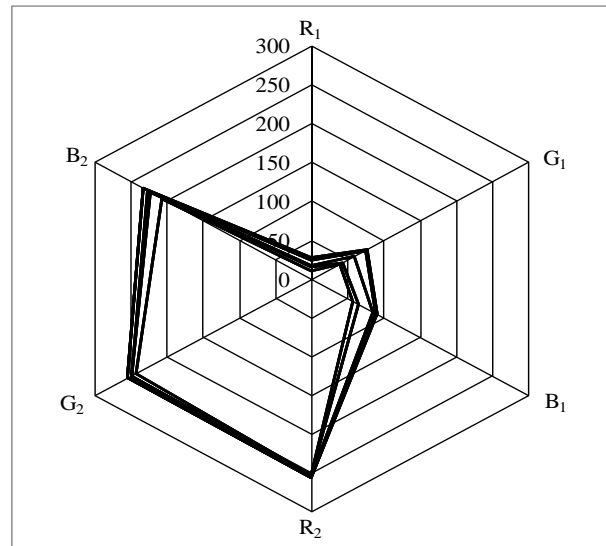
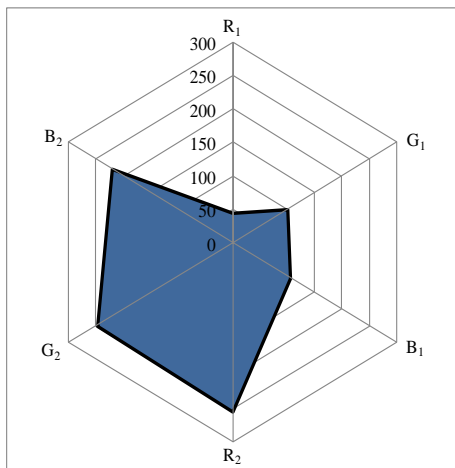
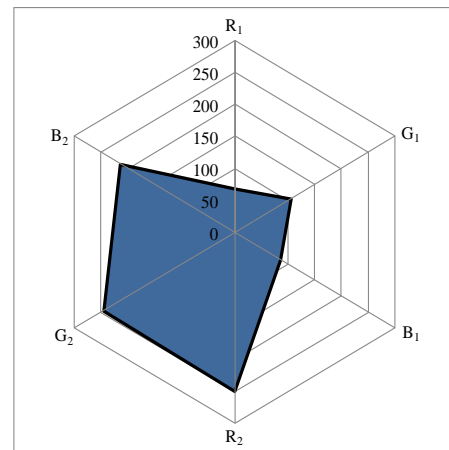


Рис. 3.9. Цветометрические измерения в тонком слое сорбента.  
Зависимость профиля ЛД от концентрации фенола  $C=0,05-0,25$  г/л



а)



б)

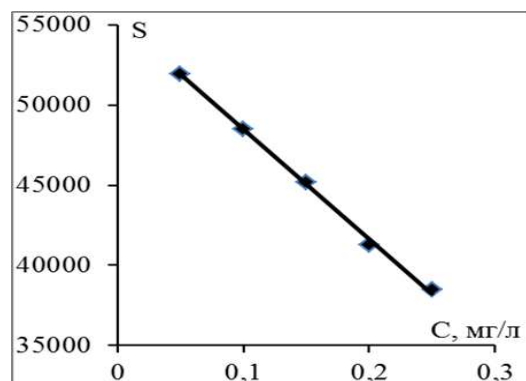
Рис. 3.10. Профиль ЛД для фенольного индекса водных смывов отделочных материалов (ТСХ и ЦЦМ):  
а) обои виниловые на бумажной основе «супермойка»; б) потолочная полимерная плитка белая со светло-коричневыми фрагментами

Таблица 3.6

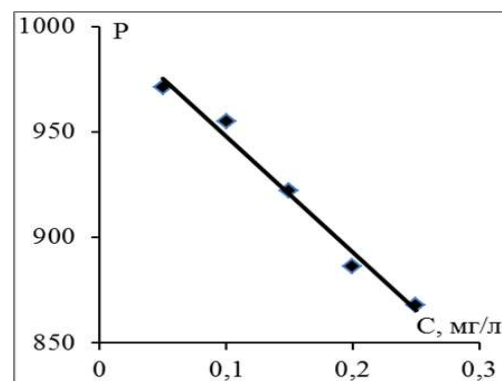
Результаты определения фенолов в модельных растворах с использованием ТСХ метода ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Раствор	Введено	Найдено	Относительная ошибка W, %
Фенол	0,1	$0,0910 \pm 0,0030$	3,50
	0,01	$0,0091 \pm 0,0004$	4,79
Гидрохинон	0,1	$0,0926 \pm 0,0045$	6,07
	0,01	$0,0087 \pm 0,0004$	5,65
<i>орто-трет</i> -Бутилфенол	0,1	$0,0956 \pm 0,0035$	4,54
	0,01	$0,0099 \pm 0,0005$	6,54
<i>орто</i> -Крезол	0,1	$0,0994 \pm 0,0043$	5,38
	0,01	$0,0099 \pm 0,0007$	8,90
<i>мета</i> -Крезол	0,1	$0,0910 \pm 0,0061$	8,28
	0,01	$0,0097 \pm 0,0008$	10,20
<i>пара</i> -Крезол	0,1	$0,0928 \pm 0,0031$	4,20
	0,01	$0,0101 \pm 0,0006$	7,70
Резорцин	0,1	$0,0996 \pm 0,0035$	4,35
	0,01	$0,0096 \pm 0,0008$	9,82

Анализы водных смывов из 6 образцов отделочных материалов (рис. 3.10, табл. 3.7) показал наличие в них свободных фенолов, причем в 5 образцах их концентрация не превышает ПДК фенола в воде ( $\text{ПДК}_{\text{фенол}}=0,001$  мг/л) и фенольного индекса (сумма концентраций фенола и летучих алкилфенолов, равная 0,25 мг/л), содержание фенола в потолочной полимерной плитке белой со светло-коричневыми фрагментами оказалось равным ПДК фенола.



а)



б)

Рис. 3.11. Примеры градуировочных зависимостей: а) площадь ЛД; б) периметр ЛД от концентрации фенола в растворе  $C=0,05-0,25$  мг/л

Таблица 3.7

Результаты исследования отделочных строительных материалов с использованием тандема ТСХ-ЦЦМ ( $n=5, P=0,95$ )

Отделочные строительные материалы	Фенольный индекс $C \cdot 10^{-3}$ (мг/л)
Виниловые обои на бумажной основе «супермойка»	$0,45 \pm 0,01$
Виниловые обои на флизелиновой основе	$0,28 \pm 0,01$
Линолеум коричневый с паркетным рисунком	$0,87 \pm 0,02$
Обои «акриловые» (бумажные с нанесением акриловых полимеров)	$0,74 \pm 0,02$
Отделочные полимерные панели белые	$0,16 \pm 0,01$
Потолочная полимерная плитка белая с коричневыми фрагментами	$1,00 \pm 0,01$

Исследованные материалы оказались безопасны при условии их правильной эксплуатации. Причем, величина коэффициента  $\varepsilon > 0,11$  указывает на то, что в отделочных материалах могут присутствовать как свободные алкилфенолы, используемые как стабилизаторы и антиоксиданты, так и фенолы, обладающие антисептическими и фунгицидными свойствами.

Таким образом, усовершенствованная нами гибридная методика определения фенолов методом ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией повышает идентификационную информативность тест-контроля фенольного индекса за счет увеличения количества регистрируемых аналитических сигналов ( $R_f$  и 6 интенсивностей трех компонент цветности для 2 цветных реакций). При этом методика характеризуется простотой приемов, аппаратуры, недорогим оборудованием, имеет удовлетворительные метрологические характеристики.

### **3.3. Определение бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах и экстрактах методом ТСХ**

Ранее для гидрофильной НЖЖЭ использовали ацетонитрил, который добавляли к водному раствору в соотношении (1:1), для образования двухфазной системы жидкость-жидкость смесь выдерживали при 263 К в течение 30 мин [86]. Недостатки применения чистого ацетонитрила были обсуждены выше. Для улучшения растворимости таких гидрофобных веществ как триклозан, бисфенол А, нонилфенол, в качестве экстрагента целесообразней применение менее полярных растворителей или их смесей. В связи с этим были исследованы смеси ацетонитрила в различных объемных соотношениях с этилацетатом, бутилацетатом, ИПС, этанолом и 1-бутанолом (табл. 2.10). В результате экспериментов были найдены системы, обладающие преимуществом перед ацетонитрилом, это системы: ацетонитрил – этилацетат (85:15), в которой расслоение на две жидкие фазы происходит при выдерживании смеси при  $-10^\circ\text{C}$  (263 К) в течение 30 мин; и ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15), в которой расслаивание происходит при той же температуре за 10 мин. Этилацетат и ИПС –

одни из наиболее химически безопасных, недорогих растворителей, обладающих хорошей растворяющей способностью гидрофобных веществ.

Процедура анализа по усовершенствованной методике заключается в следующем: модельные растворы бисфенола А и триклозана готовили в смеси ацетонитрил – этилацетат (85:15) или ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15), далее выполняли процедуры, описанные в разделе 2.3. После расслоения водной и органических фаз микрошприцом отбирали верхний органический слой (5 мкл) и анализировали методом ТСХ в сочетании с ЦЦМ проводили 2 цветные реакции: 1) с 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  в разбавленной уксусной кислоте  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (желтые пятна на розовом фоне); 2) со смесью хлорида железа (III) и феррицианида калия (синие пятна).

В исследовании оптимизированы условия для идентификации и количественного определения фенолов методом ТСХ. Для этого условия подбирали экспериментально с учетом литературных данных и результата подбора оптимальных растворителей на основе их рейтинга с применением обобщенных критериев. В качестве базовых для ТСХ фенолов взяли следующие условия: НФ – пластины марки Sorbfil (Краснодар), размером 12,5×5 см, сорбент – силикагель с зернением 5-12 мкм, ПФ хлороформ – этилацетат – уксусная кислота (50:50:1), величины  $R_f$  фенолов приведены в табл. 3.8.

В качестве проявителя для определения фенолов применяли 3 проявляющих реакции: 1) пластинку опрыскивали с помощью стеклянного пульверизатора смесью хлорид железа (III) – феррицианид калия, фенолы давали синие пятна; 2) пластинку опрыскивали с помощью стеклянного пульверизатора 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , фенолы давали желтые пятна на розовом фоне. Идентификацию хроматографических зон осуществляли по величинам  $R_f$  хроматографических пятен и по их цветометрическим характеристикам – интенсивностям отдельных цветовых компонент  $R$ ,  $G$ ,  $B$  электронных изображений, полученных в результате проявления пятен хромофорным реактивом, или по величине обобщенного показателя – периметру или площади лепестковой диаграмм, построенной по величинам интенсивности цветовых компонент  $R$ ,  $G$ ,  $B$  хроматографических пятен, окрашенных параллельно 2-мя хромофорными реактивами. На рис. 3.12 приведены образцы проявленных пластинок для ТСХ. Последовательность анализа модельных растворов представлена на блок-схеме (рис. 3.13).

Идентификацию хроматографических зон осуществляли по относительной скорости перемещения вещества на пластине ( $R_f$ ) и профилю ЛД, полученных после компьютерной обработки цифрового изображения пятна.

Экстракционная пробоподготовка имеет универсальный характер, после отделения органического слоя (в нем преобладает органический растворитель) от водного (в нем доля воды выше доли органического растворителя), аликвоту первого можно отправить на анализ методом ВЭЖХ, либо на анализ спектрофотометрическим способом с использованием аналитической длины волны фенольных соединений в области УФ-спектра 254-290 нм, либо после реакции с



хромофорным реагентом раствор можно проанализировать фотоколориметрически при длине волны продукта реакции фенола с фотометрическим реагентом.

Таблица 3.8

Хроматографические характеристики фенолов,  $C=1,0$  мг/мл

Элюент	Аналит	$R_f$
Хлороформ-этилацетат – уксусная кислота (50:50:1)	Триклозан	0,78
	Нонилфенол	0,77
	2- <i>трет</i> -Бутилфенол	0,75
	БФА	0,73
	<i>орто</i> -Крезол	0,72
	<i>мета</i> -Крезол	0,71
	<i>пара</i> -Крезол	0,71
	Фенол	0,67
	Резорцин	0,65
	Гидрохинон	0,58

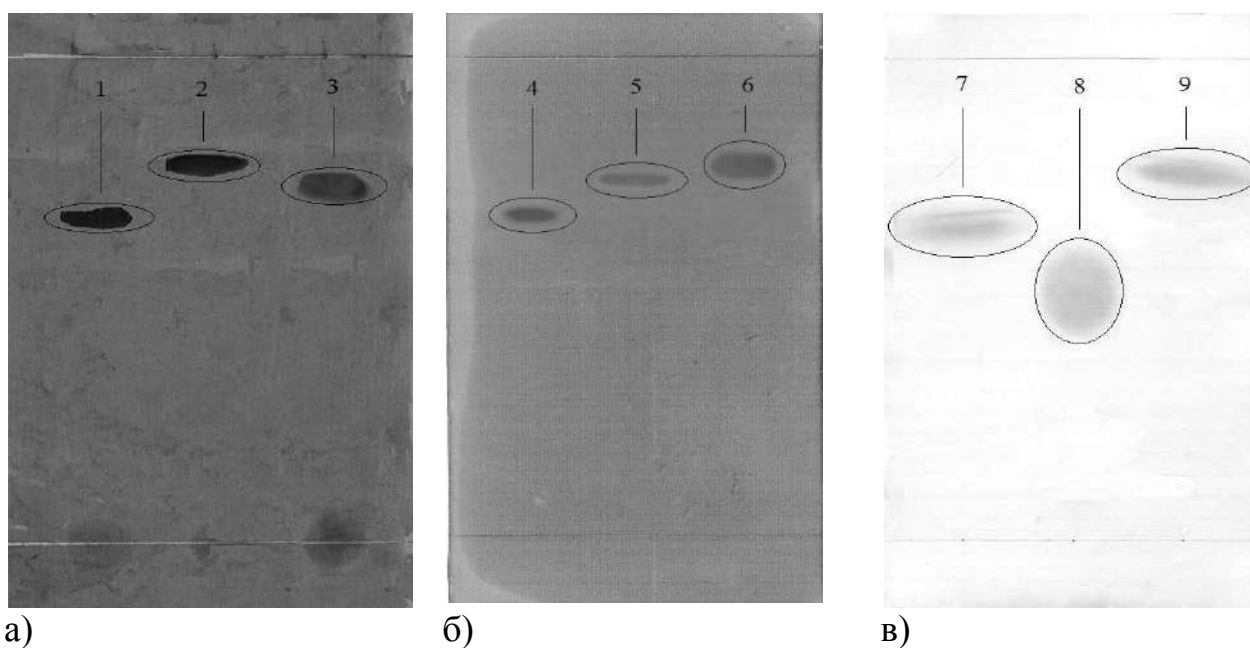


Рис. 3.12. Пластинки ТСХ фенолов: а) проявленные смесью хлорида железа (III) и ферроцианида калия; б) проявленные смесью 0,1 н. раствором  $KMnO_4$  в разбавленной уксусной кислоте; в) проявленные парами йода.  
Хроматографические пятна: 1,4 – фенол; 2 – нонилфенол; 3,5 – БФА; 6 – триклозан; 7 – резорцин; 8 – гидрохинон; 9 – *орто-трет*-бутилфенол

Например, диазотированный 4-нитроанилин образует с фенольными соединениями продукты реакции, имеющие хороший аналитический сигнал в области 390 нм.

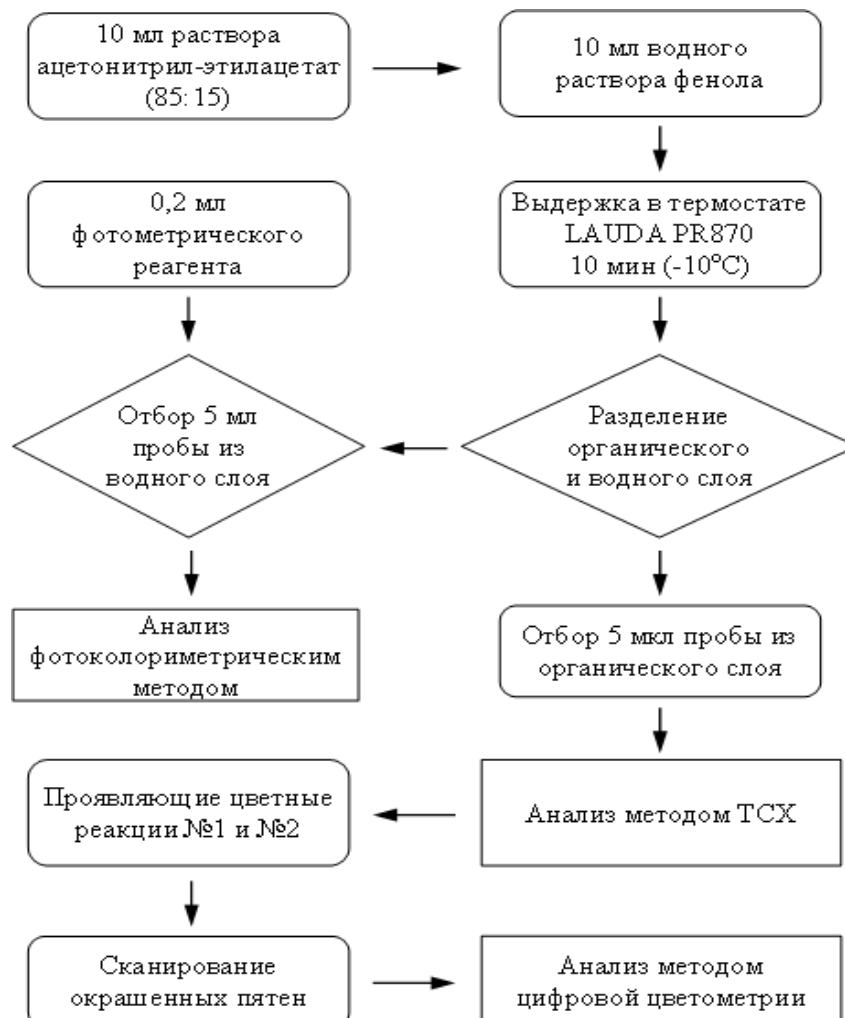


Рис. 3.13. Блок-схема экстракционнохроматографической методики определения фенолов с помощью метода ТСХ в сочетании с ЦЦМ

Наконец, эту аликвоту можно использовать для ТСХ с определением размера пятен с помощью излучателя УФ-света в хроматографической камере, или для проявления пятен хромофорными реагентами и последующей обработки их электронных изображений.

На рис. 3.14 приведены ЛД для фенола, БФА, триклозана и нонолфенола, полученные при проявлении пятен на тонком слое сорбента Silufol для разных концентраций аналитов. Видно невооруженным глазом, что ЛД образуют индивидуальный профиль, характерный для каждого фенола. В табл. 3.8 даны результаты расчетов геометрических параметров ЛД. В качестве эталона выбрали ЛД фенола, поэтому для нее  $\varepsilon=0$  [6].

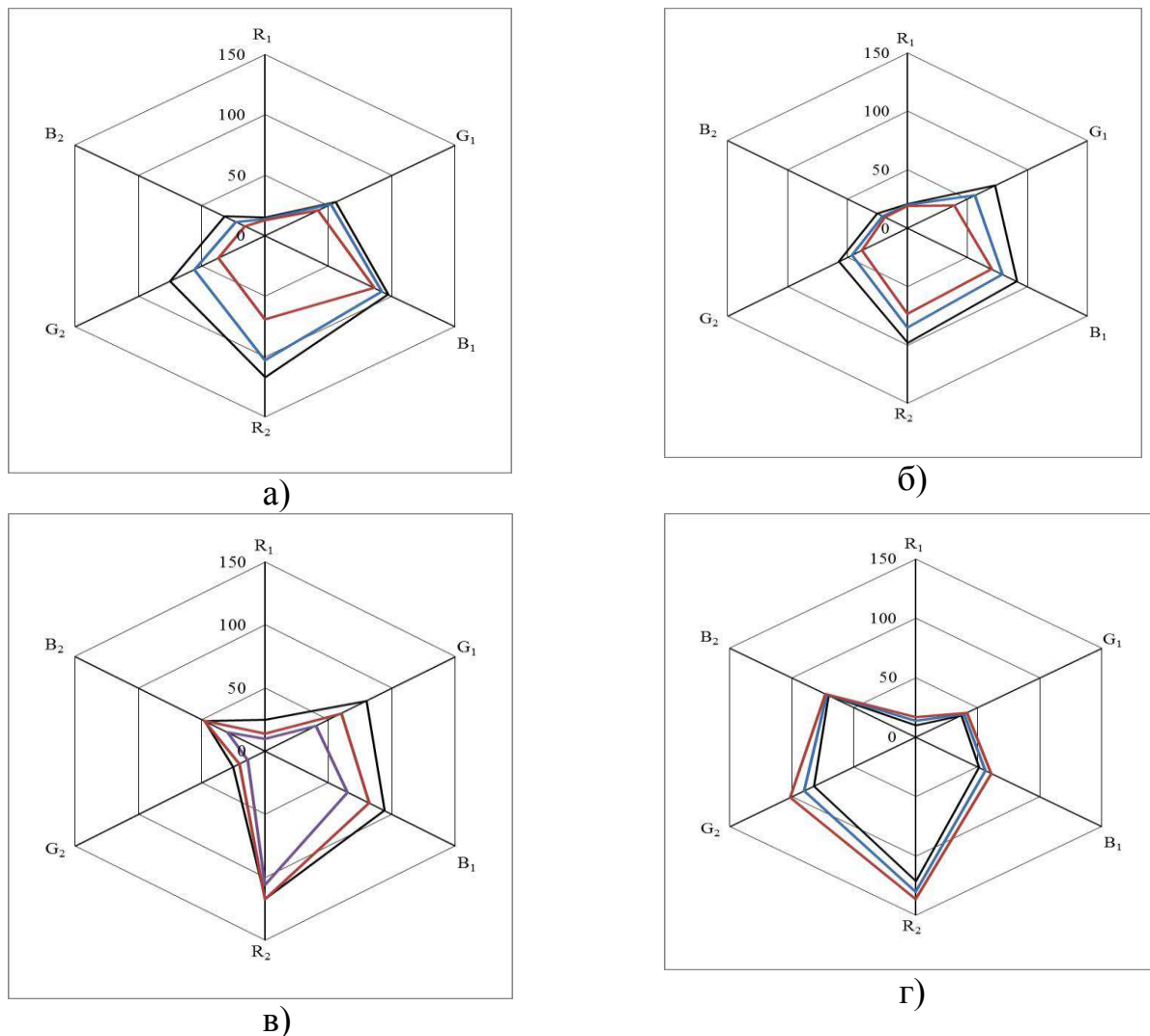


Рис. 3.14. Зависимость профиля ЛД от концентрации: а) БФА, б) триклозан, в) нонилфенола, г) фенола в диапазоне  $C=0,05-0,25$  г/л.

Цветометрические измерения проводили на тонком слое сорбента Silufol

Как видно, и при оцифровке видеосигнала, БФА, триклозан и нонилфенол заметно отличаются по своим интегральным цветометрическим характеристикам фенола, но в меньшей степени между собой.

Установлены линейные зависимости геометрических параметров ЛД от концентрации БФА, триклозана и нонилфенола со степенью аппроксимации достаточной для линейной градуировки (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Геометрические параметры цветометрической ЛД для БФА и триклозана

Вещество	$C$ (г/л)	$S \times 10^{-3}$	$P \times 10^{-2}$	$\varepsilon$
Фенол	1,00	11,6	4,65	0
БФА	1,10	4,2	2,67	0,350
Триклозан	1,15	3,0	2,26	0,468
Нонилфенол	1,01	3,2	2,43	0,649

Достоверность результатов градуировки проверяли методом «введено-найдено» (табл. 3.10). Суммарная ошибка определения не превышает 10%, что соответствует типовой практике определений методами колориметрии и ТСХ.

Таблица 3.10

Результаты определения концентраций БФА, триклозана и нонилфенола в модельных растворах методом ТСХ-ЦЦМ ( $n=5, P=0,95$ )

Аналт	Введено, мг/л	Найдено			
		$C(S)$ , мг/л	Относительная ошибка $W$ , %	$C(P)$ , мг/л	Относительная ошибка $W$ , %
БФА	0,10	0,088±0,008	9,53	0,088±0,011	9,12
Триклозан	0,10	0,090±0,004	4,43	0,096±0,005	4,53
Нонилфенол	0,10	0,096±0,004	4,16	0,097±0,004	4,12

Продолжительность анализа с пробоподготовкой составила 50-55 мин, что на 10-15 мин меньше, чем с применением ЖЖ ацетонитрилом в присутствии высаливателя и в 3-4 раза быстрее, чем с применением экстракции с вымораживанием. Новый способ анализа позволяет уменьшить токсичность подвижной фазы и материальные расходы.

Таким образом, сочетание НЖЖЭ с применением бинарных и тройных экстрагентов с повышенными технико-эксплуатационными характеристиками с последующим определением методом ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией увеличивает информативность анализа за счет увеличения количества регистрируемых аналитических сигналов, положительно характеризуется простотой приемов и оборудования и имеет удовлетворительные метрологические характеристики.

### **3.4. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре**

В пластмассовой промышленности БФА применяют не только при получении эпоксидных смол, но и при получении жесткого поликарбонатного пластика, используемого для изготовления разнообразной тары для пищевых продуктов – детских бутылочек, бутылок для воды и напитков, контейнеров для упаковки продуктов и др. В этих изделиях возможно наличие свободного бисфенола А. Впрочем, эпоксидные смолы, получаемые с применением БФА, используются в качестве покрытия на внутренней стороне банок для напитков и продуктов питания, а значит, эти изделия также могут содержать свободный БФА. В чем заключается токсичность и потенциальную опасность БФА для здоровья людей? На этот вопрос ответили исследования [91], показавшие, что, являясь синтетическим аналогом эстрогенов, БФА легко нарушает гормональный баланс, приводя ко многим проблемам, таким, как снижение репродуктив-

ной функции, рак груди, ожирение, раннее половое созревание, диабет, нарушение иммунной системы и увеличение количества выкидышей.

Для материалов на основе пластмасс, контактирующих с пищевыми продуктами, для всей Европы было установлено удельное значение миграции бисфенола А = 0,6 мг/кг.

Если для мониторинга строительных изделий и материалов на наличие БФА методики ТСХ подходят, то для более точного определения БФА в таре, предназначенной для пищевых продуктов требуется разработка экстракционно-хроматографических методик на современном оборудовании, в частности, на гибридных приборах ВЭЖХ-МС/МС, сочетающих высокоэффективное хроматографическое разделение с масс-спектрометрическим детектированием и идентификацией.

Для экстракции БФА из пластиковых материалов выбрали систему ацетонитрил – этилацетат (85:15). Нами установлено, что степень извлечения в условиях НЖЖЭ гидрофобных фенолов, к которым можно отнести БФА, при добавлении 15% этилацетата в ацетонитрил возрастает до 4 раз по сравнению с применением ацетонитрила без добавок.

В несколько раз увеличивается коэффициент распределения  $D$  гидрофобных фенолов между водой и смесью ацетонитрил – этилацетат (85:15) с высаливателем, или при охлаждении. Эта смесь при охлаждении ниже  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  способна расслаиваться с водой, что делает ее применимой для использования в экстракции не только из пластиковой тары, но и из продукции, которая в эту тару упаковывается.

Для построения градуировочного графика последовательно разбавляли БФА в растворе ацетонитрил-этилацетат (85:15) с концентрациями 20, 50, 100, 200 нг/мл соответственно (рис. 3.15).

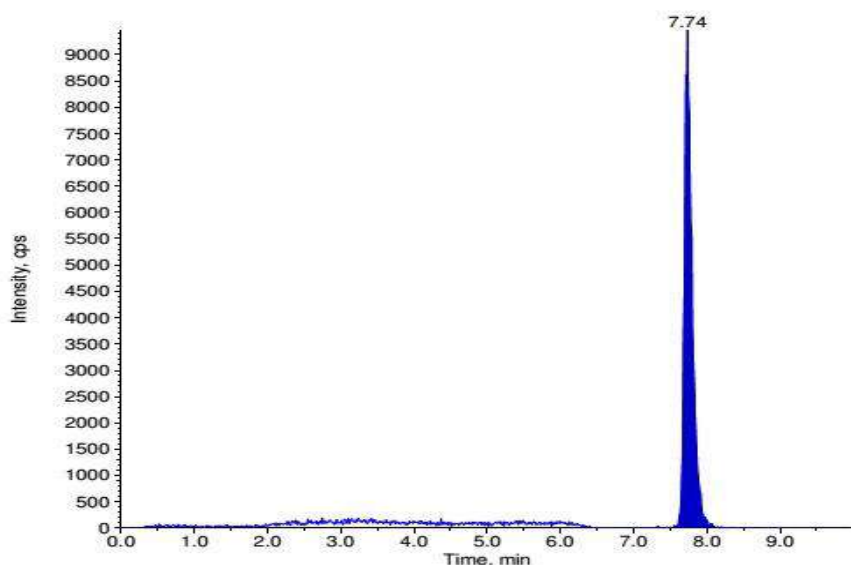


Рис. 3.15. Хроматограмма раствора бисфенола А в экстрагенте,  $C=10$  нг/мл

В качестве объектов исследования выбрали 6 образцов пластиковой тары, наиболее широко применяемой во Вьетнаме, материалы которых могут содержать БФА.

Образец материала измельчали до размера 5×5 мм, затем на аналитических весах брали навеску массой ~ 0,5 г. Затем эту навеску помещали в коническую колбу и приливали в нее 10 мл смеси ацетонитрил – этилацетат (85:15), встряхивали 15 мин на вибросмесителе.

Анализ выполняли на жидкостном хроматографе Shimadzu (Япония), состоящем из двух насосов высокого давления LC-20AD XR с системой автоматического впрыска образца SIL-20AC XR, колонки InertSustain C18 (зернение 5 мкм, длина 150 мм, диаметр 4,6 мм) (Япония). Объем вводимой пробы - 10 мкл. Масс-спектрометр MS/MS ABSciex 5500 QQQ.

Источник ионизации - ESI, режим отрицательных ионов, спрей - 4 кВ. Температура сопла (IS) 400<sup>0</sup>С. Подвижная фаза – ацетонитрил – вода, градиент (табл. 3.11). На рис. 3.15 - 3.18 приведены хроматограммы эталонного раствора БФА и 2-х различных проб из пластиковой посуды.

На рис. 3.15 приведен градуировочный график для методики определения бисфенола А в пластиковой таре. Пробоподготовку и анализ образцов выполняли во время стажировки во Вьетнаме на оборудовании, предоставленном лабораторией Laboratory of Food Chemistry and Toxicology National Institute for Food Control, г. Ханой.

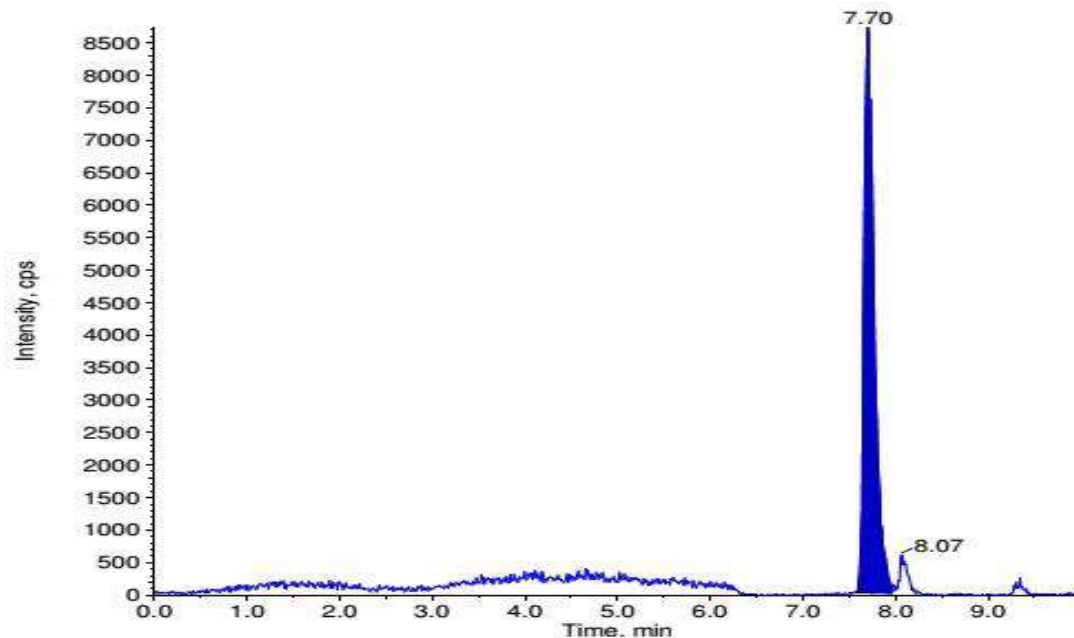


Рис. 3.16 Хроматограмма экстракта бисфенола А из детской бутылочки «Zoo» НТ04Т0414, Вьетнам



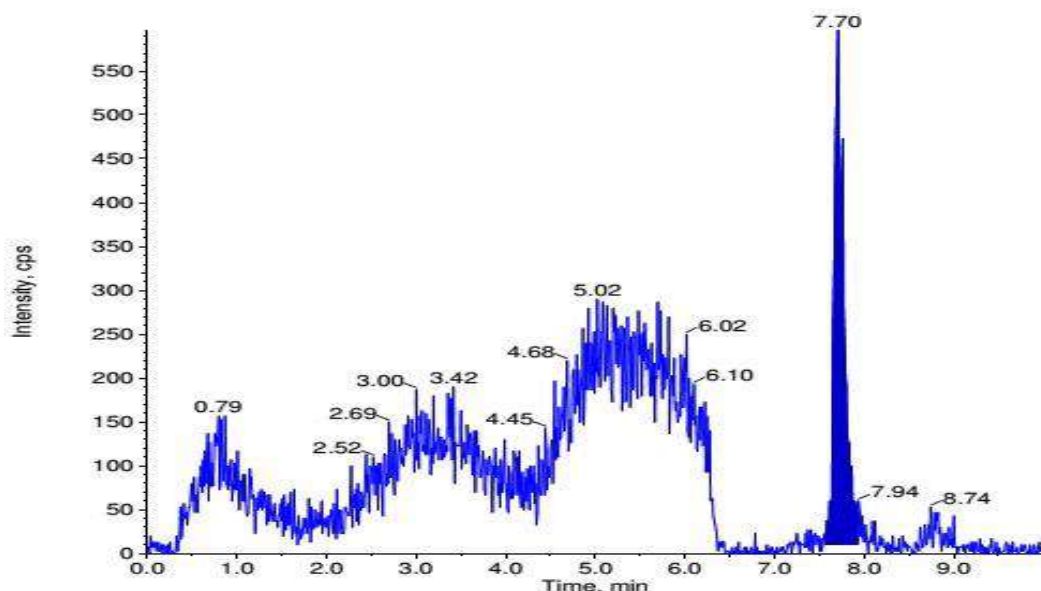


Рис. 3.17. Хроматограмма экстракта бисфенола А из пластиковой коробки Pioneer PN3165L/2С-Р3, Таиланд

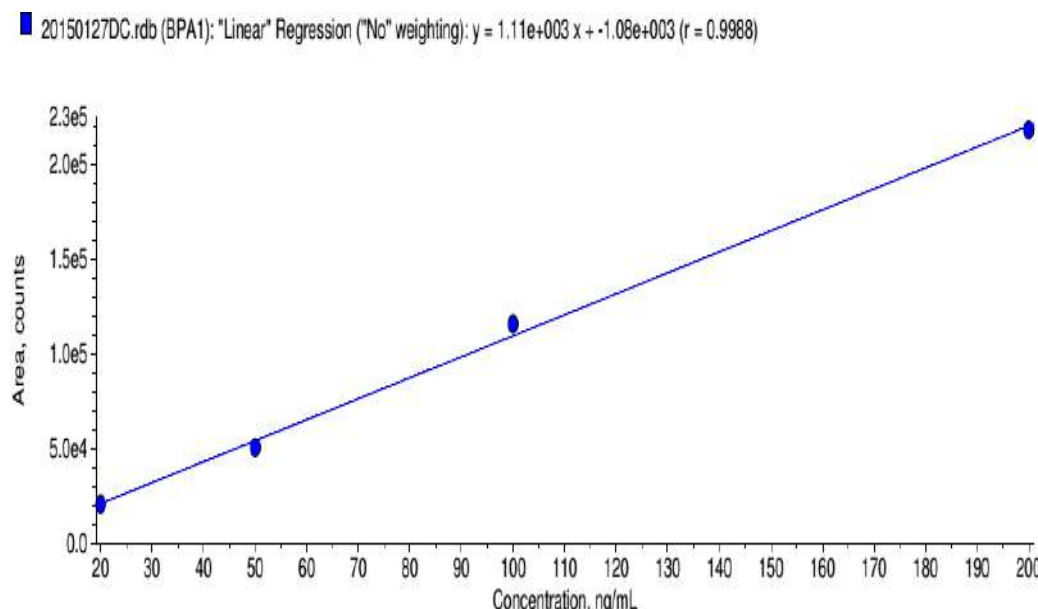


Рис. 3.18. Градуировочная зависимость площади пика бисфенола А от его концентрации в пробе

Таблица 3.11

Градиент состава подвижной фазы в методике ВЭЖХ-МС определения содержания БФА в экстракте

Время, мин	Вода, об. %	Ацетонитрил, об. %	Скорость, мл/мин
0,01	90	10	0,6
1,00	90	10	0,6
4,00	0	100	0,6
7,00	0	100	0,6
7,50	90	10	0,6
10,00	90	10	0,6

Таблица 3.12

Результат анализа пластиковой тары методом ВЭЖХ-МС/МС  
на наличие в ней свободного БФА

№ образца	Название модели	Концентрация БФА (мг/кг)
1	Стакан «Viet-Nhat» № 01, Вьетнам	Следы
2	Пакет для еды «Freshness» BC0175, Вьетнам	Следы
3	Детская бутылочка «Farlin» TOP 848, Тайвань	5,5
4	Коробка Pioneer PN3165L/2C-P3, Таиланд	Следы
5	Коробка «Minh Cau» № 64988, Вьетнам	Следы*
6	Детская бутылочка «Zoo» HT04T0414, Вьетнам	10,2

\*Следы: ниже  $C=0,05$  мг/кг

Анализ 6 образцов типичной пластиковой тары, широко применяемой во Вьетнаме, показал значительное содержание БФА в образцах №3 и №6, а в остальных образцах его содержание было ниже опасного уровня (табл. 3.12). Причем содержание БФА превышает установленное для него значение миграции из материала [95], что указывает на недоброкачественность данной продукции.

Таким образом, результаты оптимизированной по условиям пробоподготовки методики определения БФА с помощью метода ВЭЖХ-МС/МС позволяет сделать заключение, что контроль над содержанием этого опасного вещества в пластиковой таре является актуальным. Предложенный способ применим для определения БФА в полимерных материалах.

Как и в методиках ТСХ, так и в методике ВЭЖХ-МС для экстракции подходящим системами является смесь ацетонитрила с этилацетатом.

### 3.5. Определение *пара*-ацетаминофенола с применением ВЭЖХ, ТСХ, фотоколориметрии и цифровой цветиметрии

Соединения фенольного типа являются сырьем и готовой субстанцией в фармацевтической промышленности, качество продукции которой также определяется содержанием примесей и основного компонента. Для демонстрации универсальности разработанных схем анализа фенольных соединений рассмотрим предложенные нами экстракционно-цветометрические и экстракционно-хроматографические способы определения парацетамола, примесью в котором является *пара*-аминофенол. Для ЦЦМ растворов использовали цифровой фотоаппарат и планшетный сканер, а в качестве хромофорных реагентов хлорид железа (III) и с диазотированный *пара*-нитроанилин.

В качестве объекта исследования использовали *пара*-ацетаминофенол, в виде субстанции и в составе фармацевтического препарата в виде суспензии «Парацетамол детский». Наряду с *пара*-ацетаминофенолом препарат содержит

вспомогательные вещества: метилпарагидроксибензоат, сорбитол, глицерин, камедь ксантановая, краситель азорубин (кислотный красный 2С), ароматизатор клубничный и сахарозу.

Для его извлечения из суспензии использовали ЖЖЭ ацетонитрилом, с последующей реэкстракцией путем высаливания. ЖЖЭ проводили следующим образом: 10 мл суспензии помещали в коническую плоскодонную колбу и приливали мерным цилиндром 10 мл ацетонитрила, встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин, после чего пипеткой отбирали 10 мл полученного ацетонитрильного экстракта и помещали его в мерный цилиндр, вместимостью 50 мл. Для реэкстракции парацетамола к аликвоте добавляли мерным цилиндром 10 мл дистиллированной воды, раствор подщелачивали водным раствором  $\text{NH}_3$  (1,6 моль/л) до рН  $\sim 9$  и добавляли  $\sim 3$  г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Полученную экстракционную смесь встряхивали на вибросмесителе в течение 15 мин. После введения высаливателя краситель, используемый в суспензии, переходит полностью в органическую фазу, окрашивая ее в розовый цвет (сама суспензия имеет малиновую окраску), а водная фаза становится бесцветной, что позволяет выполнять фотометрические измерения. Получение фотометрического реагента: 0,2 г *para*-нитроанилина растворяли в 32 мл концентрированной соляной кислоты в мерной колбе на 250 мл, приливали воду дистиллированную до метки. Брали 20 мл данного раствора и прибавляли к нему 5 мл 1-% раствора  $\text{NaNO}_2$  и 3 капли 0,7% раствора КВг. Добавляли 0,2 мл фотометрического реагента к 5 мл раствора фенола в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рН  $\approx 9$ ). На фотоколориметре КФК-3 (кювета  $l=1$  см) определяли оптическую плотность продуктов относительно холостой пробы, содержащей все реагенты, кроме фенолов. Для предложенной методики ЖЖЭ коэффициент распределения парацетамола  $D=42$ , а степень его извлечения  $R = 96\%$ .

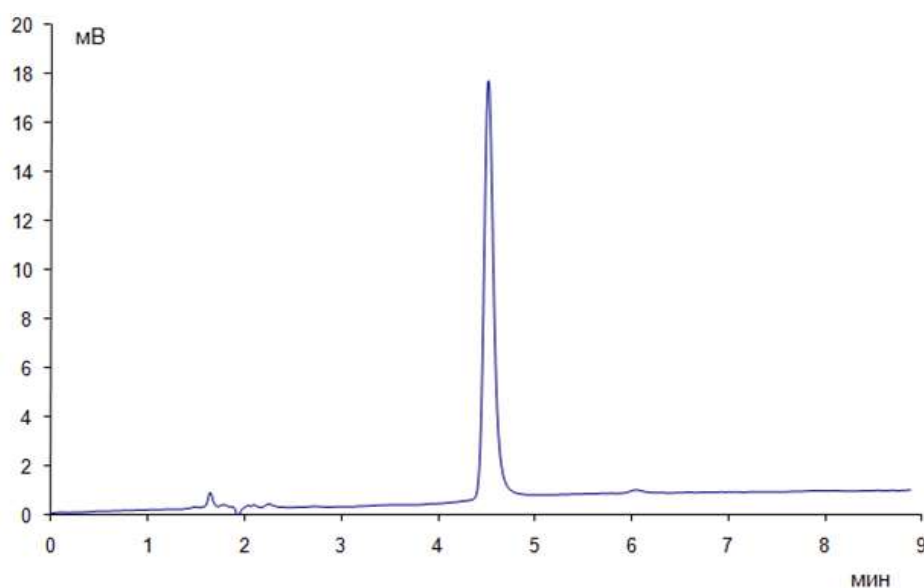


Рис. 3.19. Хроматограмма субстанции *para*-ацетаминофенола

Для выполнения экстракционно-хроматографического определения *пара*-ацетаминофенола с использованием обращенно-фазовой ВЭЖХ применили условия, разработанные ранее Голубицким Г.Б. [92], которые хорошо сочетаются с усовершенствованными условиями пробоподготовки методом ЖЖЭ: в качестве неподвижной фазы использовали Zorbax SB CN (150×4.6 мм, размер частиц 3.5 мм), в качестве элюента смесь ацетонитрила и 0,02М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (1:9), pH 5.7, температура 25 °С, скорость потока элюента 1 мл/мин, детектирование на длине волны 246 нм. Время удерживания парацетамола 4.2 мин (рис. 3.19).

При проведении фотоколориметрии и ЦЦМ экстракта из суспензии отбирали 5 мл водной фазы, к которой добавляли 1 мл хромогенного реагента, в качестве которого использовали реакцию азосочетания фенолов с хромогенным агентом, полученным диазотированием *пара*-нитроанилина (реакция 1), и реакцию с  $\text{FeCl}_3$  (реакция 2) [92].

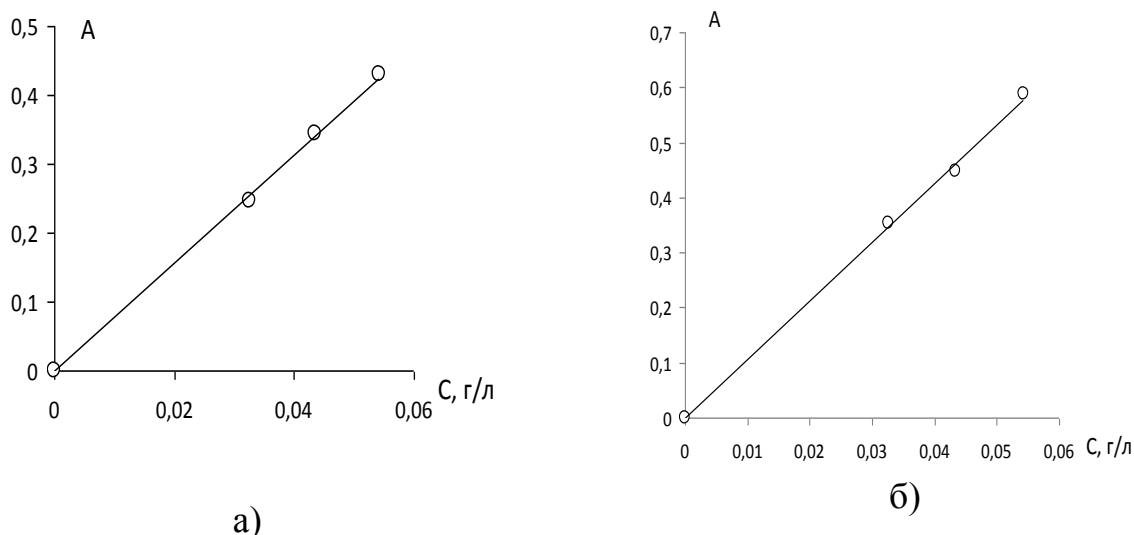


Рис. 3.20. Градуировочные зависимости оптической плотности от концентрации *пара*-ацетаминофенола в реакции а) с диазотированным *пара*-нитроанилином, б)  $\text{FeCl}_3$ .

Фотоколориметрию проводили на приборе КФК-3 при 380 нм по методике, предложенной для контроля фенолов в работе [90]. На рис. 3.20 и в табл. 3.13 по результатам проведения двух цветных реакций представлены градуировочные зависимости оптической плотности *A* от концентрации *пара*-ацетаминофенола.

Таблица. 3.13

Градуировочные уравнения оптической плотности  $A$  от концентрации *para*-ацетаминофенола в диапазоне  $C=0-0,055$  г/л ( $n=5, \alpha=0,05$ )

Хромогенный реагент	Уравнение	$R$
Диазотированный <i>para</i> -нитроанилин	$A=(7,948\pm 0,112)C-(0,0031\pm 0,0043)$	0,997
$FeCl_3$	$A=(10,705\pm 0,201)C-(0,0012\pm 0,0077)$	0,998

При выполнении ЦЦМ использовали цифровую фотокамеру Nikon D3000, установленную в специальном боксе, позволяющем стандартизировать условия освещения.

На рис. 3.21 изображены ЛД для трех растворов *para*-ацетаминофенола после проведения 2-х цветных реакций.

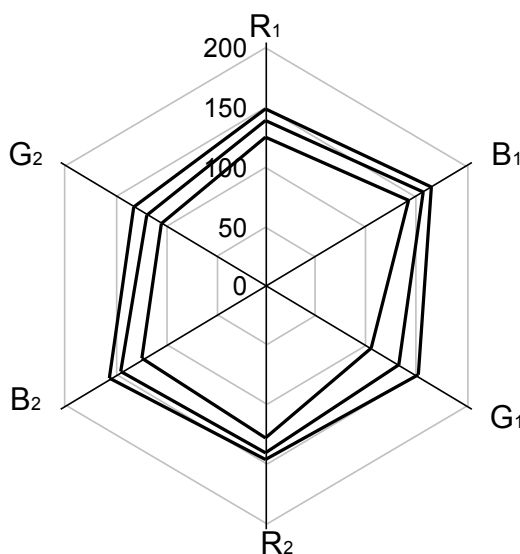


Рис. 3.21. ЛД компонентов цветности для растворов *para*-ацетаминофенола после проведения специфической реакции 1 ( $R_1G_1B_1$ ) и 2 ( $R_2G_2B_2$ ) для  $C=0,033-0,055$  г/л

В табл. 3.14 приведены линейные градуировочные зависимости площади ( $S$ ) и периметра ( $P$ ) ЛД от концентрации *para*-ацетаминофенола и степени аппроксимации, достаточные для линейной градуировки.

Таблица 3.14

Аналитические зависимости геометрических размеров ЛД от концентрации ( $n=5, \alpha=0,05$ ), полученные для растворов *para*-ацетаминофенола цветометрическим способом,  $C=0,033-0,055$  г/л

Параметр ЛД	Уравнение	$R$
Площадь	$S=[(-872,7\pm 11,8)C-(84,5\pm 0,5)]\times 10^3$	0,992
Периметр	$P=[(-75,3\pm 0,8)C-(11,5\pm 0,1)]\times 10^2$	0,989

Выполненные исследования показали, что методика ЦЦМ практически не уступает по своим аналитическим возможностям спектрофотометрическую методику, но может быть реализована на менее дорогом оборудовании. Лабораторные спектрофотометры дороже цифровых фотокамер примерно на порядок.

Апробирована также методика ТСХ, совмещенная с ЦЦМ. Для идентификации и количественного определения *para*-ацетаминофенола методом ТСХ использовали найденную ранее хроматографическую систему: НФ – пластины Silufol, ПФ хлороформ – этилацетат – уксусная кислота (50:50:1). В этой системе наблюдается удовлетворительное разделение *para*-ацетаминофенола с его полупродуктом – *n*-аминофенолом (табл. 3.15).

Таблица. 3.15

Характеристики удерживания *para*-ацетаминофенола и *n*-аминофенола на пластинах Sorbfil

Вещество	Элюент	$R_f$
<i>para</i> -ацетаминофенол	Хлороформ – этилацетат – уксусная кислота (50:50:1)	0,32
<i>n</i> -аминофенол		0,60

В качестве проявителя для определения *para*-ацетаминофенола применили 2 проявляющих реакции: 1) пластинку помещали в пары йода на 10 минут, после чего проявлялись желтые пятна; 2) пластинку опрыскивали с помощью стеклянного пульверизатора смесью хлорид железа (III) – феррицианид калия, *para*-ацетаминофенол давал синие пятно. Реакция азосочетания на тонкослойной пластинке не давала стабильного окрашивания. Цифровые изображения пятен регистрировали сканерметрически на планшетном сканере HP ScanJet 3500.

На рис. 3.22 и 3.23 представлены ЛД и градуировочные зависимости геометрических параметров ЛД от концентрации *para*-ацетаминофенола. В табл. 3.16 градуировочные зависимости даны в алгебраическом виде.

Таблица 3.16

Аналитические зависимости геометрических размеров ЛД от концентрации *para*-ацетаминофенола ( $C=0,05-0,25$  г/л,  $n=5$ ,  $\alpha=0,05$ ), полученные на тонкослойных пластинах

Параметр ЛД	Уравнение	$R$
Площадь	$S=[(-82,6\pm 1,5)C+(43,3\pm 0,8)]\times 10^3$	0,995
Периметр	$P=[(-9,5\pm 0,2)C+(8,4\pm 0,2)]\times 10^2$	0,994



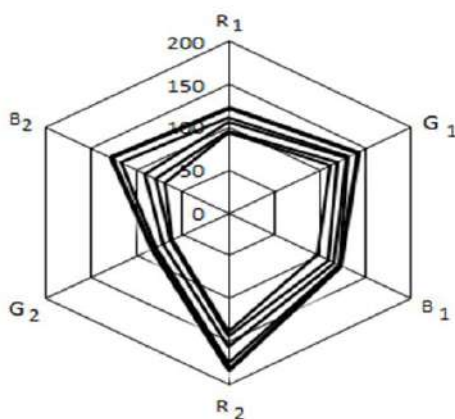


Рис. 3.22. Зависимость профиля ЛД от концентрации *para*-ацетаминофенола в диапазоне  $C=0,05-0,25$  г/л.  
Цветометрические измерения на тонком слое сорбента

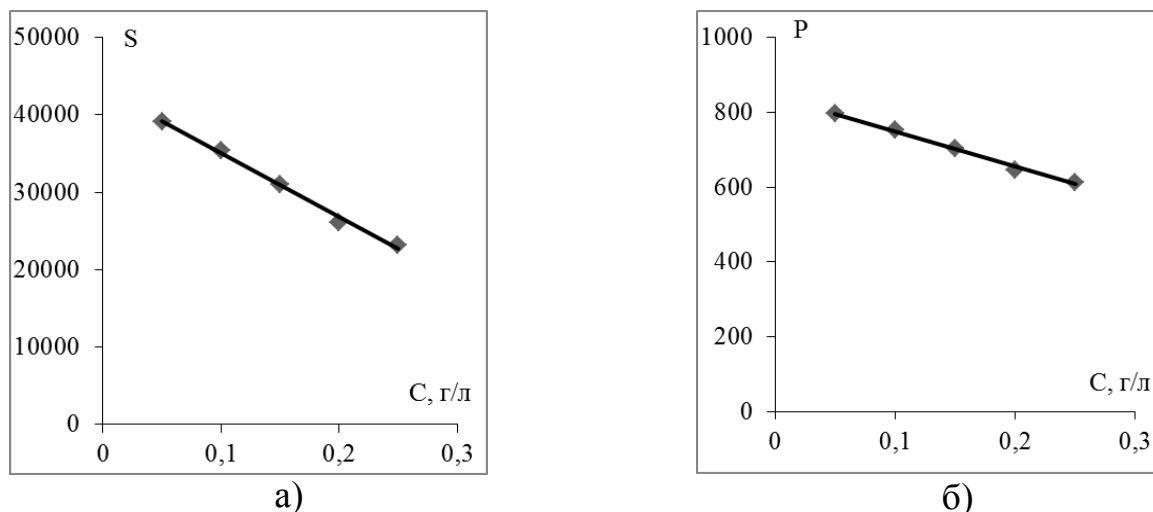


Рис. 3.23. Зависимость а) площади и б) периметра ЛД от концентрации *para*-ацетаминофенола в растворе  $C=0,05-0,25$  г/л

Таким образом, экстракционно-инструментальные методики определения парацетамола в суспензии методами ЦЦМ и ТСХ-ЦЦМ являются приемлемой альтернативой спектрофотометрической методике. В тоже время универсальная усовершенствованная экстракционная методика пробоподготовки для определения *para*-ацетаминофенола в растворах и суспензиях с применением ВЭЖХ, ТСХ, фотоколориметрии и цветометрии позволила в 2,5 раза уменьшить количество высаливателя по сравнению с ранее описанными способами, она хорошо сочетается с методиками жидкостной хроматографии и оптическими способами регистрации аналитического сигнала. Фотоколориметрическая и цветометрическая методики не позволяют обнаружить минорные количества *para*-аминофенола в *para*-ацетаминофенола, в то время как усовершенствованные экстракци-

онно-хроматографические методики с помощью ТСХ-ЦЦМ и ВЭЖХ-УФД позволяют селективно определять эти компоненты в анализируемых пробах.

### **3.6. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом ВЭЖХ**

Нередко наряду с фенолами из твёрдой матрицы могут экстрагироваться гидрофобные или гидрофильные компоненты, находящиеся в матрицах в несвязанном виде. В этом случае возникает задача удаления мешающих примесей из анализируемой пробы. Одним из таких случаев является проблема хроматографического определения капсаициноидов и ионола в обезболивающих перцовых пластырях, в состав которых в качестве основных активных компонентов наряду с капсаициноидами вводят большое количество анальгина. Для стабилизации каучуковой основы пластырей в него добавляют антиоксидантную присадку – ионол. Кроме этого, перцовые пластыри содержат заметное количество каротиноидов, также мешающих определению.

Капсаицин, как и ионол, являются гидрофобными *орто*-замещёнными производными фенола (критерий гидрофобности КП  $\log P = 3,66$ , а ионола  $\log P = 5,54$ ). Эти вещества практически не растворимы в воде, но умеренно растворимы в спиртах.

Содержание анальгина в пластыре в 40 раз превышает суммарное количество капсаициноидов. Методики ВЭЖХ контроля капсаициноидов разработанные и аттестованные для его анализа в пластыре [93], не содержащем анальгин, оказались малопригодны для новой лекарственной формы с его добавкой, так как широкий хроматографический пик анальгина уменьшает надёжность определения капсаициноидов. В связи с этим актуальной стала задача модификации пробоподготовки с разделением этих компонентов.

Анальгин является полярным гетероциклическим соединением, он хорошо растворим в воде и слабо растворим в спиртах [49]. В качестве экстрагентов испытаны системы ацетонитрил, ИПС, ацетон, этанол и их смеси с водой в присутствии различных высаливателей ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Найдено, что извлекаемые вещества – капсаициноиды и ионол – наиболее полно экстрагируются ИПС при однократной экстракции (степени извлечения 95 и 98 % соответственно), а анальгин не переходит в органическую фазу (степень извлечения ~0 %), то есть происходит разделение этих компонентов на стадии экстракции. Экстракт на основе ИПС в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  содержит небольшое (~2 об. %) количество воды, которая незначительно разбавляет ИПС, при этом наличие воды повышает его экстракционную способность.

В известной методике анализа капсаициноидов в пластыре [94] для пробоподготовки точную навеску пластыря произвольно разрезают на полоски, освобождают полоски от защитного покрытия, помещают в круглодонную колбу, заливают водным раствором этанола 54 % и кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 15 мин. После охлаждения вытяжку количест-

венно переносят в мерную колбу, извлечение капсаициноидов повторяют ещё раз. Полученный водно-этанольный раствор после фильтрации используют для анализа методом ВЭЖХ. В качестве ПФ применяют этанольный 54% раствор, в качестве НФ – Сепарон С18 или аналогичный сорбент.

Недостатками этой методики являются высокая растворимость анальгина в водно-спиртовом экстрагенте, в результате чего его присутствие на хроматограмме затрудняет определение капсаициноидов, высокая вязкость, близкая к эквиобъемному составу ПФ этанол – вода, что приводит к уменьшению надежности работы микроколоночного хроматографа и дополнительному уширению хроматографических пиков.

Эксперимент показал, что ЭС на основе ИПС и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может быть успешно использована для решения данной аналитической задачи. ГСО капсаицина представляет собой смесь этого вещества с дигидроксикапсаицином с установленным количественным соотношением. На рис. 3.24 приведена хроматограмма стандартного образца капсаицина, выделенного из красного стручкового перца.

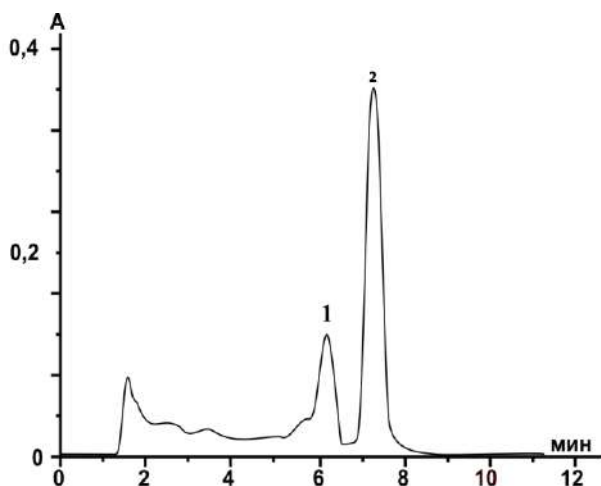


Рис. 3.24. Хроматограмма раствора стандартного образца капсаицина (ВФС 42-1753-87).

Ниже приведена блок-схема усовершенствованной методики контроля капсаициноидов и ионола с учётом требований разрабатываемой вновь фармакопейной статьи на новую лекарственную форму перцового пластыря с обезболивающим эффектом (рис. 3.25).

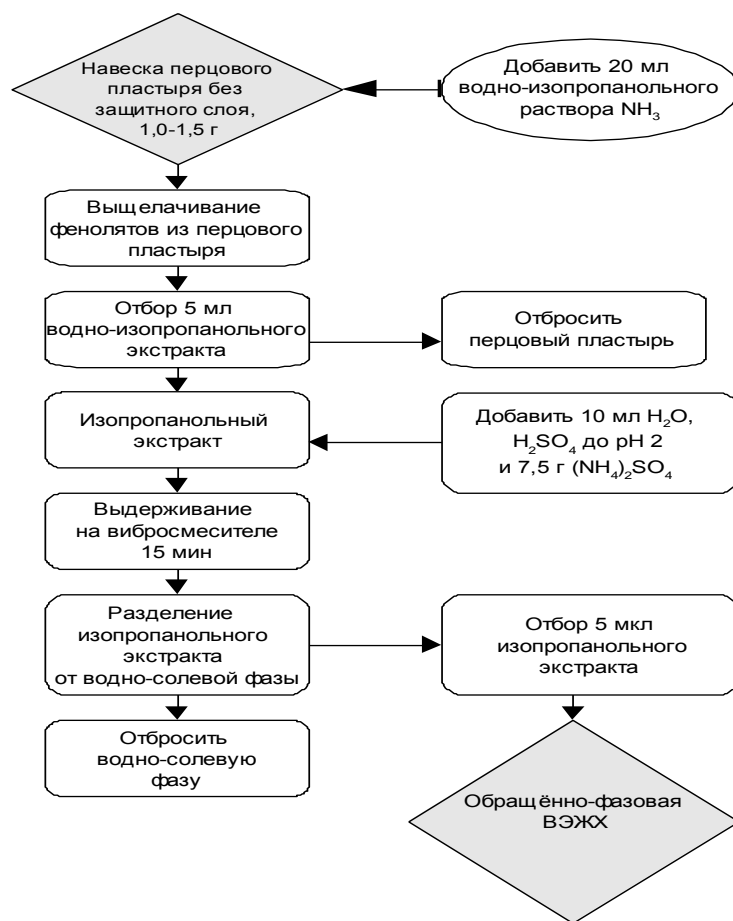


Рис. 3.25. Блок-схема усовершенствованной методики контроля капсаициноидов и ионола

Методика была испытана на реальных образцах перцовых пластырей, содержащих и не содержащих аналгин, и пластырей, не содержащих перцовых экстрактов. На рис. 3.26 и 3.27 приведены для примера две хроматограммы анализа по рассматриваемой методике.

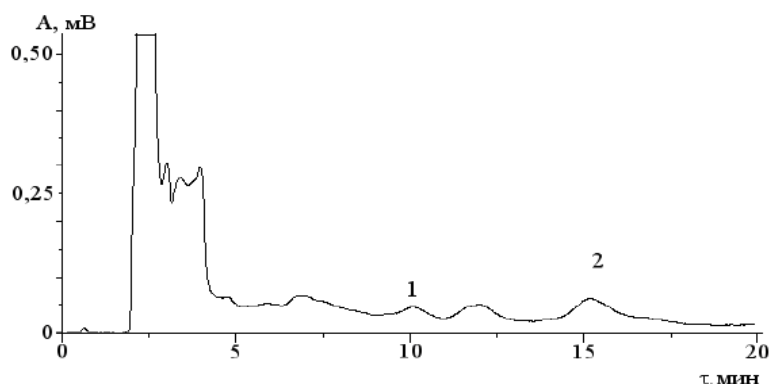


Рис. 3.26. Хроматограмма экстракта из перцового пластыря, полученная с применением изократического режима ОФ ВЭЖХ, сорбент Диасорб 130 С16Т, ПФ ацетонитрил – вода (1:1), расход 70 мкл/мин, 274 нм: 1, 2 – пики капсаициноидов

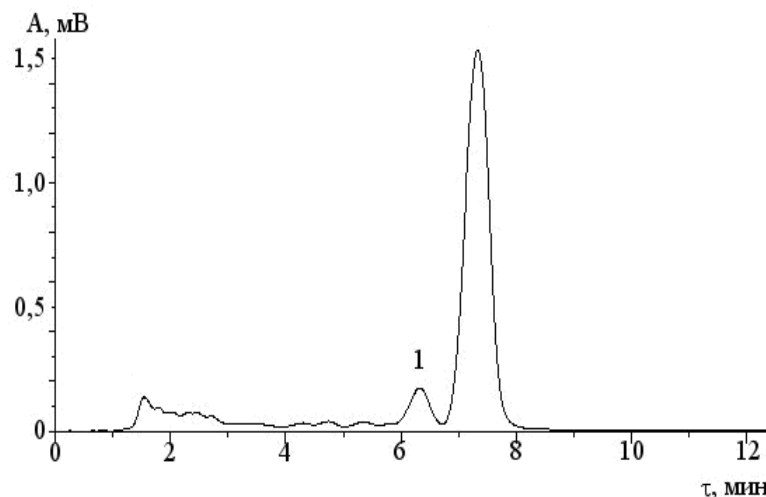


Рис. 3.27. Хроматограмма экстракта из перцового пластыря, полученная с применением изократического режима ОФ ВЭЖХ, сорбент Диасорб 130 С16Т, ПФ ацетонитрил – вода (4:1), расход 120 мкл/мин, 274 нм: 1 – пик ионола

Как видно из этих хроматограмм, оптимизированные условия анализа капсаициноидов и ионола различаются, общей остается протокол пробоподготовки.

Достоверность полученных результатов данной методикой проверяли методом «введено-найдено» (табл. 3.17). 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.

Таблица 3.17

Результаты определения ионола, капсаициноидов и анальгина экстракционно-хроматографическим способом ;  $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $F_{табл}=6,4$ ,  $F_{эсп}=5,2$

Введено, мг/л			Найдено, мг/л				
ионол	капсаициноиды	анальгин	ионол	$S_r$	капсаициноиды	$S_r$	анальгин
4,0	1,0	2,0	$3,9 \pm 0,1$	0,099	$0,9 \pm 0,1$	0,099	–
0,40	0,1	0,2	$0,40 \pm 0,02$	0,019	$0,09 \pm 0,01$	0,01	–
0,04	0,01	0,02	$0,04 \pm 0,001$	0,001	$0,01 \pm 0,002$	0,002	–

Хроматографическое определение капсаициноидов и ионола с экстракционным разделением аналитов характеризуется селективностью, низкими пределами обнаружения, правильностью и воспроизводимостью получаемых результатов. Продолжительность анализа вместе с пробоподготовкой ~ 60 мин. Определение капсаициноидов и ионола проводили с пробами нового пластыря, ис-

пользованного по назначению и пластыря с просроченным сроком годности (табл. 3.18).

Таблица 3.18

Результаты испытания способа определения капсаициноидов и ионола при анализе различных образцов пластырей;  $n=5$ ,  $P=0,95$

Анализируемый пластырь	Найдено, мг/л	
	капсаициноиды	ионол
Свежепроизведенный пластырь	0,11±0,02	0,36±0,02
Пластырь, использованный по назначению	-	0,14±0,01
Пластырь с просроченным сроком годности	0,10±0,03	0,36±0,03

Результаты анализа различных пластырей подтверждают, что основным лечебным свойством обладают капсаициноиды, и при использовании пластыря «по способу применения» капсаициноиды практически полностью расходуются, поэтому в таких пробах они не обнаружены. Ионол лишь частично расходуется, так как каучуковая основа пластыря нарушается при его применении. Проанализированы пробы пластыря с просроченным сроком годности, в результате анализа не было обнаружено изменений концентраций ионола и капсаициноидов в составе пластырей.

Рассмотренная усовершенствованная методика контроля капсаициноидов в перцовом пластыре с обезболивающим эффектом успешно апробирована в ОАО «Верофарм», г. Воронеж и может быть рекомендована для валидации и включения в изменённую фармстатью.

### 3.7. Цветометрический контроль свободного формальдегида в карбамидоформальдегидной смоле

Продуктом поликонденсации карбамида с формальдегидом является карбамидоформальдегидная смола (КФС). Смолы этого типа нашла широкое распространение в различных сферах промышленного производства и строительства. КФС применяются при производстве карбамидоформальдегидного пенопласта, древесностружечных и древесноволокнистых плит, а также фанеры. Кроме того они применяются при изготовлении специальных влагопрочных сортов бумаги и картона.

В процессе изготовления и эксплуатации материалов и изделий, в состав которых входит КФС, происходит выделение свободного формальдегида [7].

Формальдегид является крайне токсичным веществом (класс опасности II – высоко опасные вещества), негативно воздействует на репродуктивные органы, дыхательные пути, глаза, кожный покров, оказывает сильное действие на центральную нервную систему. Предельно допустимые концентрации (ПДК) формальдегида: ПДК в воздухе рабочей зоны - 0,5 мг/м<sup>3</sup>, ПДКм.р. (максималь-



но разовая) - 0,05 мг/м<sup>3</sup>, ПДКс.с. (среднесуточная) - 0,01 мг/м<sup>3</sup>, ПДКв. (в воде) - 0,05 мг/л. Симптомы отравления формальдегидом: бледность, упадок сил, бессознательное состояние, депрессия, затруднённое дыхание, головная боль, нередко судороги по ночам. При остром ингаляционном отравлении: конъюнктивит, острый бронхит, вплоть до отёка лёгких.

В работе [95] приводятся сведения, что насыщенность строительными полимерными материалами, в том числе на основе КФС, в жилых помещениях колеблется от 10 до 100%, концентрации многих химических загрязнителей превышает установленные гигиенические регламенты в 2–3 раза, а формальдегида, фенола и стирола – в 5–6 раз, нередко в 13–15 раз.

Отмечено, что основными источниками формальдегида и фенола, концентрации которых значительно превышают ПДК, являются мебель из ДСП и древесно-волоконистых плит, клееная фанера, изоляционные материалы на основе вспененных карбамидных смол, пластиковые покрытия и некоторые виды лаков для паркета, содержащие фенолформальдегидные смолы, а также краски, растворители, фиксативы для защиты, покрытия древесины.

Концентрации формальдегида в обследованных квартирах превышают ПДК для атмосферного воздуха в 1,3–25,6 раз и зависит от насыщенности жилья полимерами. Наиболее высокое содержание формальдегида (0,062–0,077 мг/м<sup>3</sup>) обнаружено не только в помещениях с новой мебелью из древесностружечных плит, изготовленных на основе фенолформальдегидных и карбамидных смол, но и вследствие его поступления в воздушную среду жилых помещений с продуктами неполного сгорания бытового газа. Формальдегид является приоритетным загрязнителем воздушной среды, а по распространенности, кратности и степени повторяемости превышения ПДК относится к наиболее гигиенически значимым поллютантам [7].

В связи с этим актуальной эколого-аналитической задачей является контроль концентрации формальдегида в различных материалах, в том числе в КФС.

Целью настоящей работы стало сопоставление рекомендованной в работе [96] титриметрической методики с разработанными нами фотоколориметрической и ЦЦМ.

В качестве объектов исследования выбрали формалин технический (ГОСТ 1625-89), карбомидоформальдегидную смолу марки КФЖ (ГОСТ 14231-88). В качестве гидрофильных экстрагентов для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции (НЖЖЭ) использовали смесь ацетонитрил - этилацетат, квалификации «х.ч.» («Merck», Германия).

Рассмотрим алгоритмы выполнения анализа тремя способами.

*Анализ по титриметрической методике* [96]. Около 1 г образца смолы взвешивается с точностью до 0,0002 г в конической колбе, приливается 50 мл дистиллированной воды, 20 мл свежеприготовленного раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> концентрацией 15 мас. д., % и 10 мл раствора HCl (C=0,1 моль/л). Избыток кислоты титруется раствором NaOH (C=1 моль/л) в присутствии тимолфталейна до

появления голубой окраски. Параллельно проводится холостой опыт. Содержание свободного формальдегида рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{0,003 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{q},$$

где  $X$  – содержание свободного формальдегида, мас.д., %;

$V_1$  – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование в "холостом" опыте;

$V_2$  – объем раствора NaOH, израсходованного на титрование пробы, мл;

$q$  – масса навески связующего, взятая на анализ, г;

0,003 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл раствора гидроксида натрия, г.

Результаты анализа КФС на содержание формальдегида представлены в табл. 3.19

Таблица 3.19

Результаты определения концентрации формальдегида в КФС по титриметрической методике

$C_{\text{КФС}}, \%$	$X, \text{ мас. д., } \%$
68,00	3,60
44,88	3,00
34,00	2,40
27,20	2,25
17,00	1,20

Общее время анализа, включая приготовление растворов 2,5 – 3 часа. Преимуществом титриметрической методики является относительно низкая суммарная погрешность измерения содержания свободного формальдегида, а недостатком – отсутствие селективности.

*Анализ по фотоколориметрической методике:* к 5 мл раствора КФС приготовленного по вышеописанной методике ( $C_{\text{КФС}}$  от 17-68 %), прибавляют 1 каплю индикатора метилового красного и 5 мл 1%-го раствора глицина (окраска растворов от желтого до темно-оранжевого цвета). Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли в кювете ( $l=20$  мм) на фотоколориметре КФК-3 при  $\lambda=520$  нм, относительно контрольной пробы, содержащей все реагенты, кроме смолы. Концентрацию формальдегида в смоле рассчитывают по линейному уравнению, предварительно построенного градуировочного графика (рис. 3.28, табл. 3.20).

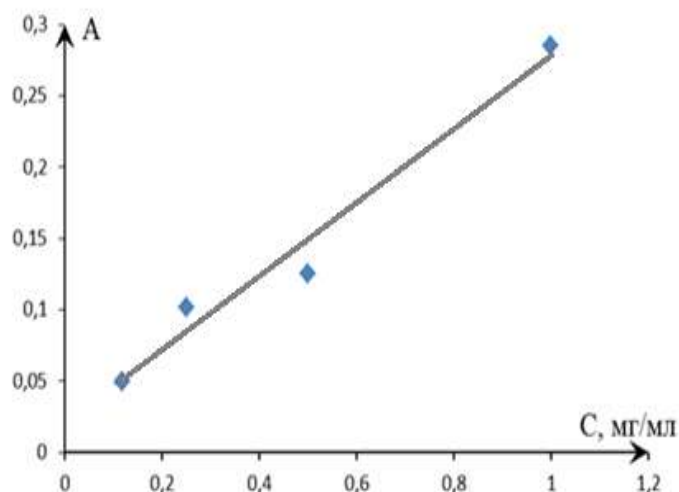


Рис. 3.28. Зависимость концентрации раствора формальдегида (С) от оптической плотности (А)

Таблица 3.20

Результат определения концентрации формальдегида ( $C_{\text{форм.}}$ ) по фотоколориметрической методике

$C_{\text{КФС}}, \%$	$C_{\text{форм.}}, \text{мг/л}$
68,00	0,37
44,88	0,22
34,00	0,15
27,20	0,07
17,00	0,05

С этим же фотометрическим реагентом с применением метода НЖЖЭ по методике представленной [97] были установлены коэффициенты распределения ( $D$ ) и степени извлечения формальдегида ( $R \%$ ) в КФС (табл. 3.21).

Таблица 3.21

Коэффициенты распределения ( $D$ ), степени извлечения ( $R, \%$ ) формальдегида из КФС,  $n=5$ ,  $R=0,95$ , выдержка при  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, экстрагент ацетонитрил – этилацетат (85:15 об.%)

$C_{\text{КФС}}, \%$	$D$	$R, \%$
68,00	255	99,0
44,88	148	98,5
34,00	114	98,0
27,20	90	97,4
17,00	62	96,3

Общее время анализа составляет 1-1,5 ч. Преимуществом фотоколориметрической методики является сокращение времени анализа в 2 раза и повышение чувствительности.

*Анализ по методике ЦЦМ:* к 5 мл раствора КФС, полученного по методике, приведенной для титриметрии (С КФС от 17-68 %), прибавляют 1 каплю индикатора метилового красного и наливают 5 мл 1%-го раствора глицина (окраска растворов от желтого до темно-оранжевого цвета). Для расчета координат цветности и построения градуировочных графиков получали цифровые изображения анализируемых объектов цифровой фотокамерой (ЦФК) Canon EOS 650D в специальном боксе, схема которого представлена в работе, позволявшем стандартизировать условия освещения.

Условия съёмки: формат сохранения графической информации – JPG, размер изображения – 3-5 МБ, вспышка – отключена, светочувствительность – 125 ISO или «Авто», параметры баланса белого – «галогеновые лампы». Среднее время 1 анализа 4 мин: заполнение кюветы и ее установка в прибор – 1 мин; фотографирование, ввод цифрового изображения и определение цветности в MathCAD или Adobe Photoshop – 3 мин. Среднее время построения градуировочного графика по 4 образцам 15 мин.

Файл изображения, полученный на ЦФК, анализировали при помощи программы Photoshop CS3. Из наших исследований [97] следует, что наиболее подходящими для измерения изменений цвета с помощью цифровых устройств является цветовая модель RGB.

Изучение интегрального изменения цвета в зависимости от концентрации анализируемого вещества  $SF=FR+FG+FB$  (где SF – интегральное изменение цвета, Fi – интенсивность компонент цветности R, G, B в цветовой модели RGB) показало, что характер зависимостей  $SF=f(C)$  нелинейный. Эти зависимости не вполне подходят в качестве градуировочных (степени аппроксимации  $R^2 \approx 0,70 \pm 0,05$ ). Как видно по рис. 3.29, из значений интенсивностей отдельных компонент цветности R, G и B в качестве аналитического сигнала наиболее подходящей для количественных определений формальдегида в КФС является красная компонента R.

В этом случае наблюдается линейная зависимость с большим углом наклона с максимальной степенью аппроксимации ( $R^2 > 0,94$ ). Расчёт концентрации формальдегида в КФС представлены в табл. 3.22.

В табл. 3.23 приведен сравнительный анализ рассмотренных методик. Достоверность полученных результатов данными методиками проверяли методом «введено-найдено» (табл. 3.24). Полученные результаты надежны ( $t_{расч} < t_{табл}$ ) и воспроизводимы.

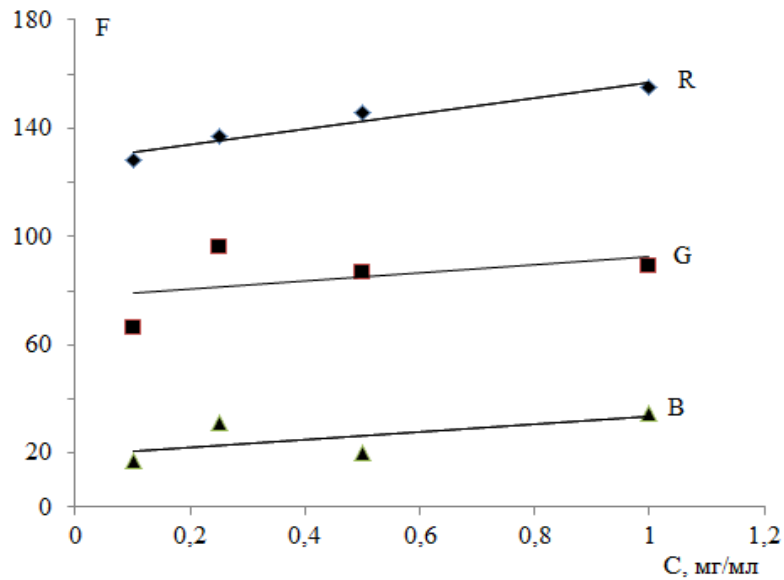


Рис. 3.29. Градуировочные графики зависимости интенсивности компонент цветности в системе *RGB* после цветного теста растворов формальдегида ( $C=0,1-1,0$  мг/мл)

Таблица 3.22

Результат определения концентрации формальдегида ( $C_{\text{форм.}}$ ) в КФЖ методом ЦЦМ

$C_{\text{КФС}}, \%$	$C_{\text{форм.}}, \text{мг/л}$
68,00	0,67
44,88	0,45
34,00	0,35
27,20	0,22
17,00	0,18

Таблица 3.23

Сравнительная характеристика используемых методов для определения формальдегида в КФС

Метод	Преимущества	Недостатки
Титриметрический	Точность определения, не требуется дорогостоящее оборудование	Трудоемкость и длительность анализа, сравнительно невысокая селективность

Окончание табл. 3.23

Метод	Преимущества	Недостатки
Фотоколориметрический	Сокращение времени анализа, расхода реагентов и повышение чувствительности	Сравнительно невысокая селективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции, применение спектрофотометра КФК-3.
Цифровой цветометрический	Сокращение времени анализа и реагентов, применение малобюджетного оборудования (фотобокс, ЦФК и ПК)	Сравнительно невысокая селективность, высокая требовательность к точности воспроизведения условий фотометрической реакции

Таблица 3.24

Результаты определения формальдегида различными методами,  $n=5$ ,  $P=0,95$

Введено, (мг/л)	Найдено, (мг/л)	Относительная ошибка, W, %
Титриметрический		
1,00	0,93 ± 0,03	1,7
0,50	0,45 ± 0,02	3,3
0,25	0,22 ± 0,01	5,0
0,10	0,07±0,002	8,0
Фотоколориметрический		
1,00	0,7± 0,05	4,3
0,50	0,40± 0,04	6,0
0,25	0,20± 0,04	8,3
0,10	0,06±0,003	9,5
Цифровой цветометрический		
1,00	0,93 ± 0,03	3,5
0,50	0,45 ± 0,02	5,2
0,25	0,22 ± 0,01	5,8
0,10	0,08± 0,005	7,0

Прописи оригинальных методик приведены в статье достаточно полно, чтобы их можно было воспроизвести в других лабораториях. Усовершенствованные нами фотоколориметрическая и цветометрическая методики характеризуется простотой приемов, аппаратуры, недорогим оборудованием, имеет удовлетворительные метрологические характеристики ( $W \approx 10\%$ ). Таким образом, данные методики могут быть рекомендованы для контроля формальдегида при анализе строительных отдельных материалов на основе КФС.



### Выводы по 3 главе

Способ НЖЖЭ ацетонитрилом, его бинарными смесями с этилацетатом или тройными смесями с этилацетатом и изопропанолом универсален, он пригоден в качестве пробоподготовки при определении фенола и его производных в водных растворах, в различных материалах спектрофотометрическими, цветометрическими, хроматографическими методами. Метод цифровой цветометрии хорошо сочетается с методом ТСХ, при использовании двух цветных реакций он позволяет с большей информативностью проводить качественную идентификацию фенольных соединений на ТСХ-пластинах, а также выполнять количественные определения после экстракционного концентрирования на уровне ПДК с точностью характерной для инструментальных методов.

Ацетонитрил и его смеси с этилацетатом и изопропанолом могут быть использованы в качестве гидрофильных экстрагентов фенольных экотоксикантов из водных растворов, суспензий и твердых матриц различных материалов также способом ЖЖЭ в присутствии высаливателей. Пробоподготовка с использованием ацетонитрильных экстрагентов хорошо сочетается с фотокolorиметрическими, цветометрическими и хроматографическими (ТСХ, ВЭЖХ с ультрафиолетовым и масс-спектрометрическим детектированием) способами определения содержания фенолов в различных средах и материалах.

Цветная реакция фенолов со смесью хлорида железа (III) и феррицианида калия, проведенная параллельно при различных значениях pH, может быть использована для расчета интегрального цветометрического показателя, включающего 2-3 набора интенсивностей компонент цветности в цветовой модели RGB.

Методики ТСХ в сочетании с ЦЦМ обладают более высокой информативностью, чем эти методы по отдельности за счет возможности определять не только параметры удерживания аналитов, но и распознать образы лепестковых диаграмм, полученных в результате анализа параметров цветности двух хромофорных реакций с аналитами проведенных на тонкослойной пластине в зонах их концентрирования.

Для тонкого анализа в случае обнаружения бюджетными методами наличия экотоксикантов с малолетучими фенолами типа БФА, нонилфенол целесообразно применение ВЭЖХ в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием.

Сравнительная характеристика титриметрической, фотокolorиметрической и цветометрической методик анализа содержания формальдегида в карбомидоформальдегидной смоле показывает, что цветометрические методики могут быть альтернативными бюджетными методиками в мониторинговом контроле этого экотоксиканта в мебельных и строительных материалах, с удовлетворительными метрологическими характеристиками.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аналитика и контроль строительных материалов интенсивно развивается. В современных строительных материалах во все возрастающем масштабе находят применение полимеры и органические вещества. Для обеспечения контроля качества и безопасности строительных материалов и изделий, для определения вредных химических веществ, выделяющихся в окружающую среду необходимо применять не только высокоточное, но дорогостоящее аналитическое оборудование типа капиллярных газовых хроматографов или высокоэффективных жидкостных хроматографов, сопряженных с масс-спектрометрическими детекторами, но и бюджетные методы анализа – гравиметрические, титриметрические, а также более экспрессные и экономически обоснованные методы цветиметрии и ТСХ в тандеме с цветиметрией. Применение информационных и цифровых технологий существенно повышает возможности в идентификации вредных веществ по хроматографическим и спектральным данным, полученным методами хромато-масс-спектрометрии, но и эффективность и информативность бюджетных методов – фотоколориметрических, цветиметрических, ТСХ.

Компьютерная оптимизация многопараметрических процессов, протекающих в ходе химического анализа с применением экстракционно-хроматографических систем позволяет по набору технических и физико-химических характеристик экстрагентов и подвижных фаз подобрать оптимальные условия проведения экстракции и химического анализа, выбрать наиболее безопасные и недорогие растворители, хорошо совместимые с стационарными фазами, аналитами и детектирующими устройствами.

Вредные вещества выделяются не только в процессе изготовления, но и при эксплуатации строительных материалов, поэтому химики-аналитики, экологи должны оказать строительным материаловедом, технологам и инженерам помощь в разработке рекомендаций по проведению гигиенического мониторинга жилой среды с внесением данных динамического наблюдения в эколого-гигиенические паспорта жилищ и производственных помещений, офисов и общественных зданий.

В этом плане актуальны задачи разработки и создания действующих лабораторных комплексов для санитарно-гигиенических исследований строительных материалов, включающих не только мобильные хроматографические приборы, позволяющие провести анализ на месте, «в полевых условиях», но и простейшее оборудование для ТСХ и цветиметрического анализа. Желательно, чтобы эти комплексы были обеспечены экспрессными, простыми и недорогими экстракционными системами пробоподготовки. В этом аспекте разработанные и изученные в научной школе кафедры химии ВГАСУ смешанные гидрофобные, гидрофобно-гидрофильные и гидрофильные экстракционные системы являются просто незаменимыми.

В заключении отметим также необходимость разработки в России целевой программы по контролю вредных веществ и свободных низкомолекуляр-

ных компонентов в строительных материалах, жилых и производственных помещениях, в окружающей среде с целью обеспечения и безопасности и качества жизни человека. Важность этой программы подчеркивалась нами в периодической научной печати [98,99].

## БИБЛИОГРАФИЯ

1. Louis Pilato. Phenolic Resins: A Century of Progress. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, XIII, 545 p.
2. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, 2002. — 696 с.
3. Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг. Методы экстракции фенольных экотоксикантов и их определение в материалах и объектах окружающей среды (обзор) // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, №8, 2014, с.93-105.
4. Губернский Ю.Д. Гигиеническая характеристика химических факторов риска в условиях жилой среды / Ю.Д. Губернский, Н.В. Калинина // Гигиена и санитария. – 2001. - № 4. – С. 21-24.
5. Хорохордина Е. А. Определение фенолов в гидрофобных и гидрофильных матрицах с использованием в пробоподготовке бинарных экстракционных систем / Дис... кандидата хим. наук - Воронеж, 2008. - 181 с.
6. Suzanne M. Snedeker, Anthony G. Hay. The alkylphenols, nonylphenol and octylphenol in food contact materials and household items: exposure and health risk consideration / Springer London: Part of the series Molecular and Integrative Toxicology, 2014, pp 125-150.
7. Малышева А.Г. Летучие органические соединения в воздушной среде помещений жилых и общественных зданий // Гигиена и санитария. – 1999.- №1.- 43-46 с.
8. Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Подолина Е.А. Жидкостная экстракция смешанными растворителями. Применение в химическом анализе фенолов. - Саарбрюккен: LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 240 с.
9. Грошев Е.Н., Хорохордина Е.А., Подолина Е.А., Рудаков О.Б., Хабаров В.Б. Определение фенольных экотоксикантов в жилых и офисных помещениях хроматографическими методами. Мат. XIII Междунар. Конф. «Физико-хим. основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты 2011). 16-22 окт. 2011 г., Воронеж, ИПЦ «Научн. книга».2011, с. 414-416
10. Хабаров В.Б., Львов А.И., Садкеева М.Н., Панина Л.И., Лебедев С.Н. Использование газохроматографических методик для санитарно-химической оценки фанеры при её сертификации на соответствие требованиям европейских стандартов//Деревообрабатывающая промышленность. 1999. № 6. С. 15-18.
11. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях. Справ, изд.— 2-е изд., перераб. и доп.— Л.; Химия, 1991.—336 с.
12. Химическая энциклопедия. Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия». – М., 1989. – 623 с.
13. Экологический энциклопедический словарь. - М.: Издательский дом «Ноосфера», 2002. 930 с.
14. Shahamat Y. D., Farzadkia M., Nasser S., Mahvi A. H., Gholami M., Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for

phenol in industrial wastewater // J. of Environmental Health Science and Engineering. 2014. P. 12-15.

15. Do Mai Phuong. Nghien cuu xu li nuoc thai co chua phenol bang phuong phap su dung bun hoat tinh. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://doc.edu.vn/tai-lieu/de-tai-nghien-cuu-xu-ly-nuoc-thai-co-chua-phenol-bang-phuong-phap-su-dung-bun-hoat-tinh-64664/>. Проверено 06.10.2015.

16. Ali Louei Monfared, Afsaneh Jaafari, Mohammad Taghi Sheibani. Histological and histometrical evidences for phenol immunotoxicity in mice // Comparative Clinical Pathology. 2014. V. 23. I. 3. Pp. 529-534.

17. Ali Shaukat, Guangxing Liu, Zhengyan Li, Donghui Xu, Yousong Huang, Hongju Chen. Toxicity of five phenolic compounds to brine shrimp *Artemia sinica* // Journal of Ocean University of China. 2014. Vol. 13, Iss.1. Pp 141-145.

18. Janice Hamer. Phenol Bioremediation Using *Pseudomonas* Biogilms // Wasington DC.1999. 445 p.

19. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг Бедарев А.А. Усовершенствование способа концентрирования фенолов холодной жидкостной экстракцией для анализа методом ТСХ и цифровой цветометрии // Научный Вестник ВГАСУ «Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения», Вып. № 1 (8), 2014 г, с. 93-105.

20. Hyung-Geun Park, Min-Kyeong Yeo. The toxicity of triclosan, bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether to the regeneration of cnidarian, *Hydra magnipapillata* // Molecular & Cellular Toxicology. 2012, Vol. 8, I. 3, Pp 209-216.

21. Janis L. Coughlin, Bozena Winnik, Brian Buckley. Measurement of bisphenol A, bisphenol A  $\beta$ -d-glucuronide, genistein, and genistein 4'- $\beta$ -d-glucuronide via SPE and HPLC-MS/MS // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011, Vol.401, I. 3, Pp 995-1002.

22. F. Vela-Soria, O. Ballesteros, A. Zafra-Gómez, L. Ballesteros, A. Navalón. UHPLC-MS/MS method for the determination of bisphenol A and its chlorinated derivatives, bisphenol S, parabens, and benzophenones in human urine samples // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2014. Vol. 406, I. 15, Pp 3773-3785.

23. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов / пер. с англ. С.В. Бронникова. – СПб.: Профессия, 2007. – 280 с.

24. Ana María Casas Ferreira, Monika Möder, María Esther Fernández Laespada. GC-MS determination of parabens, triclosan and methyl triclosan in water by in situ derivatisation and stir-bar sorptive extraction // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011. Vol. 399, I. 2, Pp 945-953.

25. Zhongliang Chen, Guangqun Cao, Qijun Song. Photopolymerization of triclosan in aqueous solution induced by ultraviolet radiation // Environmental Chemistry Letters. 2010, Vol. 8, I. 1, Pp 33-37.

26. Xue-lei Hu, Zhi-wei Sun, Jing-jing Wang, Min An, Shun-shan Duan. Sublethal Toxic Effects of Nonylphenol Ethoxylate and Nonylphenol to *Moina macrocopa* // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2014, Vol. 93, I.2, Pp 204-208.

27. Suzanne M. Snedeker, Anthony G. Hay. The Alkylphenols Nonylphenol and Octylphenol in Food Contact Materials and Household Items: Exposure and Health Risk Considerations // Toxicants in Food Packaging and Household Plastics Molecular and Integrative Toxicology 2014, Pp 125-150.

28. Справочная информация для пациентов. Бисфенол А и другие токсичные для эндокринной системы вещества // [www.chromolab.ru](http://www.chromolab.ru) (проверено 14.12.2014).

29. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М.: Химия. 1977. 200 с.

30. Москвин, Л.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ / Докл. РАН. 1994. Т. 334. №5. С. 599 - 601.

31. Курганов А.А. Хроматография на благо России. - М.: Граница, 2007. 688 с.

32. Москвин Л.П., Родинков О.В., Картузов А.Н. Хроматомембранный метод разделения веществ и его аналитические возможности // Журн. аналит. химии 1996. Т. 51. №8. С.835.

33. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Podolina E.A., Kharitonova L.A. Effect of Binary Solvent Composition on Phenol Extraction from Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. Т. 81. № 12. P. 2053-2058.

34. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. - М.: Медицина, 1990. 400 с.

35. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Химический анализ производственных сточных вод.- М. : Химия, 1974. 336 с.

36. Химическая энциклопедия. - М.: Изд: «Советская энциклопедия», 1998. Т. 5. 783 с.

37. Золотов Ю.А., Дорохова Б.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии Том 1. - М.: Высш. шк., 1996. 383 с.

38. Irving H.M.N.H. One Hundred Years of Development in Analytical Chemistry // Analyst. 1974. V. 99. P: 787-801.

39. Harvey D. Modern Analytical Chemistry.- New York : McGraw-Hill Higher Education, 2000. 798 p.

40. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ. Изда-во: ГЭОТАР-Медиа. - М. 2012 . 368 с.

41. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. - М.: Бионим. лаборатория изданий, 2003. 243 с.

42. Бехтерев В.Н., Рыжков Н.Г., Кабина Е.А. Способ газохроматографического определения 4,4-ДДЭ в сульфидных минеральных водах. Патент РФ № 2065605. Заявл. 26.01.1994. Опубл. 20.08.1996. Бюл.№ 23.

43. Кинле Х. А, Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л.: Химия, 1984. 216 с

44. Золотова Ю.А., Шпигун Л.К. Успехи аналитической химии: к 75-летию академика. - М.: Наука, 2007. 391 с.



45. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Клименко Н.А. Адсорбция органических веществ из воды. - Изд-во: Химия, 1990. 256 с.
46. Alvarez M. E. T., Moraes E. B., Machado A. B., Maciel Filho R., Wolf-Maciel M. R. Evaluation of liquid-liquid extraction process for separating acrylic acid produced from renewable sugars // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2007, V. 137-140, I.1-12. Pp. 451-461.
47. Рудаков О.Б., Востриков И.А., Федоров С.В. [и др.] Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии. – Воронеж : Водолей, 2004. 528 с.
48. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. - М.: Химия, 1982.-284 с.
49. Коренман Я.И. Экстракция фенолов.- Горький: Волго-Вятское изд-во, 1973.-216 с.
50. Золотов Ю.А. Экстракционное концентрирование / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин – М.: Химия, 1971. – 272 с.
51. Основы жидкостной экстракции / Г.А.Ягодин, С.З.Коган, В.В. Тарасов и др.: Под ред. Г.А. Ягодина. – М.: Химия, 1982. – 400с.
52. Золотов Ю.А., Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин – М.: Наука, 1973. – 380 с.
53. Суханов П.Т. Концентрирование и определение фенолов / П.Т. Суханов, Я.И. Коренман; Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж, 2005. – 260 с.
54. Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах / Под ред М.М. Сенявина, Б.Ф. Мясоедова. – М.: Наука, 1987. – 199 с.
55. Доронин С.Ю., Чернова Р.К., Бурмистрова А.А. Экстракционное концентрирование органических аналитических форм системами на основе ПАВ // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 6. С. 94-101.
56. Юртов Е.С. Экстрагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред. /Е.С. Юртов, М.Ю. Королева//Успех. Химии. – 1991. – Т.69, №1. – С.2422-2447.
57. Бортникова Р.Н. Высаливание и всаливание в аналитической химии фенолов. Автореф. канд. хим. наук. Л.:ЛГУ. – 1978. – 16 с.
58. Подолина Е. А.. Определение фенолов в конденсированных средах с применением гидрофобных и гидрофильных экстракционных систем / Дисс. ... д-ра хим. наук - Воронеж, 2013. - 362 с.
59. Минасянц В.А. Экстракция фенолов смесями растворителей – закономерности и применение в анализе. Автореф. канд. хим. наук. М.:ВЗИПП. – 1988. – 18 с.
60. Yang Y. Экстракция фенолов по механизму химического комплексообразования в широкой области рН / :Y. Yang, J.Guo, Y.Dai//Chin. J. Chem. Ind. Eng. – 1997. – V. 48, №6. – P.706-712 с.
61. Adamczak H. Ultriltration of collid solid solutions containing oxyethylater methyl dodecanoates, phenol and elecrlytes / H. Adamczak, M.Jachowska, J. Szymanowski// 15 Int. Symp. «ARS Separatoria». – Bydgoszcz, 2000. – P.163-165.

62. Wang Z. Экстракция фенола с Тритон X-100 в двухфазной водно-мицеллярной системе /Z. Wang, J. Wang, F. Zhao//Chin. J. Chem. Ind. Eng. – 2002. – V.53, №3. – P.269-273.

63. Mizaikoff B. Molecularly imprinted polymers: versatile applications for sensing and separation techniques / B. Mizaikoff, M. Janotta, N. Menegazzo, A. Molinelli, K.White, R. Weiss//Pitt/ Conf. Anal. Chem. Appl. Spectrosc. – New Orleans, 2002. – P. 431-432.

64. Хатмуллина Р. М. [и др.] Сорбционное концентрирование и определение фенолов в воде методом ВЭЖХ // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 2. С. 171-175.

65. Амелин В. Г., Лаврухина О. И. Обеспечение безопасности пищевых продуктов средствами химического анализа //Журнал аналитической химии. 2017, Т. 72, № 1, с. 3–49.

66. Москвин Л.Н., Царицина Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. - Л., «Химия», 1991. - 256с.

67. Хатмуллина Р. М. [и др.] Сорбционное концентрирование и определение фенолов в воде методом ВЭЖХ // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 2. С. 171-175.

68. Посыпайко В.И. и др. Химические методы анализа: Учебн. пособие для хим.-технолог. вузов / Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. - М., «Высш. школа», 1989. - 448с.

69. Коренман Я.И., Суханов П.Т., Калинкина С.П. Экстракционное концентрирование гидрофобных и гидрофильных биядерных ароматических соединений // Журн. аналит. химии. 2003. Т.58, №7. С.708-709.

70. Бехтерев В.Н. Способ извлечения органических веществ из водных сред экстракцией в сочетании с вымораживанием; Пат. 2303476 РФ, заявл. 20.06.2006; опубл. 27.07.2007, Бюл. № 21; приоритет 27.04.2005. 4с.

71. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976. 376 с.

72. Куплетская Н.Б, Тихонова Т.Н., Кашин А.Н. Определение фенолов по реакции азосочетания с использованием 1-(флуоренил-2) – 3,3 – диэтилтиазена // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 11. С. 2070 – 2073.

73. Xinghua G. Advances in Gas Chromatography. - AvE4EvA Publishers, 2014. 213 p.

74. Kabulov B. D., Shakarova D. Sh., Shpigun O. A., Negmatov S. S. Chitosansilica nanocomposite sorbent for thin-layer chromatography of alkaloids // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2008, Vol. 82, No. 6. Pp. 924–927.

75. Бойчинова Е.С. Определение микрограммовых количеств 2,4,6-тринитрофенола методом бумажной хроматографии / Е.С. Бойчинова, Л.Б. Леонтьева, И.В. Целинский // Журн. прикл. химии. – 1992. – Т.65, №2. – С.437-439.

76. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С, Хромато-масс-спектрометрия / М., 1984; 213 с.

77. Криштал М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ / М.: Техносфера. 2009. 208 с.
78. Кларк Э.Р., Эберхардт К. Н. Микроскопические методы исследования материалов / пер. с англ. С. А. Баженова; РАН, Ин-т синтез. полимер. материалов им. Н.С. Ениколопова. М.: Техносфера, 2007. 371 с.
79. Пантелеев, В.Г. Компьютерная микроскопия / В.Г. Пантелеев [и др.]. М.: Техносфера, 2005. 304 с.
80. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг (ред.); пер. с англ., под ред. Э.Ф. Ицко. СПб.: Профессия 2007. 528 с.
81. Суровцев И.С., Рудакова Л.В., Рудакова Л.В. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. Воронеж, 2013, Воронежская областная типография. 300 с.
82. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ / СПб.: Лань, 2015, 361 с.
83. Rudakov O.B., Podolina E.A., Barsukova L.G., Rudakova L.V. Penetration isotherms of binary mobile phases for liquid chromatography // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2009. T. 83. № 11. P. 1972-1975.
84. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Рудакова Л. В., Грошев Е. Н. Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. №3. С.42-47.
85. Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Черепяхин А.М., Дубова И.В. Поверхностное и межфазное натяжение в компонентах экстракционной системы ацетонитрил - водно-солевой раствор // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2009. № 4. - С. 344-348.
86. Дьяконов В. Mathcad 2000: учебный курс – СПб: Питер, 2000. -592с.
87. Компьютерное зрение / Л. Шапиро, Дж. Стокман; Пер.с англ. – М. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. -752 с.
88. Байдичева О.В., Бочарникова И.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В. Применение сканерметрии в контроле качества отделочных материалов // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. 2008. Вып. 1. С. 100-105.
89. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудакова Л.В. Тандем тонкослойной хроматографии и цветометрии в контроле экотоксикантов в строительных материалах // IX Всеросс. конф. по анализу объектов окруж. среды «Экоаналитика – 2014», 23 -28 июня 2014, г. Светлогорск, с. 203.
90. Чан Хай Данг, Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Определение фенольного индекса методом ТСХ в строительных материалах // XIV конф. «Физико-химические основы ионообменных и хроматографич. процессов «Иониты-2014». Воронеж, 9-14 октября 2014, с.336-338.
91. Maroto A., Kissingou P., Diascorn A., Benmansour B. Direct laser photo-induced fluorescence determination of bisphenol A // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011. Vol. 401. Is. 9. pp. 3011–3017.
92. Рудакова Л.В., Россихина Е.Ю., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан

Хай Данг. Усовершенствование экстракционно-инструментальных методик определения парацетамола с применением ВЭЖХ, ТСХ, фотокolorиметрии и цифровой цветометрии // Сорбционные и хроматографич. Процессы. Т. 13, №4, с. 482-491.

93. Рудаков О.Б. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколоночной ВЭЖХ / О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Фан Винь Тхинь, Е.А. Подолина, Л.В. Рудакова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8. – Вып. 2. – С. 339-345.

94. Zhend M.H. Флуоресцентное детектирование следовых количеств фенола и хлорированных фенолов методом ВЭЖХ с получением производных с 4 (2-фталимидил) бензоилхлоридом / M.-H. Zhend, H.-D. Xu, C.-G. Fu //Chem. J. Chin. Univ. – 1993. – V.14, №2. – P.197-199.

95. Шварцрльмюллер Э., Бругер Х. Аспекты влияния упаковки для напитков на здоровье / Информация об экологической политике № 185. [Электронный ресурс]. [http://barley-malt.ru/wp-content/uploads/2014/03/yssledovanyeyuet\\_avstryja.pdf](http://barley-malt.ru/wp-content/uploads/2014/03/yssledovanyeyuet_avstryja.pdf). Вена, 2011 г. 73 с. Проверено 21.09.2015.

96. Qagelmann M., Fonfara I.I. "Sick Building Syndrome" und innenraumbelastung durch, Holzschutzmittel, polychlorierte Biphenyle, Asbest und kunstliche Mineralfasern // Klin. Lab. 1992, V. 38. N9. P. 442–455.

97. Хорохордина Е.А., Харитоновна Л.А., Рудакова Л.В. Селективное цветометрическое определение двухатомных фенолов в водоемах //Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2015. №4. С.41-45.

98. Рудаков О.Б. Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Хорохордин А.М. Хроматография в контроле качества и безопасности строительных материалов//Аналитика и контроль. 2016. №4, с. 254-265.

99. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Хорохордин А.М. Проблемы контроля безопасности строительных материалов// Научный вестник ВГАСУ. Серия: Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, №13, 2016. С. 37-53.

Научное издание

**Рудаков Олег Борисович**

**Хорохордина Елена Алексеевна**

***ЭКСПРЕССНЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА  
И БЕЗОПАСНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ***

В авторской редакции

Подписано в печать 19.06.2017. Формат 60×84 1/16.  
Усл. печ. л. 6,6. Уч.-изд. л. 8,3. Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № 171.

---

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»  
394026 Воронеж, Московский проспект, 14  
Отдел оперативной полиграфии ВГТУ  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84