

На правах рукописи



ЧАН ХАЙ ДАНГ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНЫХ ФЕНОЛЬНЫХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В
СТРОИТЕЛЬНЫХ И БЫТОВЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
ТСХ И ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ**

Специальность 02.00.02 - аналитическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Воронеж – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет» (Воронежский ГАСУ)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Рудаков Олег Борисович

Официальные оппоненты: **Суханов Павел Тихонович**, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра физической и аналитической химии, профессор

Платонов Игорь Артемьевич, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет)», факультет базовой подготовки и фундаментальных наук, кафедра химии, заведующий

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится «20» апреля 2016 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 при Воронежском государственном университете, по адресу: 394006, Воронеж, ул. Университетская пл. 1, ауд.439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «26» февраля 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ*

Актуальность исследования. В настоящее время во Вьетнаме 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 является актуальной проблемой. Вьетнам - бурно развивающаяся страна, вместе с тем технологии производства в секторе мелкого и среднего частного бизнеса еще далеки от современных стандартов, поэтому необходимо разрабатывать способы тест-контроля токсичных веществ с применением простых и недорогих методик химического анализа.

Фенол и его производные входят в состав многих композитных материалов как мономеры, антиоксидантные или консервирующие добавки. Они имеют различную токсичность, но способны аккумулироваться в организме и оказывать вред здоровью человека. Для рутинного мониторинга содержания свободных экотоксикантов в материалах необходимы экспрессные, безопасные и экономически обоснованные методы пробоподготовки и анализа. Для фенольных соединений известен ряд высокочувствительных цветных реакций, применяемых в колориметрии и ТСХ. Интенсивное развитие компьютерного ПО для получения, обработки и хранения электронных изображений привело к широкому внедрению в аналитическую практику цифровых устройств, совмещенных с ПК, в которых видеосигнал используется в качестве аналитического сигнала. Применение цифровой цветиметрии (ЦЦМ) в аналитическом контроле производных фенола 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 пробоподготовки, в котором использованы не все резервы для усовершенствования его технических и экономических характеристик. Так, для методик тест-контроля требуется научно обосновать и практически реализовать применение наименее токсичных и пожаровзрывоопасных, совместимых со способом детектирования, доступных по цене смешанных экстрагентов.

Цели диссертационной работы - научно обосновать пути усовершенствования и разработать комплекс экстракционно-инструментальных методик контроля с применением ТСХ и цифровых технологий для обнаружения свободных фенольных экотоксикантов в строительных и бытовых материалах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

1. Изучение зависимости физико-химических характеристик смесей растворителей, применяемых в жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) и жидкостной хроматографии фенолов, от их состава.

2. Изучение условий образования гетерогенных двухфазных жидких систем смесь органических растворителей – водный раствор для разработки эффективных экстрагентов для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции (НЖЖЭ) гидрофобных фенольных соединений.

* Автор выражает глубокую благодарность за помощь в выполнении исследований и ценные советы по вопросам жидкостно-жидкостной экстракции к.х.н., доценту Хорохординой Е.А.

3. Экспериментальное установление коэффициентов распределения гидрофобных фенолов между органической и водной фазой в условиях НЖЖЭ.

4. Изучение условий проявления хромофорных реагентов для определения фенолов на тонкослойных хроматографических пластинах на основе силикагеля.

5. Усовершенствование методик мониторинга фенольных соединений в водных смывах, органических жидких и твердых средах, в отделочных и конструкционных строительных материалах с применением ТСХ, ЦЦМ, фотоколориметрии и ВЭЖХ.

Научная новизна работы. Впервые изучены экстракционные характеристики гидрофильно-гидрофобных двойных и тройных смесей растворителей в условиях НЖЖЭ. Разработан низкотемпературный экстракционный способ выделения и концентрирования алкилфенолов при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ смешанными экстрагентами ацетонитрил – этилацетат (85:15 об.%) и ацетонитрил – этилацетат – ИПС (80:15:5 об.%).

Разработана процедура идентификации фенолов и их количественного определения методом ТСХ, совмещенным с ЦЦМ. Показано, что две параллельные цветные реакции на сорбенте могут быть использованы для получения обобщенного цветометрического показателя в виде шестилепестковой диаграммы (ЛД), построенной по величинам интенсивности цветных компонент модели *RGB*. По периметру (*P*) или по площади (*S*) ЛД находят концентрацию, а по индивидуальному геометрическому профилю, используя коэффициент близости векторных массивов (ϵ), проводят качественную идентификацию. Показана возможность применения одной хромофорной реакции в цветометрических методиках определения фенолов в случае, если параметры цветности реакции зависят от величины рН применяемых растворов хромофорных реагентов.

Практическая значимость. Разработаны бюджетные способы определения свободных фенольных соединений в водных средах, отделочных и конструкционных строительных полимерсодержащих материалах, полимерной таре, суспензиях, сточных и природных водах с применением ЖЖЭ, НЖЖЭ методами ТСХ, ЦЦМ, фотоколориметрии и ВЭЖХ.

В оболочке прикладных пакетов ПО Microsoft Excel, Microsoft Access, Mathcad, Matlab апробированы алгоритмы обработки цветных изображений, расчёта геометрических параметров ЛД – площади и периметра (*S* и *P*), градуировочных уравнений и метрологических характеристик методик выполнения измерений.

Усовершенствованы экстракционно-инструментальные методики контроля низших фенолов, бисфенола А, нонилфенола, триклозана и других фенолов в различных материалах и средах.

Проведены измерения содержания свободного бисфенола А в реальных объектах – пластиковой таре, используемой для упаковки продуктов питания во Вьетнаме, в промышленных образцах эпоксидной смолы. Усовершенствованные способы контроля фенольных соединений апробированы и внедрены на предприятиях ООО «Аглютен», ООО НТЦ «Этанол», на кафедре фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского ГМУ, в Лаборатории физико-химических исследований строительных материалов Центра коллективного пользования и на кафедре химии Воронежского ГАСУ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Многопараметрический рейтинг по набору таких технических характеристик как поверхностное натяжение, температуры кипения, вспышки и самовоспламенения, давление насыщенного пара, гидрофобно-гидрофильный баланс, ПДК и стоимость позволяет эффективно подбирать оптимальные растворители для экстракционно-

хроматографического способа определения свободных фенолов в водных растворах и различных материалах.

2. Межфазное натяжение в жидких гетерогенных системах, образованных при охлаждении до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ органических смесей ацетонитрил – этилацетат – ИПС (85:15:0 и 80:15:5) с водным раствором (1:1) нелинейно уменьшается в диапазоне 32-11 мН/м при увеличении концентрации фенолов от 0 до 1 мг/мл и зависит от их поверхностной активности.

3. Алкилфенолы эффективно извлекаются из водных растворов при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ смесями ацетонитрил – этилацетат – ИПС (85:15:0 и 80:15:5), что позволяет реализовать способ их концентрирования методом НЖЖЭ с использованием этих экстрагентов.

4. Комплекс усовершенствованных методик качественного и количественного анализа водных растворов и неводных экстрактов фенольных соединений экстракционно-хроматографическим способом, основанном на применении НЖЖЭ и ТСХ в сочетании с ЦЦМ и достигнутые метрологические характеристики методик.

5. Способ определения свободного бисфенола А в пластиковой таре с применением жидкостного хромато-масс-спектрометрического метода и результаты определений бисфенола А в реальных объектах.

Публикации и апробация работы. По результатам исследований по теме диссертации опубликовано 2 статьи в периодических изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, 13 статей в других изданиях, 6 тезисов и материалов докладов на международных и всероссийских конференциях. Результаты работы были представлены на Междунар. науч. конф. «Восточное партнерство» - 2013 (Польша, 2013), XIV конф. «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Юниты-2014» (Воронеж, 2014), Междунар. научно-практич. конф. «Интеграция мировых научных процессов как основа общественного прогресса» (Казань, 2014), IX Всеросс. конф. по анализу объектов окруж. среды «Экоаналитика – 2014» (Светлогорск, 2014), Всеросс. конф. с междунар. участием «Теория и практика хроматографии» (Самара, 2015), Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 стр., состоит из введения, 4 глав и приложения, содержит 38 рисунков, 42 таблицы. Список цитируемой литературы включает 212 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 дан обзор новейших достижений в области концентрирования и определения фенолов в материалах и средах различными методами. Отмечено, что ЖЖЭ растворителями при низких температурах как метод пробоподготовки для ТСХ и ВЭЖХ перспективен, но ещё недостаточно изучен. Обсуждены тенденции и успехи в применении цифровых технологий в аналитической практике.

В главе 2 охарактеризованы аналиты, растворители для ЖЖЭ, ТСХ и ВЭЖХ, даны методики и приборы для ЖЖЭ, ТСХ, ЦЦМ, ВЭЖХ и фотоколориметрии (ФКМ). Файлы изображений проб получали цифровой камерой Canon 650D в специальном боксе, сканером ION COPYCAT и на стереомикроскопе MEIJI TECHNO RZ. Определение методом ВЭЖХ-МС выполняли на приборе Shimadzu с масс-спектрометром MS/MS ABSciex 5500 QqQ.

Глава 3 посвящена оптимизации составов экстрагентов и элюентов для экстракционно-хроматографических способов определения алкилфенолов. В ней рас-

смотрен рейтинг растворителей для ЖЖЭ, ВЭЖХ и ТСХ. Для количественной многопараметрической оценки набора физико-химических и технических свойств растворителей использовали алгоритм, основанный на расчете обобщенного критерия:

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

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 табл. 1 для примера приведены частные критерии, использованные в рейтинге, граничные условия и усредненные значения коэффициентов веса рассматриваемых параметров для растворителей, применяемых в ТСХ.

Таблица 1. Частные критерии, нормы и весовые коэффициенты a_i уравнения (1) для растворителей, пригодных для нормально-фазовой ТСХ на силикагеле

Частный критерий	Граничные условия	Норма	a_i
Поверхностное натяжение, $\sigma \times 10^3$, Н/м	≤ 30	25	0,100
Температура кипения, $t_{кин}$, °С	≥ 35	70	0,104
Температура вспышки, $t_{всп}$, °С	≥ -40	20	0,100
Температура самовоспламенения, $t_{свн}$, °С	> 200	300	0,050
Стоимость, у.е./кг	< 40	30	0,220
ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м ³	≥ 10	100	0,150
Давление насыщенного пара, $P_{пар}$, мм рт. ст.	< 400	50	0,046
Гидрофобно-гидрофильный баланс (ГГБ), R_L	> 45	60	0,226

По итогам рейтинга для разработки способа НЖЖЭ с применением смесей ацетонитрила выбрали в качестве модифицирующих добавок ИПС, 1-бутанол, этилацетат, их применение позволяет повысить растворимость алкилфенолов в гидрофильном экстрагенте на основе ацетонитрила, понизить его токсичность, стоимость и пожаровзрывобезопасность. Вторым направлением исследований является поиск альтернативных, не содержащих ацетонитрил экстрагентов для НЖЖЭ, для этих целей использовали ИПС и 1-бутанол. Для нормально-фазовой ТСХ, в соответствии с рейтингом и с учетом литературных данных, выбрали в качестве основных компонентов подвижной фазы хлороформ и этилацетат.

Модификация состава ацетонитрильного экстрагента для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции алкилфенолов. Применение НЖЖЭ фенолов из водных растворов ацетонитрилом исключает применение высаливателей, аппаратно упрощает и ускоряет пробоподготовку, уменьшает расход реактивов по сравнению с известными методиками. В НЖЖЭ избегается температурное и химическое деструктивное воздействие на компоненты пробы, что позволяет сохранить их исходную структуру химически лабильных аналитов. Однако ацетонитрил не только токсичен, дорог, но и высокополярен, что ограничивает растворимость в нем малополярных гидрофобных веществ, каковыми являются бисфенол А (БФ), триклозан, нонилфенол, ионол и другие производные фенола.

При подборе смешанных экстрагентов, способных при отрицательных температурах образовывать с водными растворами гетерогенную систему жидкость - жидкость без образования фазы льда в качестве добавок к ацетонитрилу были испытаны растворители, имеющие максимальный рейтинг по техническим характеристикам:

этанол, ИПС, 1-бутанол, этилацетат и бутилацетат. Все добавки хорошо смешиваются с ацетонитрилом (табл. 2).

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

τ , 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

Найдены смешанные системы, перспективные для НЖЖЭ фенолов: 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 (10-30 мин). Для выбранных экстракционных систем установлены коэффициенты распределения (D) и степени извлечения фенолов (R %) (табл. 3 и 4). Относительная погрешность определения D составляла $\pm 5\%$.

Таблица 3. Коэффициенты распределения (D) и степени извлечения фенолов (R %); $n=5$, $P=0,95$, в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – водный раствор; $C=1$ мг/мл, выдержка при -10 °С в течение 30 мин

Вещество	D	R %
Гидрохинон	50	94,2
<i>мета</i> -Крезол	100	97,6
<i>орто</i> -Крезол	100	97,8
<i>орто-трет</i> -бутинфенол	180	98,7
<i>пара</i> -Крезол	110	97,4
Резорцин	50	95,2
Фенол	230	99,0

Таблица 4. Коэффициенты распределения (D), степени извлечения фенолов (R , %), $n=5$, $P=0,95$, в системе ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15) – водный раствор, $C=1$ мг/мл, выдержка при -10 °С в течение 10 мин

Вещество	D	R , %
Гидрохинон	40	94,6
<i>мета</i> -Крезол	95	97,6
<i>орто</i> -Крезол	93	96,9
<i>орто-трет</i> -бутинфенол	160	98,6
<i>пара</i> -Крезол	95	97,6
Резорцин	35	93,8
Фенол	190	98,8

Полученные коэффициенты распределения между органической и водной фазой D изученных систем для НЖЖЭ превосходят эту характеристику систем ЖЖЭ, в которых применяли только ацетонитрил в качестве экстрагента в 1,5-4 раза. Наблюдается тенденция – чем больше гидрофобность фенольного соединения (критерий Шатца H , критерий Ганча-Лео $\log P$ или $C\log P$), тем больше для него величины D и R в выбранных условиях ЖЖЭ. Была также обнаружена альтернативная бинарная система, не содержащая ацетонитрила – смесь ИПС – 1-бутанол (50:50), расслаивающаяся при охлаждении при -10 °С за 50 мин (табл. 2).

Таким образом, установлено, что при -10 °С расслаиваются гидрофильные системы, имеющие весьма узкий диапазон суммарной липофильности $R_{L(\text{сумм})} = \sum R_{Li} \varphi_i = 55.34-63.50$, где R_{Li} - липофильность i -го компонента, а φ_i – его объемная доля. По всей видимости, именно в этой области ГГБ следует искать и другие смеси, пригодные для НЖЖЭ алкилфенолов.

Влияние концентрации фенолов на межфазное натяжение в низкотемпературных экстракционных системах ацетонитрил – этилацетат – ИПС – водный раствор. 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 их концентрирования с помощью ЖЖЭ.

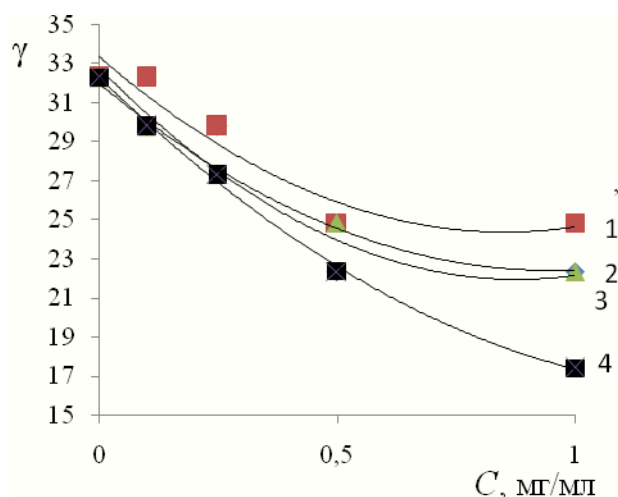


Рис. 1. Зависимости межфазного натяжения (мН/м) в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – анализ – водный раствор от концентрации (мг/мл), -10°C : 1 – *мета*-крезол; 2 – *пара*-крезол; 3 – *орто*-крезол, 4 – фенол

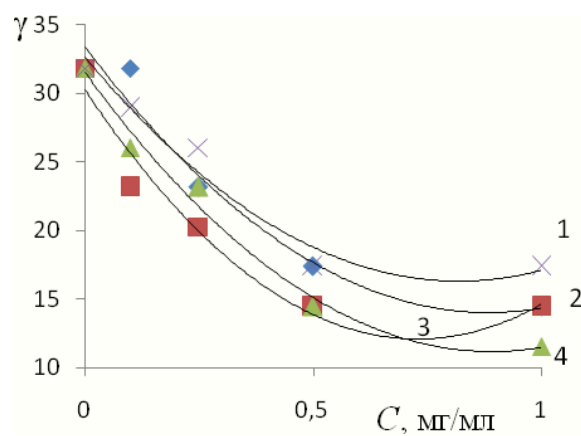


Рис. 2. Зависимости межфазного натяжения в системе ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15) – анализ – водный раствор от концентрации, -10°C : 1 – трихлоран; 2 – фенол; 3 – *орто-трет*-бутилфенол; 4 – БФ

Установлено, что при -10°C при увеличении концентрации фенолов в диапазоне 0-1 мг/мл в изученных гидрофильных системах межфазное натяжение нелинейно уменьшается, как при комнатной температуре в гидрофобных системах типа: (гидрофобно-гидрофильная органическая) смесь – водный (водно-солевой) раствор, но уменьшение происходит менее резко. При этом такие гидрофобные соединения как *орто-трет*-бутилфенол, трихлоран, БФ проявляют наиболее высокую поверхностную активность (рис. 1-3).

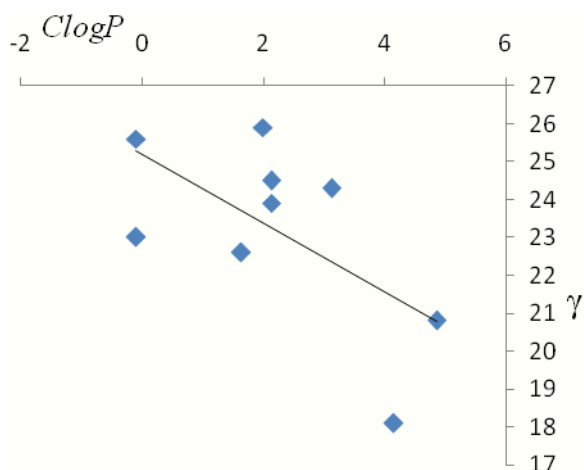


Рис. 3. Тенденция влияния ГГБ ($ClogP$) анализа зависимости на величину межфазного натяжения (мН/м) в системе ацетонитрил – этилацетат (85:15) – фенольное соединение – водный раствор, -10°C ; $C=1$ мг/мл

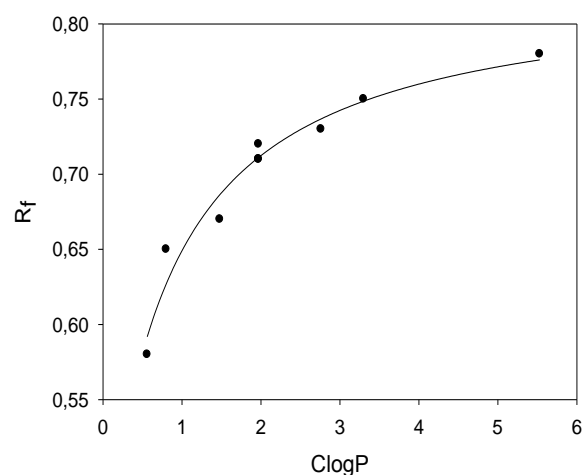


Рис. 4. Зависимость параметров удерживания R_f фенолов от их ГГБ $ClogP$ на сорбенте Silufol, элюент хлороформ-этилацетат- CH_3COOH (50:50:1)

Глава 4 посвящена вопросам усовершенствования способов определения фенольных аналитов в различных материалах и средах.

Определение фенольного индекса методами ТСХ и ЦЦМ в отделочных строительных материалах. Для ТСХ фенолов выбрали пластины Silufol покрытые тонким слоем силикагеля и элюент хлороформ – этилацетат – уксусная кислота (50:50:1), состоящий из растворителей, обладающих высоким рейтингом по набору свойств растворителей для ТСХ. Установлено, что чем выше гидрофобность, тем меньше фенол удерживается на силикагеле (полярной неподвижной фазе) (рис.4).

Цифровые технологии дают дополнительные возможности в применении ТСХ в аналитическом контроле качества продукции, в частности, при усовершенствовании методик определения суммарного содержания летучих фенолов (фенольного индекса) в отделочных строительных материалах. Тандем ТСХ и ЦЦМ позволяет получить 1 хроматографический (R_f) и один обобщенный цветометрический параметр в виде лепестковой диаграммы (ЛД), построенной по величине интенсивности трех компонент цветности в модели *RGB* для двух цветных реакций. Этот гибридный способ идентификации фенолов повышает ее надежность и селективность. Однако не все цветные реакции фенолов пригодны для стабильного окрашивания пятен в тонком слое. После эмпирического подбора хромофорных реагентов для их проявления выбраны следующие реакции: 1) обработка парами йода (желто-коричневые пятна); 2) обработка смесью хлорида железа (III) и феррицианида калия (синие пятна); 3) реакция фенолов с 0,1 н. раствором $KMnO_4$ в разбавленной CH_3COOH (желтые пятна на розовом фоне). На рис. 5 приведена принципиальная схема выполнения анализа экстракционно-тонкослойнохроматографическим методом в сочетании с ЦЦМ и ФКМ.

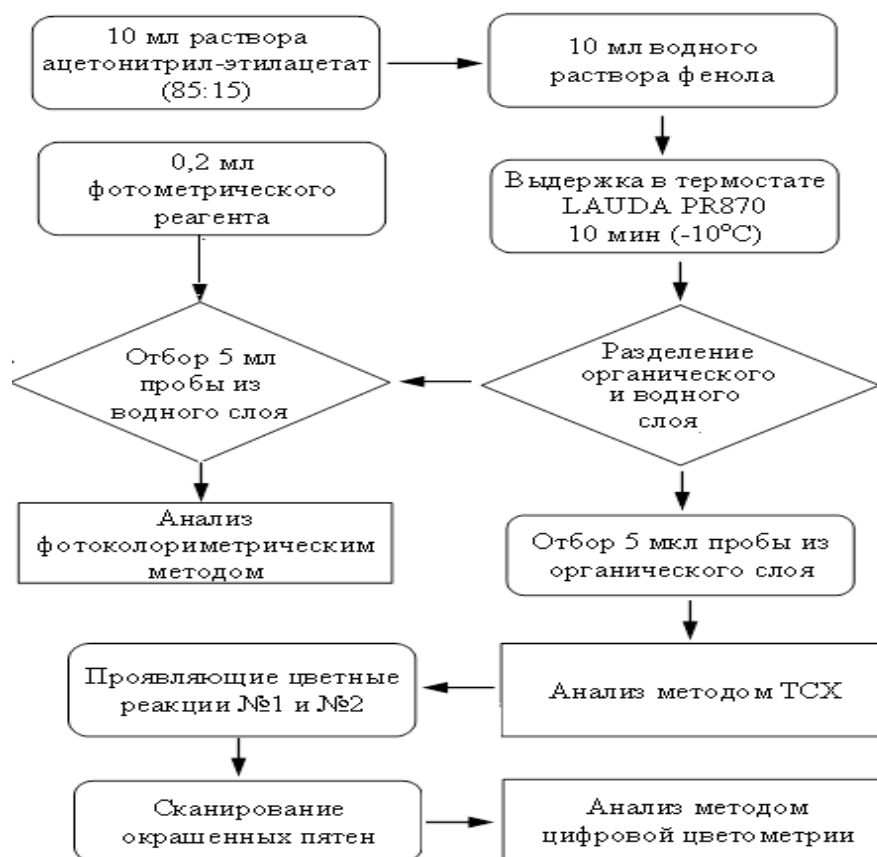


Рис. 5. Блок-схема экстракционно-хроматографической методики определения фенолов с помощью метода ТСХ в сочетании с ЦЦМ и ФКМ

Как видно из рис.6, табл. 5 ЛД образуют индивидуальный профиль («визуальный отпечаток»), характерный для каждого фенола или образца смеси фенолов, который количественно можно охарактеризовать геометрическими параметрами ЛД – площадью (S), периметром (P) и коэффициентом близости векторных массивов ε , который количественно сравнивает подобие геометрических фигур между собой. В качестве эталонной фигуры выбрали ЛД фенола, для нее $\varepsilon=0$ (табл.5). Величина ε мало зависит от концентрации аналита, но характеризует индивидуальность профиля.

Таблица 5. Геометрические параметры ЛД для разных фенолов, зарегистрированных по параметрам цветности проявленных пятен в тонком слое

Вещество	C , мг/л	$S \times 10^3$	$P \times 10^2$	ε
Фенол	0,158	45,2	8,7	0
<i>мета</i> -Крезол	0,155	42,4	9,1	0,093
<i>орто</i> -Крезол	0,146	43,2	9,1	0,098
<i>пара</i> -Крезол	0,155	40,7	8,8	0,106
Резорцин	0,153	41,5	8,8	0,121
Гидрохинон	0,152	40,8	9,0	0,129
<i>орто-трет</i> -Бутилфенол	0,147	37,9	8,6	0,142
Бисфенол А	1,100	4,2	2,7	0,350
Триклозан	1,150	3,0	2,3	0,468
Нонилфенол	1,010	3,2	2,4	0,649

Задача идентификации сводится к сравнению ЛД с эталонной диаграммой, характеризуемой вектором b , для которого вектор образца a дает наименьшую величину ε .

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(a-b, a-b)}{(a, a)}} \quad (2)$$

Таблица 6. 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
Бисфенол А	$S = [(-34,2 \pm 1,1) C + (15,0 \pm 0,9)] \times 10^3$	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

В табл. 6 приведены градуировочные зависимости для модельных растворов индивидуальных фенолов. В табл. 7 даны результаты анализа водных смывов из 6 образцов отделочных материалов. Установлено наличие в них свободных фенолов, причем в 5 образцах их концентрация не превышает ПДК фенола ($\text{ПДК}_{\text{фенол}}=0,001$ мг/л) и допустимого фенольного индекса (0,25 мг/л), содержание фенола в потолочной поли-

мерной плитке белой со светло-коричневыми фрагментами оказалось равным 1 ПДК фенола. Правильность разработанного способа проверяли методом «введено-найденно» (табл. 8) и параллельными определениями методами ФКМ и ВЭЖХ.

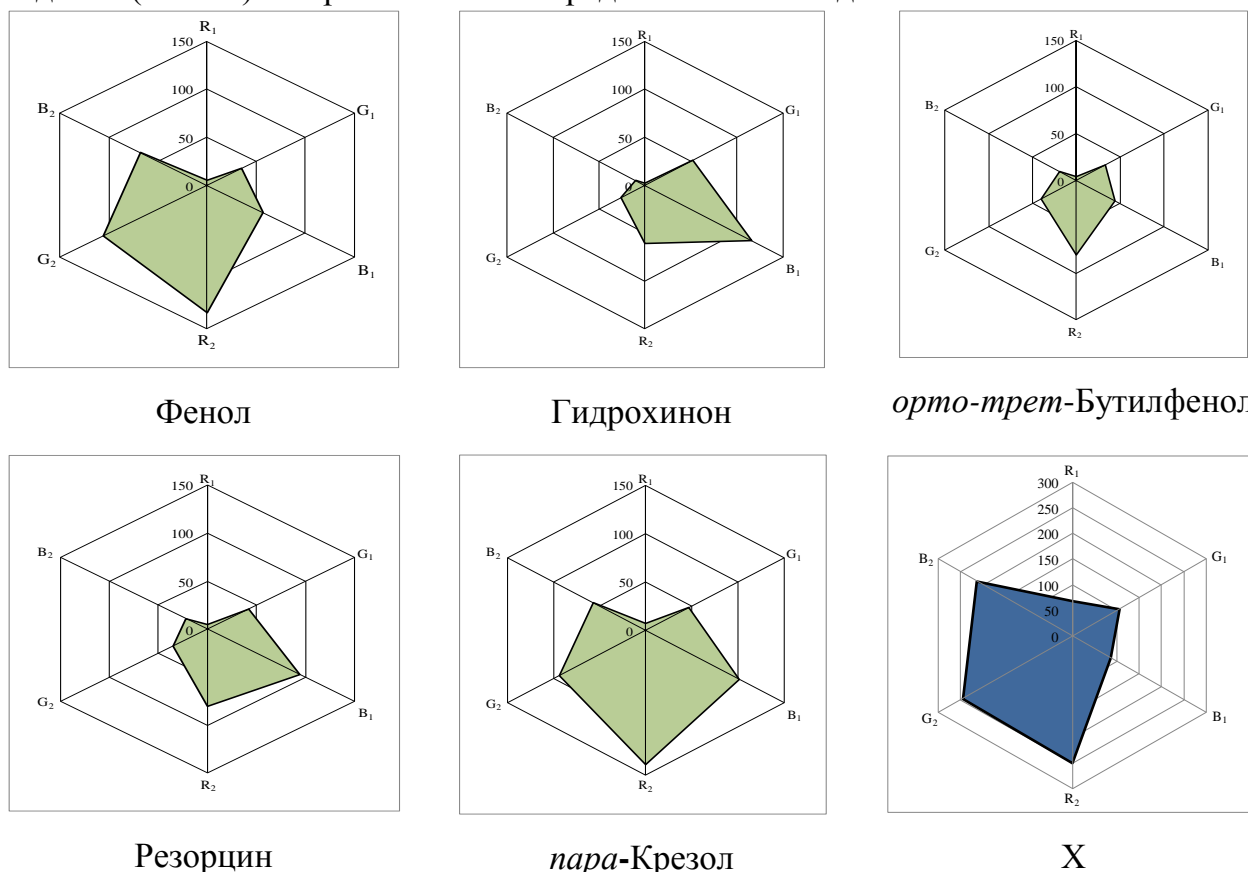


Рис. 6. ЛД различных фенольных соединений после проявления в тонком слое, $C=0,1$ мг/л, X – фенольный индекс образца потолочной полимерной плитки

Таблица 7. Результаты исследования отделочных строительных материалов с использованием тандема ТСХ-ЦЦМ, стандартная ЛД для раствора фенола ($\varepsilon=0$), $n=5$, $P=0,95$

Отделочные строительные материалы	ε	Фенольный индекс, $C \cdot 10^3$ (мг/л)
Бумажные обои с нанесением акриловых полимеров «акриловые»	0,108	$0,74 \pm 0,02$
Виниловые обои на бумажной основе «супермойка»	0,127	$0,45 \pm 0,01$
Виниловые обои на флизелиновой основе	0,115	$0,28 \pm 0,01$
Линолеум коричневый с паркетным рисунком	0,132	$0,87 \pm 0,02$
Отделочные полимерные панели белые	0,115	$0,16 \pm 0,01$
Потолочная полимерная плитка белая с коричневыми фрагментами	0,165	$1,00 \pm 0,01$

Методика ТСХ-ЦЦМ определения БФ испытана при контроле качества эпоксидной смолы марки ЭД-20, она проверена на правильность методом ВЭЖХ-МС. При подборе условий проведения хромофорной реакции фенолов со смесью хлорид железа (III) – феррицианид калия было обнаружено, что параметры цветности полученных растворов зависит от pH. Этот эффект использовали для проверки возможности оптимизировать методику ЦЦМ путем проведения не параллельных двух, а одной цвет-

ной реакции, но проведенной при разных рН. Решение поставленной задачи реализовали в ЦЦМ способе определения гидрохинона и его изомеров в водных растворах, используя реакцию смесью хлорид железа (III) – феррицианид калия при рН 5 и рН 3.

Таблица 8. Результаты определения фенольных экотоксикантов гибридным методом ТСХ-ЦЦМ ($n=5$, $P=0,95$)

Вещество	Введено, мг/л	Найдено			
		$C(S)$, мг/л	Относительная ошибка W , %	$C(P)$, мг/л	Относительная ошибка W , %
Бисфенол А	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

Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре. БФ применяют в пластмассовой промышленности не только при получении эпоксидных смол, а также при получении жесткого поликарбонатного пластика, используемого для изготовления тары для пищевых продуктов – детских бутылочек, бутылок для воды и напитков, контейнеров для упаковки продуктов и др. В этих изделиях возможно наличие свободного БФ. Для экстракции из пластиковых материалов выбрали систему ацетонитрил – этилацетат (85:15), она лучше растворяет аналит, чем чистый ацетонитрил, степень извлечения БФ при добавлении 15% этилацетата в ацетонитрил возрастает до 98,5%. В качестве объектов исследования выбрали 6 образцов пластиковой тары, широко применяемой во Вьетнаме. Образец материала измельчали до размера 5×5 мм, навеску (~ 0,5 г) помещали в колбу с 10 см³ смеси ацетонитрил – этилацетат (85:15), встряхивали 15 мин на вибросмесителе. После этого анализировали методом обращенно-фазовой ВЭЖХ-МС. В табл. 9 приведены результаты определения свободного БФ в пластиковой таре, в 2 образцах содержание БФ выше допустимой нормы, а значит, этот материал не может быть использован в пищевой таре.

Таблица 9. Результат анализа пластиковой тары методом ВЭЖХ-МС на наличие в ней свободного бисфенола А

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

*Следы: ниже $C=0,05$ мг/кг

Экстракционно-хроматографические и цветометрические способы определения фенольных соединений апробированы и сопоставлены между собой также на примере определения содержания *para*-ацетаминофенола в суспензиях.

Выводы

1. По результатам многопараметрического рейтинга с применением обобщенных критериев установлено, что для экстракционно-хроматографических методик определения алкилфенолов методом ТСХ по набору таких показателей как поверхностное натяжение, температуры кипения, вспышки и самовоспламенения, давление насыщенного пара над растворителем, гидрофобность, ПДК и стоимость наиболее целесообразно применять в качестве модификатора смешанного экстрагента и элюента хлороформ, изопропанол, 1-бутанол и этилацетат.

2. Найдены перспективные смешанные экстрагенты алкилфенолов для низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции. Это бинарная смесь ацетонитрил – этилацетат (85:15) и тройная смесь ацетонитрил – ИПС – этилацетат (80:5:15). Они образуют двухфазную гетерогенную систему жидкость-жидкость при выдерживании пробы при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 10-30 мин. Эти смеси эффективнее в 1,5-4 раза извлекают алкилфенолы из водного раствора, чем ацетонитрил. Найдена также смесь ИПС – 1-бутанол (50:50), способная расслаиваться при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, хорошо растворяющая алкилфенолы.

3. Установлено, что величина межфазного натяжения на границе раздела жидких фаз, образованных смесями ацетонитрил – этилацетат – изопропанол (85:15:0 и 80:15:5 об.%) с водой при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ находится в пределах 11-32 мН/м и зависит от природы и концентрации фенолов. С ростом концентрации фенолов γ нелинейно уменьшается. Более гидрофобные фенолы проявляют большую поверхностную активность и сильнее понижают межфазное натяжение. Эта же тенденция наблюдается для коэффициентов распределения в экстракционных системах с применением рассматриваемых смесей в качестве экстрагентов при низких температурах.

4. Разработан комплекс усовершенствованных методик качественного и количественного анализа водных растворов, смывов, неводных экстрактов из строительных материалов на содержание в них свободных алкилфенолов, двухатомных фенолов, бисфенола А, триклозана и нонилфенола экстракционно-хроматографическим способом с применением ТСХ в сочетании с цифровой цветометрией. Достигнутые метрологические характеристики методик практически не уступают известным цветометрическим и тонкослойнохроматографическим методикам: предел обнаружения фенола – $6 \cdot 10^{-4}$ мг/л (0,6 ПДК), крезолов – $9 \cdot 10^{-4}$ мг/л (0,2 ПДК), бисфенола А – $2 \cdot 10^{-3}$ мг/л (0,2 ПДК), нонилфенола – $3 \cdot 10^{-3}$ мг/л (0,6 ПДК), триклозана – $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Относительная погрешность для диапазона $5 \cdot 10^{-4}$ – 1,5 мг/л не превышает 10 %, при этом время пробоподготовки сокращено на 10-15 мин, уменьшен расход и токсичность реагентов, повышена информативность способа за счет применения двух цветных реакций при проявлении хроматографических пятен и получения количественной оценки индивидуальных профилей лепестковых диаграмм с помощью коэффициентов близости векторных массивов.

5. Усовершенствованные способы анализа методами ТСХ и цифровой цветометрии испытаны на реальных объектах. Анализ водных смывов, ацетонитрильных, ацетонитрил-этилацетатных экстрактов образцов отделочных материалов показал наличие в них свободных фенолов и подтвердил необходимость осуществления аналитического контроля мигрирующих из полимерсодержащих материалов и изделий строительного и бытового назначения фенольных экотоксикантов.

6. Экстракционно-хроматографический способ определения свободного бисфенола А с применением жидкостного хромато-масс-спектрометрического метода использован в анализе образцов пластиковой тары для пищевых продуктов. Он позволил выявить в них наличие свободного бисфенола А на уровне до 10,2 мг/кг, что на порядок

превышает ПДК для бисфенола А. Предел обнаружения бисфенола А этим способом 0,05 мг/кг (0,1 ПДК). Он может быть использован при проверке правильности методики ТСХ.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Тестирование бинарных растворителей для жидкостной хроматографии с помощью обобщенных целевых функций / Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Чан Хай Данг и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, №4. – С. 468-475.
2. Усовершенствование экстракционно-инструментальных методик определения парацетамола с применением ВЭЖХ, ТСХ, фотоколориметрии и цифровой цветометрии / Рудакова Л.В., Россихина Е.Ю., Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, №4. – С. 482-491.
3. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг. Тонкослойная хроматография и цветометрия в контроле фенольного индекса отделочных строительных материалов // Строительные материалы. – 2014. – №6. – С. 66-70.
4. Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудаков О.Б. Сравнительная характеристика методов контроля свободных фенолов в строительных полимерах // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Строительство и архитектура. – 2015. – Вып. №1 (37). – С. 124-131.
5. Tran Hai Dang, Khorokhordina E.A, Rudakov O.B. Realization of the digital technologies in determination of phenols in water solutions by a method of a thin-layer chromatography // Tạp chí khoa học & công nghệ đại học Thái Nguyên (Journal of Science and Technology). – 2014. – Vol. 116(2) – P.167-170.
6. Khorokhordina E.A., Rudakov O.B., Tran Hai Dang Miglioramento delle tecniche di estrazione strumentale determinazione dei fenoli in fase acquosa e organic // Italian Science Review. – 2014. – Т.3(12). – P. 263-266.
7. Trần Hải Đăng, Khorokhordina E.A., Rudakov O.B. Xác định phenol trong dung dịch bằng phương pháp chiết-sắc kí // Tạp chí khoa học & công nghệ đại học Thái Nguyên (Journal of Science and Technology). – 2014. – Vol. 128 (14). – P. 65-69.
8. Цифровой цветометрический контроль качества строительных материалов / Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Грошев Е.Н., Чан Хай Данг, Селиванова Е.Б. // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2013. – Вып. № 2 (7). – С. 104-120.
9. Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг Холодная экстракция как способ пробоподготовки фенолов для анализа гибридным методом ТСХ – цветометрия // Мат. Междунар. научно-практич. конф. Общества Науки и Творчества «Интеграция мировых научных процессов как основа общественного прогресса». – г. Казань, марта 2014. – С. 275-278.
10. Тандем тонкослойной хроматографии и цветометрии в контроле экотоксикантов в строительных материалах / Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Рудакова Л.В. // IX Всеросс. конф. по анализу объектов окруж. среды «Экоаналитика – 2014». – г. Светлогорск, 23 - 28 июня 2014. – С. 203.
11. Rudakov O.B., Khorokhordina E.A., Tran Hai Dang Application of digital colorimetry in control of phenols in building materials // Международ. научн. конф. "Восточное партнерство – 2013». – Pzemysl, 11-15 сентября 2013. – С. 2-6.
12. Усовершенствование способа концентрирования фенолов холодной жидкостной экстракцией для анализа методом ТСХ и цифровой цветометрии / Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Бедарев А.А. // Научный Вестник ВГАСУ. Серия:

Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2014. – №8. – С. 106-113.

13. 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. – 2014. – №8. – С.93-105.

14. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг Низкотемпературная жидкостная смешанными гидрофильными растворителями как способ пробоподготовки в определении фенолов методами жидкостной хроматографии // Мат. IV Всеросс. симп. «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – г. Краснодар, 24 сент.-04 октября 2014. – С.108.

15. Чан Хай Данг, Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Определение фенольного индекса методом ТСХ в строительных материалах // XIV Всеросс. конф. «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2014». – г. Воронеж, 9-14 октября 2014. – С.336-338.

16. Определение бисфенола А в эпоксидной смоле методом тонкослойной хроматографии / Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б., Чан Хай Данг, Хорохордин А.М. // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2014. – №9. – С. 94-99.

17. Применение тандема ТСХ и цветометрии в менеджменте качества продукции / Хорохордина Е.А., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Чан Хай Данг // Всеросс. конф. «Теория и практика хроматографии» с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза. – г. Самара, 24-30 мая 2015. – С. 116.

18. Чан Хай Данг, Хорохордина Е.А., Рудаков О.Б. Хромато-масс-спектрометрическое определение бисфенола А в пластиковой таре // Научный Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. – 2015. – №11. – С. 95-100.

19. Рудаков О.Б., Грошев Е.Н., Чан Хай Данг Экстрационно-хроматографический анализ полимерных материалов на наличие свободных фенолов // Мат. VII Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2015. – г. Воронеж, 10-13 октября 2015. – С.544-545.

20. Определение свободного бисфенола А в эпоксидной смоле с применением тандема ТСХ и цифровая цветометрия / Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг, Хорохордин А.М., Рудаков О.Б. // Мат. VII Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2015. – г. Воронеж, 10 - 13 октября 2015. – С.578-579.

21. Рудаков О.Б., Хорохордина Е.А., Чан Хай Данг Реализация цифровых технологий в определении бисфенола А, триклозана и нонилфенола в материалах методом тонкослойной хроматографии // Сб. статей VII междунар. науч.-практ. конф.: «Прорывные научные исследования как двигатель науки». – г. Самара, 15 декабря 2015. – С.40-44.

Работы 1, 2 опубликованы в периодических изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ