



УДК 543.4: 543.544

ФРОНТАЛЬНЫЙ ВАРИАНТ ХЕМОСОРБЦИОННОЙ ПЛАНАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ТЕСТ-МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

В. Г. Амелин, И. С. Колодкин

Владимирский государственный университет
E-mail: amelinv@mail.ru



Предложены химические тест-методы определения ароматических аминов и фенолов, основанные на хемосорбционной планарной хроматографии. Неподвижная фаза – химически иммобилизованные 1-нафтиламин и *o*-толидин на носителе – целлюлозной бумаге. Подвижной фазой служит анализируемый раствор. При определении ароматических аминов химически иммобилизованный 1-нафтиламин выступает в качестве азосоставляющей (диазосоставляющие – аналиты после их диазотирования нитритами). При определении фенолов с иммобилизованным *o*-толидином использована окислительная конденсация при $\text{pH} = 10$ в присутствии гексацианоферрата(III) калия с образованием окрашенных индофенолов. Аналитическим сигналом является длина окрашенной зоны тест-полос, заклеенных в прозрачную полимерную пленку и опущенных одним концом в анализируемый раствор или интенсивность окраски реакционной зоны бумаги, через которую пропускают с использованием тест-устройства анализируемый раствор. Диапазон определяемых содержаний по ароматическим аминам 0.05–200 мг/л (тест-полосы), 0.005–10 мг/л (тест-устройство), по фенолам 0,1–200 мг/л (тест-полосы) и 0.01–10 (тест-устройство). Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0.30 при использовании тест-устройства и 0.12 при использовании тест-полос. Продолжительность анализа не превышает 30 мин.

Ключевые слова: тест-методы анализа, хемосорбционная планарная хроматография на бумаге, определение фенолов и ароматических аминов.

Frontal Chemosorption Planar Chromatography in the Test-Methods of Phenols and Aromatic Amines Determination

V. G. Amelin, I. S. Kolodkin

They are offered chemical test-methods of aromatic amines and phenols determination founded on chemisorptions planar chromatography. Immobile phases are chemical immobilized on cellulose paper 1-naphthyl amine and *o*-tolidine. An analyzed solution serves as a mobile phase. The chemical immobilized 1-naphthyl amine is the azo component after diazotization by nitrite at the determination of aromatic amines. The immobilized *o*-tolidine is used at the determination of the phenols by oxidizing condensation at $\text{pH} 10$ in presence of a potassium hexacyanoferrate (III) with colored indophenols formation. A length of test-strips colored zone is an analytical signal. Test-strips stuck in a polymeric film. A range of determined concentrations are 0.05–200 mg/l (test-strips) and 0.005–10 mg/l (test-device) for aromatic amines and 0.1–200 mg/l (test-strips) and 0.01–10 (test-device) for phenols. A relative standard deviation of results does not exceed 0.3 using test-device and 0.12 for test-strips. Duration of the analysis does not exceed 30 minutes.

Key words: test-methods, chemosorption planar chromatography on paper, determination of phenols and aromatic amines.

В отличие от бумажной или тонкослойной хроматографии, где проба наносится на носитель и последний одним концом опускается в подвижную фазу (обычно смеси органических растворителей), в тест-методах используют носители, содержащие реагенты, и в качестве подвижной фазы используется анализируемая жидкость (фронтальный вариант хроматографии). Место контакта жидкости и реактивной бумаги ограничивают прозрачной полимерной пленкой или пропускают анализируемую жидкость через ограниченную площадь реактивной бумаги. В первом случае концентрацию определяют по длине окрашенной или обесцвеченной зоны тест-полосы, во втором по интенсивности окраски реакционной зоны (рис. 1. [1]). Одной из важнейших проблем таких тест-систем является создание несмываемых с матрицы анализируемым раствором реагентов.

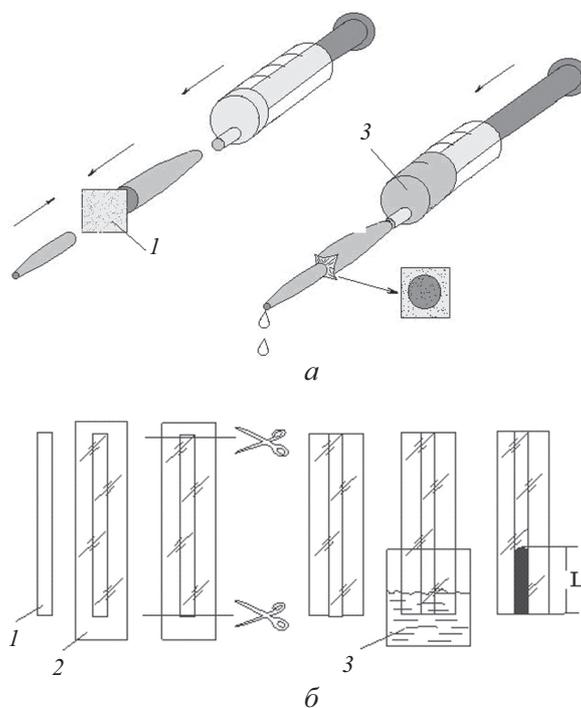


Рис. 1. Тест-устройство для анализа (а). Способ изготовления и применения тест-полос (б): 1 – индикаторная бумага; 2 – полимерная пленка; 3 – анализируемый раствор



Реактивные бумаги со слабо зафиксированным реагентом не могут быть использованы в химических тест-методах анализа, использующих принципы хроматографии на бумаге [2]. При движении анализируемого раствора по тест-полосе, заклеенной в полимерную пленку, реагент частично вымывается и не образует четкой зоны окрашивания с определяемым компонентом, а при использовании приема пропускания анализируемого раствора реагент вымывается, не успевая образовать окрашенное соединение на бумаге.

Основными источниками загрязнения окружающей среды фенолом и ароматическими аминами является производство и применение фенолформальдегидных смол, широко используемых при изготовлении различных связующих и композиционных материалов, разложение топлива и горючих сланцев, анилинокрасочные, химико-фармацевтические предприятия. Несмотря на принятие природоохранных мер (утилизация промышленных отходов с использованием различных технологий), нельзя исключить попадание фенола и ароматических аминов в атмосферу и сточные воды.

Известные в настоящее время тест-системы для определения фенолов и ароматических аминов основаны в большинстве случаев на легко вымываемых с бумаги реактивов - 4-аминоантипирина, *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиаминна [3].

Цель данной работы – создание индикаторных бумаг с химически иммобилизованными

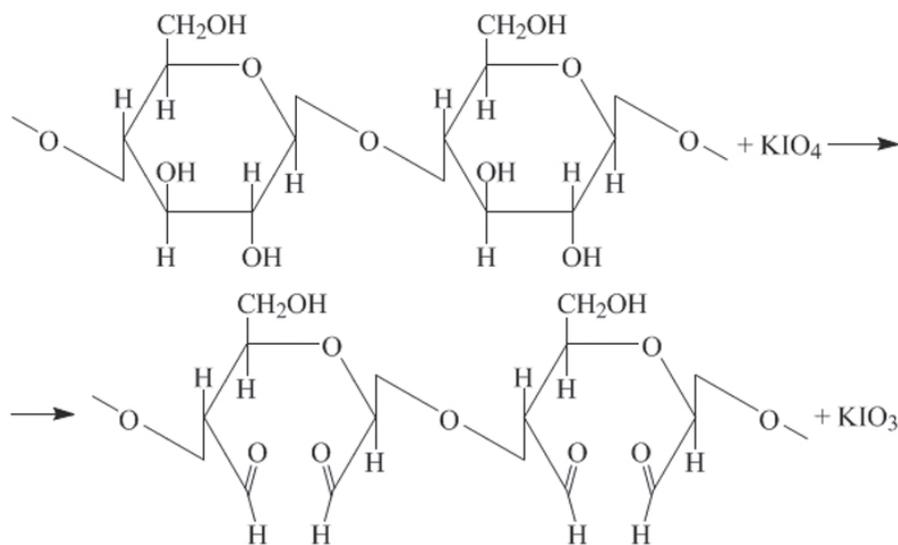
реактивами и разработка тест-методик определения фенолов, ароматических аминов с использованием хемосорбционной планарной хроматографии.

Экспериментальная часть

Исходные водные растворы анилина (1 мг/мл) готовили из хлорида анилина (х.ч.), растворы анестезина, новокаина, стрептоцида, сульфадимезина, 1-нафтиламина, 1-нафтола, фенола, бензидина (1 мг/мл) готовили растворением твердых препаратов в этаноле, растворы меньших концентраций – разбавлением водой. Использовали периодат калия, борогидрид натрия фирмы Серва (США).

Для приготовления индикаторных бумаг использовали обеззоленную фильтровальную бумагу плотностью 75 г/м² с впитывающей способностью 70 мм/10 мин. Индикаторную бумагу размером 4 × 80 мм заклеивали в термоклеевую пленку при температуре 100–150 °С. Использовали пленку ПНЛ-5 по ТУ 6-49-57-61-783-334-90 (Владимирский химический завод). Длину окрашенной зоны полосы измеряли с помощью миллиметровой линейки по ГОСТ 17435-72.

Иммобилизация 1-нафтиламина и *o*-толидина на бумаге. Синтез азореагентов на бумаге проводили в несколько стадий. На первой стадии получали диальдегидцеллюлозу избирательным окислением периодатом калия α -гликолевой группировки в элементарном звене макромолекулы целлюлозы:



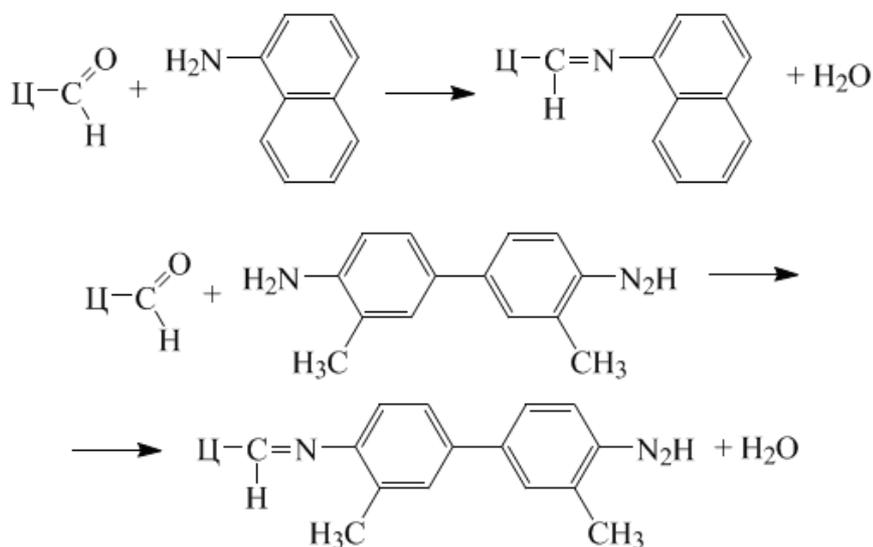
Листы фильтровальной бумаги выдерживали в 500 мл растворе, содержащем 1 г KIO_4 и 5 мл концентрированной уксусной кислоты,

при перемешивании в течение 2 ч. Полученную диальдегидцеллюлозную бумагу промывали дистиллированной водой и высушивали.



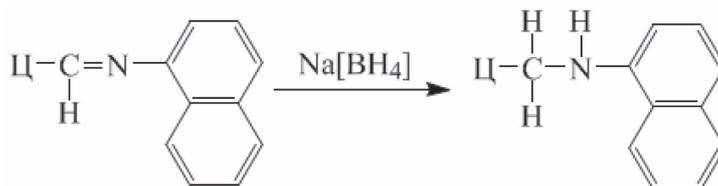
Химическую иммобилизацию 1-нафтиламина (НА) и *o*-толидина (ОТД) проводили выдерживанием полученной бумаги

при перемешивании в 0,1 %-ном водно-этанольном растворе НА или ОТД в течение 3 ч:



Полученную индикаторную бумагу отмывали от избытка НА и ОТД разбавленным (1:10) этанолом и водой. Образующиеся азометиновые группы восстанавливали борогидридом натрия, выдерживая индикаторную

бумагу в 500 мл раствора, содержащего 1 г $\text{Na}[\text{BH}_4]$ в течение 30 мин при перемешивании:



После промывки водой бумагу высушивали. Она имела белый (НА) и желтый (ОТД) цвет, не изменяла свойств при хранении.

Спектры поглощения индикаторных матриц измеряли на спектрофотометре КФК-3 относительно матрицы, не содержащей иммобилизованного реагента. Количество альдегидных групп определяли иодометрическим титрованием [4].

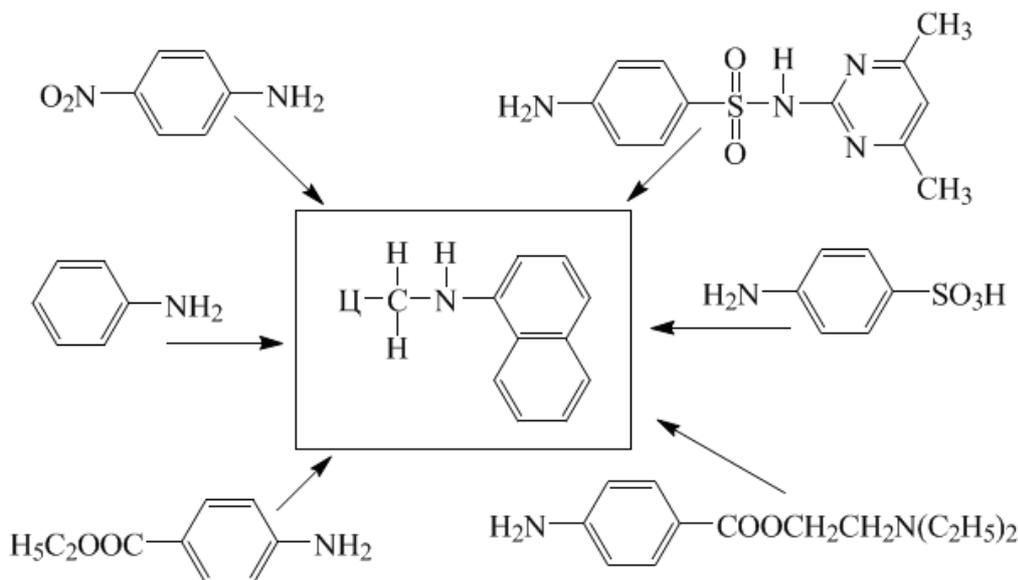
Определение ароматических аминов.

Отбирали 20 мл анализируемого раствора, добавляли 1 каплю 2М HCl , вносили 1 квадратик бумаги размером 1×1 см, пропитанный 1 %-ным раствором нитрита натрия. После перемешивания раствора в течение 1–2 мин его пропускали через индикаторную бумагу с иммобилизованным на ней 1-нафтиламином, помещенную в тест-устройство. При использовании тест-полос их опускали в приготовленный раствор и после поднятия жидкости до конца полосы измеряли длину окрашенной зоны. В первом случае концентрацию определяли по интенсивности окраски реакционной зоны, во втором – по градуировочному графику.

Определение анилина и фенолов. Отбирали 20 мл анализируемого раствора, добавляли 8 капель 1М NaOH , вносили 5 квадратиков бумаги размером 1×1 см, пропитанных 5 %-ным раствором гексацианоферрата(III) калия. Далее поступали аналогично определению аминов, но использовали бумагу с иммобилизованным *o*-толидином.

Результаты и их обсуждение

Использование реактивной бумаги. В качестве неподвижной фазы в хемосорбционной хроматографии использовали 1-нафтиламин и *o*-толидин, закрепленные химически на целлюлозе и способные образовывать с компонентами подвижной фазы новые соединения. При определении ароматических аминов химически иммобилизованный 1-нафтиламин выступает в качестве азосоставляющей (диазосоставляющие (аналиты) – сульфаниловая кислота, 4-нитроанилин, анестезин, новокаин сульфадимезин, анилин после их диазотирования с помощью нитритов):



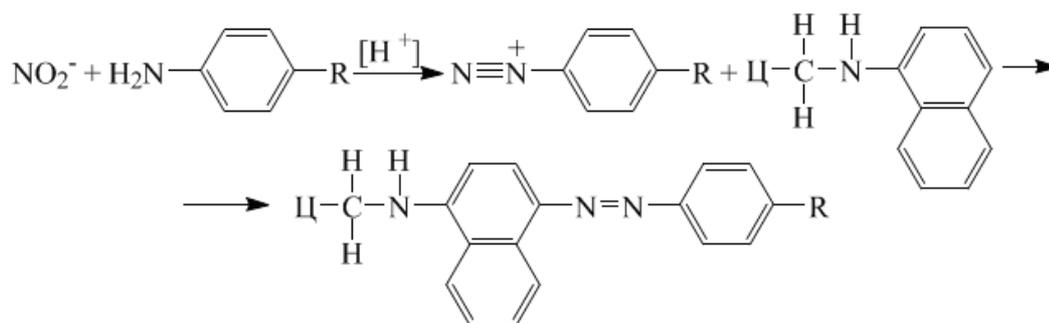
При определении фенолов и анилина с иммобилизованным *o*-толидином возможна окислительная конденсация при pH = 10 в присутствии гексацианоферрата(III) калия с образованием окрашенных индофенолов и индоиминов.

Влияние количества альдегидных групп. Длину получаемой окрашенной зоны тест-полосы можно варьировать количеством закрепленного на целлюлозе НА, которое, в свою очередь, зависит от времени выдерживания диальдегидцеллюлозной бумаги в 0,1 %-ном водно-этанольном растворе НА и от количества альдегидных групп в бумаге. Установлено, что четко ограниченную окрашенную зону тест-полосы можно наблюдать при использовании бумаги, выдержанной в НА в течение 1 ч и содержащей 0,35% альдегидных групп. Чтобы получить аналогичные эффекты для бумаги, содержащей 0,25% альдегидных групп, продолжительность выдерживания в НА следует увеличить до 3–5 ч. Для дальнейших исследований использовали бумагу с содержанием альдегидных групп 0,35%

при времени выдерживания в водно-этанольном растворе НА – 1–2 ч.

Восстановление азометиновой группы. Существенное влияние на характер образующейся окрашенной зоны тест-полосы оказывает использование бумаги с восстановленной или не восстановленной азометиновой группой. Вероятно, в кислой среде связь -HC=N- гидролизует, нафтиламин частично остается иммобилизованным на бумаге в результате адсорбции, что приводит к вымыванию образующегося азокрасителя и получению нечетких зон на тест-полосе. Напротив, на бумаге с восстановленными азометиновыми группами и соответственно негидролизующимися на тест-полосах образуется более яркая и четко ограниченная зона окрашивания.

Определение ароматических аминов. Определяемые ароматические амины диазотировали и сочетали с 1-нафтиламином, иммобилизованным химическим способом на бумаге. Образование азокрасителя на бумаге происходит следующим образом:



Образующиеся азосоединения имеют сиреневый и розовый цвета с максимумами поглощения при 560 нм. Увеличение числа сопряженных

связей в молекуле диазосоставляющей приводит к углублению окраски, например для бензидина и *o*-толидина (рис. 2, 3).

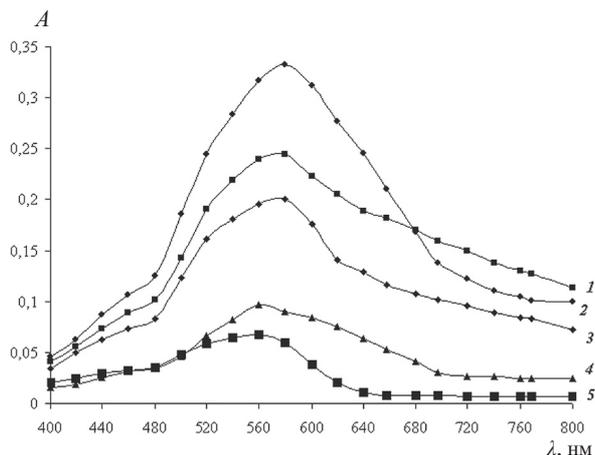


Рис. 2. Спектры поглощения азокрасителя, полученного на бумаге взаимодействием 1-нафтиламина и первичного ароматического амина: 1 – анестезин, новокаин; 2 – сульфадимезин; 3 – сульфаниловая кислота; 4 – анилин; 5 – 1-нафтиламин

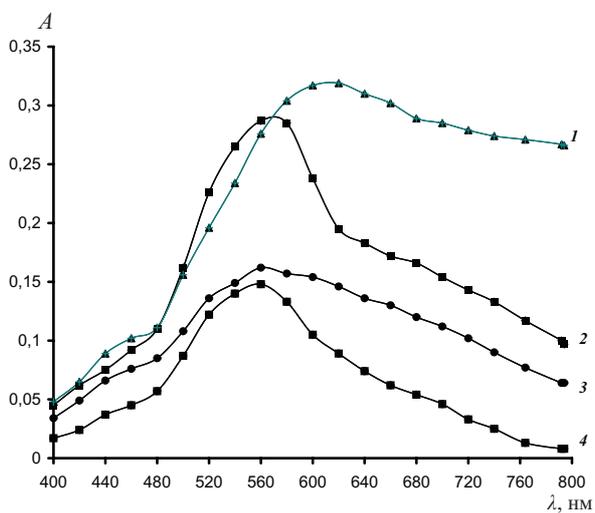


Рис. 3. Спектры поглощения азокрасителя, полученного на бумаге взаимодействием 1-нафтиламина и первичного ароматического амина: 1 – бензидин; 2 – 4-нитроанилин; 3 – *o*-толидин; 4 – стрептоцид

Диапазоны определяемых содержаний для ароматических аминов приведены в табл. 1. С использованием тест-устройства возможно определение ароматических аминов на уровне ПДК (0.1 мг/л для аналина). Тест-полосы могут быть применены для анализа сточных вод.

В качестве примера на рис. 4 представлены градуировочные графики при определении бензидина и 4-нитроанилина. Они имеют нелинейную зависимость и описываются степенной функцией.

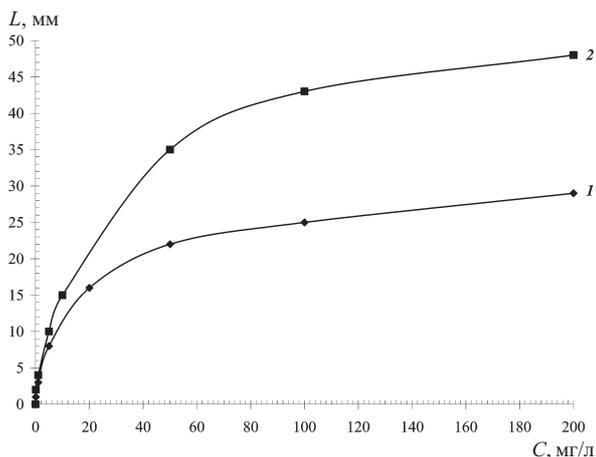


Рис. 4. Градуировочные графики для определения бензидина (1) и 4-нитроанилина (2) с использованием индикаторных тест-полос

Определение анилина и фенолов. Для определения анилина и фенолов методом окислительной конденсации была предложена индикаторная бумага с химически иммобилизованным ОТД. После процесса конденсации и окисления анилина и фенолов на ней образуются соединения красного, фиолетового цветов в зависимости от строения фенолов (табл. 2). Реакцию конденсации и окисления анилина и фенолов проводили в щелочной среде (pH = 10):

Таблица 1

Диапазоны определяемых содержаний и цвет зон при определении ароматических аминов (диазосоставляющих) в виде азосоединений с использованием тест-устройства и тест-полос

Диазосоставляющая	Диапазоны определяемых содержаний, мг/л		Цвет реакционной зоны
	Тест-устройство	Тест-полосы	
Новокаин	0.005–10	0.1–200	Розовый
Стрептоцид	0.05–10	0.2–200	Розовый
Сульфаниловая кислота	0.005–10	0.1–200	Розовый
Анестезин	0.005–10	0.1–200	Фиолетовый
Сульфадимезин	0.05–10	0.5–200	Малиновый
<i>o</i> -Толидин	0.1–10	0.5–200	Бирюзовый
Бензидин	0.05–10	0.1–200	Синий
4-Нитроанилин	0.005–10	0.05–200	Фиолетовый
1-Нафтиламин	0.05–10	0.4–200	Фиолетовый

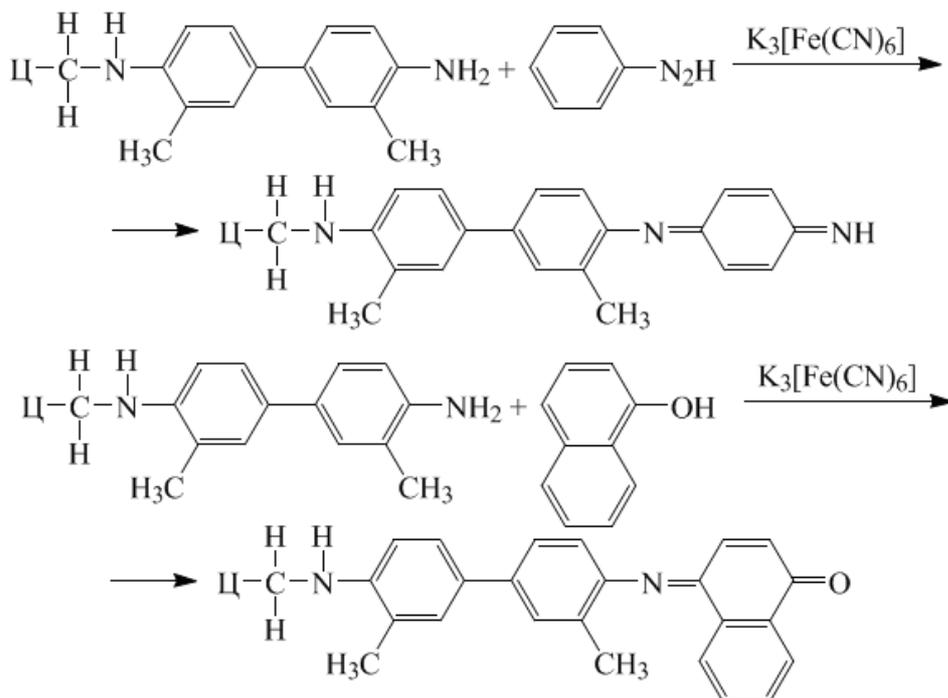


Таблица 2
 Диапазоны определяемых содержаний и цвета реакционных зон при определении анилина и фенолов

Определяемое соединение	Диапазон определяемых содержаний, мг/л		Цвет
	Тест-устройство	Тест-полосы	
Анилин	0.01-10	1-200	Розовый
Фенол	0.05-10	1-200	Фиолетовый
1-Нафтол	0.001-10	0.1-200	Тёмно-фиолетовый

Диапазоны определяемых содержаний приведены в табл. 3.

Таблица 3
 Результаты определения фенолов и ароматических аминов ($n = 3, P = 0,95$)

Способ определения	Аналит	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	s_r
Тест-устройство	Сульфаниловая кислота	0.4	0.6 ± 0.1	0.30
	Анилин	0.7	0.8 ± 0.1	0.12
	Фенол	0.4	0.4 ± 0.05	0.12
Тест-полосы	Бензидин	30	40 ± 1.0	0.03
	4-Нитроанилин	40	42 ± 5.0	0.12
	Фенол	40	45 ± 5.0	0.11
	Анилин	30	40 ± 4.0	0.10

При использовании тест-устройства и тест-полос возможно определение фенолов в воде на уровне ПДК (0,1 мг/л для 1-нафтола).

В табл. 3 приведены результаты определения ароматических аминов и фенолов в модельных растворах (матрица – водопроводная вода). Относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 0,3 при использовании тест-устройства и 0,12 при использовании тест-полос. Продолжительность анализа не превышает 30 мин.

Список литературы

1. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. М., 2002. 300 с.
2. Амелин В. Г. Классификация и принципы планарной хроматографии в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 8. С. 869–876.
3. Чернова Р. К., Козлова Л. М., Шестопалова Н. Б., Рьянова Ю. О. Тест-методы определения некоторых токсикантов в водных средах (обзор) // Изв. Саратов. ун-та. 2008. Т. 8. Сер. Химия. Биология. Экология, вып. 2. С. 15–22.
4. Амелин В. Г., Колодкин И. С. Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для быстрого определения нитратов, нитритов и ароматических аминов // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 2. С. 206–212.