

*На правах рукописи*

МЕДВЕДЕВА ОЛЬГА МИХАЙЛОВНА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ  
КАПИЛЛЯРНОГО ЗОННОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И СПЕКТРОСКОПИИ  
ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ПОСЛЕ СОРБЦИОННОГО  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

02.00.02. - аналитическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Москва - 2004

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Дмитриенко Станислава Григорьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Дедков Юрий Маркович  
кандидат химических наук, доцент  
Гурковская Елена Александровна

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической  
химии им. В.И.Вернадского РАН

Защита состоится 23 декабря 2004г в 16 час 15 мин в ауд. 344 на заседании  
диссертационного совета Д.501.001.88 по химическим наукам при Московском  
государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу:  
119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета  
МГУ им М.В.Ломоносова

Автореферат разослан 19 ноября 2004 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Торочешникова И.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время все чаще возникает необходимость высокоселективного и высокочувствительного определения фенолкарбоновых кислот (ФК) - производных бензойной и коричной кислот, в различных объектах. Заметно возросший интерес к этим веществам в первую очередь связан с их высокой антиоксидантной, антимуутагенной и антиканцерогенной активностью. Фенолкарбоновые кислоты присутствуют во многих лекарственных растениях, чае, фруктах, как в свободной форме, так и в виде простых или сложных эфиров. Вкусовые характеристики многих напитков растительного происхождения во многом определяются наличием в их составе этих соединений. По содержанию отдельных фенолкарбоновых кислот - маркеров, можно судить о подлинности алкогольной продукции, так как ее фенольный состав индивидуален и зависит как от сорта и места происхождения винограда, так и способа приготовления и хранения вин и коньяков. Кроме того, некоторые фенолкарбоновые кислоты и их эфиры находят широкое применение в пищевой промышленности в качестве сильных и одновременно нетоксичных консервантов. Очень важно определять низкие содержания фенолкарбоновых кислот в водах, так как они служат своеобразными индикаторами распада органического вещества, в частности лигнина.

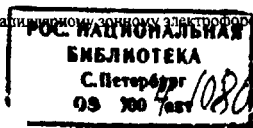
При определении соединений этого класса в ряде случаев используют высокоэффективную жидкостную хроматографию и капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ) \*. Для повышения чувствительности определения и удаления мешающих компонентов матрицы в немногочисленных работах применяют жидкостную или твердофазную экстракцию. В последнем случае возникает проблема, заключающаяся в низкой эффективности экстракционного и сорбционного концентрирования этих полярных соединений.

В качестве возможного пути решения проблемы в настоящей работе предложено использовать пенополиуретаны (ППУ) и сверхщитый полистирол (ССПС). Ранее эти сорбенты успешно зарекомендовали себя для сорбционного концентрирования фенолов и других полярных соединений. Сведения о сорбции фенолкарбоновых кислот на ППУ и ССПС в литературе отсутствуют.

Не менее важен поиск новых подходов к определению фенолкарбоновых кислот после их сорбционного выделения. Весьма перспективно в этом плане сочетание группового сорбционного концентрирования с последующим определением индивидуальных соединений в элюате методом КЗЭ. В нашей стране появление работ такого типа в существенной степени инициируется созданием отечественных систем капиллярного электрофореза. Актуальной остается разработка простых, экспрессных и недорогих методов определения отдельных представителей этого класса соединений, основанная на сочетании сорбционного концентрирования с последующим определением кислот непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения (СДО).

**Цель работы** состояла в изучении сорбции фенолкарбоновых кислот и их 4-нитрофенилазопроизводных и разработке методик сорбционного

\* Научным консультантом диссертационной работы по капилярному зонному электрофорезу был доктор химических наук, профессор Шпигун Олег Алексеевич



концентрирования этих соединений для последующего определения в элюате методом КЗЭ или непосредственно в фазе сорбента с применением СДО и цветометрических сканер-технологий. Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- изучение особенностей сорбции фенолкарбоновых кислот на ППУ, ГШУ, модифицированном триоктиламином (ТОА), и сверхсшитом полистироле в зависимости от условий извлечения и природы сорбируемых соединений, установление взаимосвязи между коэффициентами распределения и гидрофобностью сорбатов;
- оптимизацию условий разделения и определения фенолкарбоновых кислот методом капиллярного зонного электрофореза;
- изучение возможности сочетания группового концентрирования фенолкарбоновых кислот на сверхсшитом полистироле с последующим определением индивидуальных соединений в элюате методом капиллярного зонного электрофореза;
- изучение условий образования 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот и их сорбции на пенополиуретанах, сравнительное изучение спектрофотометрических характеристик этих соединений в водных растворах и фазе пенополиуретана;
- изучение возможности сочетания сорбционного концентрирования 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот с их последующим определением методом спектроскопии диффузного отражения или цветометрических сканер-технологий.

**Научная новизна.** Предложено использовать пенополиуретаны и сверхсшитый полистирол для сорбционного концентрирования фенолкарбоновых кислот. Систематическое исследование сорбции ФК на этих сорбентах позволило выявить влияние гидрофобности на межфазное распределение этих соединений. Предложены эмпирические уравнения, связывающие коэффициенты распределения ФК с их гидрофобностью (параметром Ханша). Выявлены основные факторы, определяющие закономерности электрофоретического разделения смесей фенолкарбоновых кислот и парабеов - эфиров 4-гидроксibenзойной кислоты. Реализовано сочетание сорбционного концентрирования ФК на ССПС с их определением в элюате методом КЗЭ. На основании изучения процессов образования 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот, сорбции их на ППУ и спектральных характеристик сорбатов предложено использовать СДО для индивидуального определения ФК в фазе сорбента. Выявлена и обоснована возможность использования офисного сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений в качестве нового способа числовой оценки интенсивности окраски веществ, сорбированных на ППУ.

**Практическая значимость работы.** Разработана методика группового динамического концентрирования фенолкарбоновых кислот на микроколонке, заполненной ССПС, с последующим определением индивидуальных кислот в элюате методом КЗЭ.

С применением СДО разработаны сорбционно-фотометрические методики определения салициловой, 4-гидроксibenзойной, галловой, ванилиновой и

кофейной кислот. Методики апробированы при анализе модельных водных растворов, алкогольной продукции, речной воды и подкормки для растений. Разработаны тест-методики определения 4-гидроксibenзойной и галловой кислот с применением минифотометра «Унифот-Спектр 470».

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Предложение использовать пенополиуретаны и сверхсшитый полистирол для сорбционного концентрирования фенолкарбоновых кислот.
2. Результаты исследования и изученные особенности сорбции фенолкарбоновых кислот на пенополиуретане, пенополиуретане, модифицированном триоктиламином, и сверхсшитом полистироле.
3. Факторы, влияющие на электрофоретическое поведение фенолкарбоновых кислот и парабенов в варианте капиллярного зонного электрофореза.
4. Совокупность данных об условиях образования 4-нитрофенил-азопроизводных фенолкарбоновых кислот и сорбции их на пенополиуретане.
5. Обоснование возможности использования офисного сканера в качестве аналитического прибора, пригодного для измерения цветометрических характеристик окрашенных соединений, сорбированных на пенополиуретане.
6. Методики сорбционного концентрирования и определения фенолкарбоновых кислот методом капиллярного зонного электрофореза, спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий.

**Апробация работы.** Основные результаты доложены на Международной конференции студентов и аспирантов «Ломоносов-2001» (Москва, 2001), Международной научной конференции «Концентрирование в аналитической химии» (Астрахань, 2001), VIII Всероссийском симпозиуме по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (Москва, 2001), Всероссийском симпозиуме «Тест-методы химического анализа» (Москва, 2001), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», (Москва, 2002), European Conference on Analytical Chemistry "Euroanalysis-12" (Dortmund, Germany, 2002), Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Краснодар, 2002), Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2003), V Всероссийской конференции с международным участием по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» (Санкт-Петербург, 2003), Всероссийском симпозиуме «Хроматография и хроматографические приборы» (Москва, 2004).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 12 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (180 наименований). Во введении обоснована актуальность и цель работы, ее новизна и практическая значимость. В обзоре литературы систематизированы сведения о методах концентрирования и определения фенолкарбоновых кислот. Вторая глава посвящена описанию методики эксперимента. В третьей главе приведены результаты изучения сорбции ФК на

различных сорбентах. Четвертая глава посвящена оптимизации условий электрофоретического разделения и определения фенолкарбоновых кислот и парабенов. В пятой главе описаны условия образования 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот, их сорбционное извлечение на ППУ и спектральные характеристики сорбатов. Там же приведены методики определения фенолкарбоновых кислот с применением СДО и цветометрических сканер-технологий.

Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 34 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовали пенополиуретаны на основе простых (5-30), сложных (35-08) эфиров и их сополимера (ВП), выпускаемых ГПО «Радикал» (г. Киев, Украина). Кроме того, использовали ППУ 5-30, модифицированный триоктиламином (ТОА), и сверхсшитый полистирол MN-200 (удельная поверхность 800-1000 м<sup>2</sup>/г, степень сшивки 100%, размер частиц 75-125 мкм). ППУ использовали в виде таблеток (высота 5-10 мм, диаметр - 16 мм, масса ~0,025 г), которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера. Для очистки от примесей таблетки ППУ встряхивали с ацетоном, после чего высушивали до воздушно-сухого состояния. Модифицирование ППУ ТОА проводили по следующей схеме: таблетки ППУ замачивали в 5 % растворе ТОА в ацетоне, выдерживали в течение 60 мин, избыток растворителя удаляли сдавливанием между листами фильтровальной бумаги. Таблетки хранили в защищенном от света месте.


















Объектами исследования служили ФК бензойного и коричневого ряда и некоторые их эфиры (х.ч.). В табл. 1 представлены их структурные формулы и некоторые физико-химические характеристики. Значения параметров гидрофобности и констант кислотной диссоциации рассчитывали с помощью программ ACD/logP и ACD/pK<sub>a</sub> (ACD/Labs, Toronto, Canada).

Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония синтезировали по стандартной методике. Использовали бромид цетилтриметиламмония (ч.д.а.), карбонат натрия (ч.), соляную кислоту, гидроксид тетрабутиламмония (ч.), дигидрофосфат натрия (х.ч.), гидроксид натрия (ч.д.а.), тетраборат натрия (ч.д.а.), триоктиламин (ч.д.а.), ацетонитрил (о.с.ч.), ацетон (х.ч.).

Спектры поглощения и оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре «UV-2201» (Shimadzu, Япония), значения pH контролировали на иономере «Эксперт 001» (ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва).

Электрофоретическое разделение ФК проводили с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105» (НПФ АЛ «Люмэкс», г. Санкт-Петербург). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр общей (эффективной) длиной 60 (50) см и внутренним диаметром 75 мкм. Сбор и обработку данных проводили с помощью IBM PC с программным обеспечением «Мультихром» (ЗАО «Амперсэнд», г. Москва)»).

Таблица 1. Фенолкарбоновые кислоты и их эфиры, изученные в работе

Кислота	Структурная формула	ММ	lgP	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub> (pK <sub>3</sub> , pK <sub>4</sub> )
Бензойная		122,1	1,9±0,2	4,2±0,1	—
Салициловая (2-Гидроксibenзойная)		138,1	2,1±0,3	3,0±0,1	13,7±0,1
Ацетилсалициловая		180,1	1,2±0,2	3,5±0,1	—
4-Гидроксibenзойная		138,1	1,4±0,2	4,6±0,1	9,2±0,1
Метилпарабен		152,1	1,9±0,2	8,3±0,2	—
Пропилпарабен		180,1	2,9±0,2	8,2±0,2	—
Изопропилпарабен		180,1	2,7±0,2	8,4±0,2	—
Бутилпарабен		194,1	3,5±0,2	8,2±0,2	—
β-Резорциловая (2,4-Дигидроксibenзойная)		154,1	1,6±0,3	3,3±0,1	9,1±0,2, (14,4±0,1)
Протокатеховая (3,4-Дигидроксibenзойная)		154,1	1,2±0,3	4,5±0,1	9,1±0,2, (12,9±0,1)
Галловая (3,4,5-Тригидроксibenзойная)		170,1	0,9±0,3	4,3±0,1	8,9±0,2, (12,3±0,2, 14,4±0,2)
Ванилиновая (3-Метокси-4-гидроксibenзойная)		168,1	1,3±0,3	4,5±0,1	9,3±0,2
Сиреневая (3,5-Диметокси-4-гидроксibenзойная)		198,1	1,1±0,3	4,3±0,1	9,3±0,2
Коричная		148,1	2,4±0,3	3,8±0,2	—
o-Кумаровая (2-Гидроксикоричная)		164,1	2,4±0,5	3,9±0,2	10,7±0,4
Кофейная (3,4-Дигидроксикоричная)		180,1	1,4±0,4	4,0±0,4	9,9±0,1, (12,8±0,3)
Феруловая (3-Метокси-4-гидроксикоричная)		195,1	1,6±0,4	4,0±0,4	10,2±0,3

Сорбцию соединений на ППУ проводили в статическом режиме. Сорбцию соединений на ССПС проводили в статическом и динамическом (на микроколонке 20x3,5мм, заполненной 0,027 г ССПС) режимах. Равновесные концентрации исследуемых соединений определяли фотометрически. Значения степеней извлечения ( $R, \%$ ) рассчитывали по уравнению:

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

где  $C_0$  - концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией,  $C$  - концентрация в растворе после сорбции. Значения коэффициентов распределения ( $D$ ) рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m},$$

где  $V$  - объем анализируемого раствора (мл),  $m$  - масса сорбента (г).

Диффузное отражение измеряли на колориметре «Спектротон» (ОКБА НПО «Химавтоматика», г. Чирчик) и минифотометре «Унифот-Спектр 470» (ИОНХ, г. Москва, разработчик к.х.н. Ю.Л. Шишкин).

Сканирование цветовых шкал осуществляли с использованием сканера Hewlett Packard ScanJet 4400 C, совместимого с компьютером на базе процессора Intel (128.0Mb, операционная система Windows). Цветовые шкалы помещали в сканер и сканировали в цветовом режиме RGB 24 бит с разрешением 300 dpi. Цветоделение изображений шкал и определение яркостей R, G, B каналов выполняли в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0. Математическую обработку результатов осуществляли в редакторе Origin 6.0.

### **Сорбция фенолкарбоновых кислот на пенополиуретанах и сверхшитом полистироле**

Изучена сорбция ФК на ППУ, ППУ, модифицированном ТОА, и ССПС в зависимости от времени контакта фаз, pH и состава раствора, природы и концентрации извлекаемых соединений.

Сравнение сорбционного поведения ФК указывает на то, что сорбция кислот на этих сорбентах имеет много общего. Прежде всего, следует отметить, что кислоты на всех сорбентах сорбируются в молекулярной форме. Степень извлечения ФК максимальна при  $\text{pH} \leq \text{pK}_1 - 2$ , то есть там, где их собственная диссоциация полностью подавляется. Сопоставление степеней извлечения и коэффициентов распределения показывает, что на сорбцию фенолкарбоновых кислот ППУ существенное влияние оказывает их гидрофобность. Лучше всего извлекаются наиболее гидрофобные соединения - 2-гидроксикоричная, салициловая и коричная кислоты.

Более того, наблюдаются линейные корреляции между логарифмом коэффициента распределения и параметром гидрофобности ФК:

- кислоты бензойного ряда:  $\lg D = 0,912 \times \lg P + 0,771$  ( $R^2 = 0,93$ )
- кислоты коричного ряда:  $\lg D = 0,564 \times \lg P + 1,651$  ( $R^2 = 0,99$ )

Изучена сорбция ФК из 0,1 М HCl на ППУ с различным строением полимерного звена. Как видно из табл. 2, для большинства соединений сорбция зависит от полимерной основы ППУ и возрастает при переходе от ППУ на основе сложных эфиров (35-08) и ППУ на основе смеси простых и сложных



эфиров (ВП) и далее к ППУ на основе простых эфиров (5-30). Такое различие в сорбционном поведении примерно одинаковых по гидрофобности ППУ указывает на то, что наряду с гидрофобными взаимодействиями при сорбции ФК реализуются специфические - с образованием водородных связей. Известно, что простые эфирные группы более склонны к образованию водородных связей, чем сложноэфирные.

Таблица 2. Коэффициенты распределения (lgD) ФК на ППУ и ССПС  
( $C_{ФК}=1 \times 10^{-4}$  М,  $C_{НСЛ}=0,1$  М,  $t = 30$  мин,  $V=25$  мл,  $m_{ППУ}=0,05$  г,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Кислота	ППУ 5-30	ППУ ВП	ППУ 35-08	ППУ 5-30, модиф. ТОА	ППУ 5-30, модиф. ТОА (+ 5M LiCl)	ССПС*
Бензойная	2,1±0,3	2,0±0,1	1,9±0,1	2,5±0,4	3,0±0,1	3,3±0,1
Салициловая	2,6±0,1	2,5±0,1	2,4±0,2	3,3±0,2	3,7±0,2	3,8±0,2
Ацетилсалициловая	1,9±0,5	1,7±0,2	1,4±0,1	2,2±0,2	2,8±0,2	2,6±0,1
4-Гидроксibenзойная	2,1±0,3	1,9±0,2	1,7±0,2	2,8±0,3	3,2±0,2	3,5±0,1
2,4- Дигидроксibenзойная	2,2±0,3	2,0±0,1	1,5±0,1	3,2±0,1	3,5±0,3	3,1±0,1
Галловая	1,4±0,5	1,4±0,2	0,9±0,1	2,2±0,1	2,9±0,3	2,8±0,2
Ванилиновая	2,1±0,3	1,8±0,2	1,8±0,2	2,6±0,2	3,1±0,5	3,2±0,1
Сиреневая	1,9±0,1	1,9±0,1	1,7±0,2	2,1±0,2	2,8±0,2	3,3±0,2
Коричная	2,7±0,2	2,5±0,1	2,5±0,1	3,0±0,1	3,3±0,3	3,8±0,1
2-Гидроксикоричная	3,0±0,2	2,8±0,1	2,5±0,1	3,6±0,2	3,9±0,5	3,8±0,1
Кофейная	2,5±0,4	1,9±0,1	1,8±0,1	2,7±0,6	2,9±0,3	3,1±0,2
Феруловая	2,5±0,2	2,4±0,1	2,3±0,1	3,0±0,3	3,6±0,3	3,6±0,2

\*  $t = 20$  мин,  $m = 0,02$  г,  $V = 10$  мл

С целью улучшения сорбционных свойств ППУ предложено модифицировать их ТОА. ТОА выступает прежде всего в качестве пластификатора, облегчающего доступ ФК к активным центрам сорбента. При переходе от немодифицированного пенополиуретана к ППУ, модифицированному ТОА, наблюдается сокращение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия и увеличение степеней извлечения, а также расширяется интервал pH, отвечающий максимальному извлечению ФК на 1 - 2 единицы. Как и в случае немодифицированного ППУ, наблюдаются линейные корреляции между логарифмом коэффициента распределения и параметром гидрофобности ФК:

- кислоты бензойного ряда:  $\lg D = 0,570 \times \lg P + 2,053$  ( $R^2 = 0,91$ )
- кислоты коричневого ряда:  $\lg D = 0,982 \times \lg P + 1,317$  ( $R^2 = 0,97$ )

Гидрофобные взаимодействия играют важную роль и при сорбции ФК на ССПС. Наклон и расположение изотерм сорбции (рис. 1) коррелирует с приведенными параметрами гидрофобности.

Максимальным сродством к ССПС среди изученных сорбентов обладают наиболее гидрофобные 2-гидроксикоричная, коричная и салициловая кислоты.

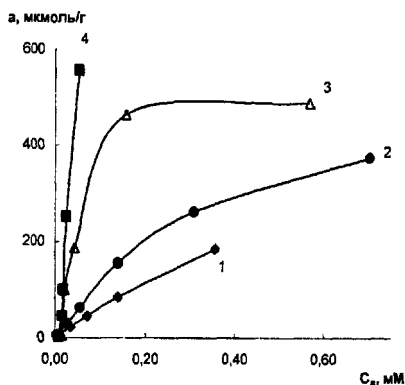


Рис.1. Изотермы сорбции галловой (1), 2,4-дигидроксibenзойной (2), 4-гидроксibenзойной (3) и салициловой (4) кислот на сверхшитом полистироле  $C_{HCl} = 0,1 \text{ M}$ ,  $V_g = 10 \text{ мл}$ ,  $m_{ССПС} = 0,02 \text{ г}$ ,  $t = 20 \text{ мин}$

Еще одним фактором, оказывающим влияние на сорбцию является введение в водную фазу солей-высаливателей. Степень извлечения ФК возрастает в присутствии 0,5 М сульфата натрия и 5 М хлорида лития, причем использование LiCl оказалось более эффективным.

Проведено сравнение эффективности ППУ, ППУ, модифицированного ТОА и ССПС по отношению к ФК (табл.2). Сопоставление  $igD$  указывает на то, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к ФК обладает ССПС. Сорбция всех изученных кислот возрастает в ряду: ППУ < ППУ, модифицированный ТОА < ССПС. Различие в сорбционных свойствах ППУ и ССПС становится значительно меньше, если сорбцию проводить в присутствии высаливателя (5 М LiCl).

Более эффективным и технологичным методом концентрирования является динамическое сорбционное концентрирование или твердофазная экстракция, которое обычно проводят на небольшой микроколонке. При этом важно так оптимизировать размеры колонки, чтобы обеспечить, с одной стороны количественное извлечение анализируемых компонентов, а с другой — десорбцию сорбентов минимальным объемом элюента. Для минимизации объема элюента оказалось целесообразным использование микроколонки 20x3,5мм, заполненной 0,027 г ССПС, скорость пропускания растворов ФК через колонку при этом составила 3 мл/мин. На примере 4-гидроксibenзойной кислоты было показано, что объем до проскока (5% уровень проскока) составляет 30 мл. Следовательно, количественное извлечение ФК, сорбирующихся на ССПС, с теми же или большими коэффициентами распределения может быть достигнуто из водных растворов объемом не превышающем 30 мл. При этом ФК сорбируются на 95-99% за исключением кофейной и галловой, степень извлечения которых составила 60 и 70 % соответственно. Сорбированные в динамических условиях ФК количественно десорбируются с микроколонки 0,5мл ацетонитрила при осуществлении десорбции в противотоке.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для группового сорбционного концентрирования ФК можно использовать ППУ, модифицированный ТОА, и ССПС. Для решения практических задач, связанных с определением ФК методом КЗЭ, более удобным сорбентом, на наш взгляд,

может оказаться ССПС, так как на этом сорбенте возможно проводить сорбцию в динамическом режиме. В рамках данной работы ССПС предложен для разработки комбинированной методики определения ФК, основанной на групповом концентрировании этих соединений с помощью ССПС в динамических условиях, десорбции и их последующем определении методом КЗЭ.

### **Разделение и определение фенолкарбоновых кислот и парабенон методом капиллярного зонного электрофореза**

#### **Оптимизация условий разделения фенолкарбоновых кислот.**

Способность определяемых ФК в нейтральных и щелочных растворах существовать в виде органических анионов позволяет использовать для их разделения классическую схему анализа с детектором у катода, принятую в КЗЭ. В этом случае разделение анионов происходит на основании различий их электрофоретической подвижности в присутствии достаточно сильного электроосмотического потока (ЭОП) (скорость ЭОП пропорциональна рН буферного раствора), в результате чего «медленные» анионы мигрируют против своей электрической природы к катоду.

Для выбора оптимальных условий разделения варьировали рН и концентрацию буферного раствора, условия ввода пробы, величину рабочего напряжения, а также концентрацию ацетонитрила в буферном растворе.

Из сравнения величин  $pK_a$  изученных соединений (табл.1) видно, что в интервале рН 6 - 7 они полностью диссоциированы по карбоксильной группе и существуют только в форме однозарядных анионов. В среде фосфатного буферного раствора изучено влияние рН на время миграции ФК. Для всех изученных соединений значения времен миграции незначительно изменяются в интервале рН 6,0 - 6,5, увеличиваются при рН < 6,0 и уменьшаются при рН > 6,5. При рН 6 исследовано влияние концентрации буферного раствора на время миграции восьми кислот. При увеличении концентрации фосфатного буферного раствора наблюдается незначительное улучшение разрешения пиков, но при этом увеличивается общее время анализа.

Ввод пробы осуществляли пневматическим способом, при котором объем пробы можно регулировать изменением времени ввода. Время пневматического ввода варьировали от 10 до 30 с при давлении 30 мБар. Зависимость площади пиков от времени ввода отклоняется от линейной при значениях > 15 с, что связано с объемной перегрузкой системы разделения.

Варьирование рабочего напряжения показало, что время анализа восьмикомпонентной смеси уменьшается с 19 до 7 мин при увеличении напряжения от +10 до +25 кВ. Ток при этом напряжении достигает 78 мкА, что вполне допустимо для системы с воздушным охлаждением капилляра.

Поскольку в качестве элюента после динамического сорбционного концентрирования использовали ацетонитрил, было изучено влияние добавок этого растворителя в фосфатный буферный раствор. При увеличении концентрации ацетонитрила в буферном растворе разрешение улучшается, но наблюдается увеличение общего времени анализа.

В выбранных оптимальных условиях (буферный раствор: 10 мМ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , рН  $6,05 \pm 0,05$ , напряжение: +25 кВ, ввод пробы: 30 мБар x 15 с) проведено разделение 10-компонентной смеси ФК. Полученная электрофореграмма представлена на рис. 2.

Проведенные исследования позволили предложить два варианта определения ФК без и с предварительным сорбционным концентрированием в микроколонке, заполненной ССПС (табл. 3). Видно, что в выбранных условиях концентрирования пределы обнаружения ФК снижаются на порядок и составляют  $n \times 10^{-2}$  мкг/мл.

Правильность и воспроизводимость определения ФК проверяли методом «введено-найдено» в модельных растворах, результаты представлены в табл. 4. Методику определения ФК без концентрирования апробировали при определении галловой кислоты в танине и дубителях (табл. 5). Методика определения ФК с предварительным концентрированием на ССПС применена для анализа образца вина, в котором были идентифицированы и определены феруловая, сиреневая, ванилиновая и протокатеховая кислоты (табл. 5).

**Оптимизация условий разделения парабенов.** Парабены - эфиры 4-гидроксibenзойной кислоты - в последние годы все чаще используют в качестве эффективных консервантов косметической продукции и лекарственных препаратов. Разделение парабенов методом КЗЭ проводили в среде боратного буферного раствора.

Исследовано влияние концентрации и рН буферного раствора, времени ввода пробы и величины рабочего напряжения на параметры разделения модельной смеси метил-, пропил-, изопропил- и бутилпарабена. Показано, что удовлетворительное разделение компонентов смеси происходит при рН 9,2. При использовании боратного буферного раствора с концентрацией 20 мМ наблюдается достаточное разрешение пиков за приемлемое время анализа. Зависимость площади пиков парабенов от времени ввода пробы сохраняется линейной в диапазоне 5-15 сек. Время анализа четырехкомпонентной смеси уменьшается с 18 до 8 мин при увеличении рабочего напряжения от +10 до +25 кВ.

В выбранных оптимальных условиях (буферный раствор: 20 мМ  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , рН  $9,18 \pm 0,05$ , напряжение: +25 кВ, ввод пробы: 30 мБар x 15 с) проведено разделение четырехкомпонентной смеси, включающей метил-, пропил-, изопропил- и бутилпарабен (время анализа - 8 мин), а также семикомпонентной смеси, содержащей наряду с парабенами такие консерванты, как бензойную, салициловую, и 4-гидроксibenзойную кислоты (время анализа-10 мин, рис.3).

Правильность и воспроизводимость определения парабенов проверяли методом «введено-найдено» в модельных растворах, результаты представлены в табл. 4.

Методика определения парабенов была применена при анализе двух образцов косметической продукции, в которой был идентифицирован и определен метилпарабен (табл. 5).

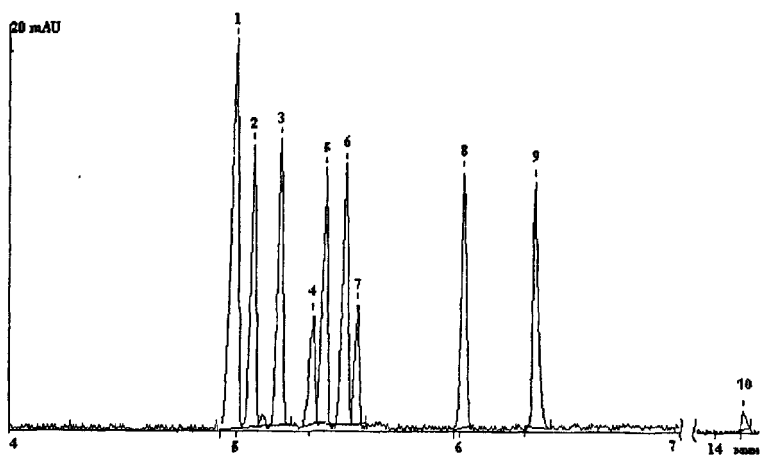


Рис. 2. Электрофореграмма смеси феруловой (1), сиреневой (2), галловой (3), 3,4-дигидроксibenзойной (4), 2,4-дигидроксibenзойной (5), коричной (6), 4-гидроксibenзойной (7), бензойной (8), салициловой (9) и кофейной (10) кислот  
Капилляр кварцевый, L=50 см, d=75 мкм, U= +25 кВ, 214 нм, 22С°, время ввода 15 с, P=30 мБар,  $C_{Na_2HPO_4}$ =10 мМ, pH буфера 6,0,  $C_{ФК}$ =20 мкг/мл.

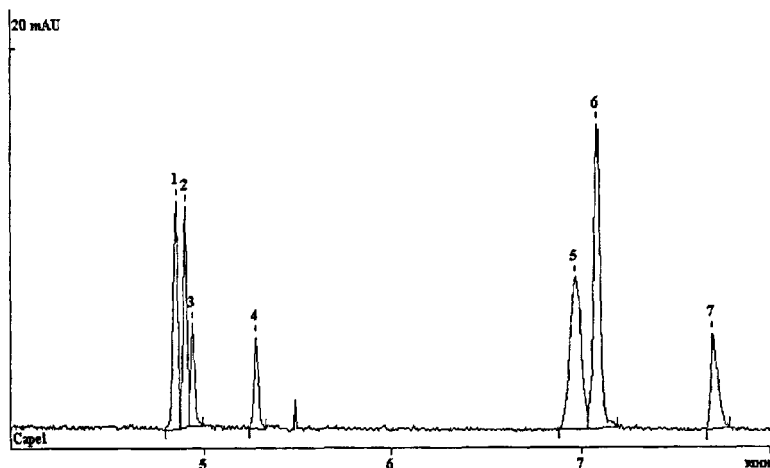


Рис. 3. Электрофореграмма смеси бутилпарабена (1), изопропилпарабена (2), пропилпарабена (3), метилпарабена (4), бензойной (5), 4-гидроксibenзойной (6) и салициловой (7) кислот  
Капилляр: кварцевый, L=50 см, d=75 мкм; U=+25 кВ, 214 нм, 22С°, время ввода 15 с, P=30 мБар,  $C_{Na_2B_4O_7}$ =20 мМ; pH буфера 9,2, C=20 мкг/мл

Таблица 3. Характеристики методик определения фенолкарбоновых кислот и параменов методом КЗЭ без (I) и с предварительным концентрированием (II) на микроколонке, заполненной ССПС

Кислота	Время миграции, мин	Уравнение градуировочного графика ( $R^2$ )		$C_{\text{мин}}$ , мкг/мл	
		I	II	I	II
Феруловая	4,98	$Y=1,928x$ (0,996)	$Y=11,915x$ (0,990)	0,2	0,03
Сиреневая	5,08	$Y=1,064x$ (0,995)	$Y=18,293x$ (0,964)	0,3	0,02
Галловая	5,19	$Y=1,166x$ (0,995)	$Y=20,988x$ (0,911)	0,3	0,02
Ванилиновая	5,19	$Y=1,391x$ (0,992)	$Y=4,348x$ (0,929)	0,3	0,07
3,4-Дигидроксибензойная	5,28	$Y=0,605x$ (0,994)	$Y=14,058x$ (0,982)	0,5	0,02
2,4-Дигидроксибензойная	5,30	$Y=1,295x$ (0,997)	$Y=9,508x$ (0,895)	0,2	0,03
Коричная	5,42	$Y=1,132x$ (0,996)	$Y=18,507x$ (0,974)	0,3	0,02
4-Гидроксибензойная	5,55	$Y=0,363x$ (0,955)	$Y=17,593x$ (0,901)	0,8	0,03
Безойная	6,05	$Y=0,963x$ (0,997)	$Y=19,984x$ (0,911)	0,3	0,02
Салициловая	6,30	$Y=1,086x$ (0,996)	$Y=32,293x$ (0,893)	0,3	0,02
Кофейная	14,20	$Y=0,304x$ (0,849)	$Y=3,014x$ (0,899)	1,0	0,10
Метилпарабен	6,68	$Y=0,310x$ (0,976)	-	1	-
Пропилпарабен	6,78	$Y=0,292x$ (0,969)	-	1	-
Изопропилпарабен	6,83	$Y=0,686x$ (0,966)	-	0,5	-
Бутилпарабен	7,39	$Y=0,566x$ (0,963)	-	0,6	-

Таблица 4. Проверка правильности определения фенолкарбоновых кислот и парабенов методом «введено - найдено» (n=3, P=0,95)

Объект	Кислота	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s <sub>r</sub>
Модельный раствор 1 (без концентрирования)	Феруловая	20	21±1	0,05
	Сиреневая	20	21±1	0,05
	Ванилиновая	20	21±1	0,05
Модельный раствор 2 (с концентрированием)	Феруловая	0,5	0,47±0,05	0,09
	Сиреневая	0,5	0,50±0,04	0,07
	Ванилиновая	0,5	0,54±0,05	0,08
Модельный раствор 3	Метилпарабен	50	51±2	0,05
	Пропилпарабен	50	52±2	0,05
	Изопропилпарабен	50	50±1	0,05
	Бутилпарабен	50	51±1	0,05

Таблица 5. Результаты определения фенолкарбоновых кислот и парабенов методом капиллярного зонного электрофореза в реальных объектах (n=3, P=0,95)

Объект анализа	Вещество	Найдено, % (*-мкг/мл)	s <sub>r</sub>
Танин	Галловая	1,45 ± 0,04	0,04
Дубитель 1	Галловая	0,075 ± 0,04	0,05
Дубитель 2	Галловая	0,0042 ± 0,0005	0,05
Дубитель 3	Галловая	0,16 ± 0,01	0,06
Дубитель 4	Галловая	0,18 ± 0,01	0,05
Вино «Домашнее»	Феруловая	0,14 ± 0,02*	0,05
	Сиреневая	7,05 ± 0,05*	0,01
	Ванилиновая	0,48 ± 0,01*	0,02
	Протокатеховая	10,15 ± 0,02*	0,01
Лосьон L'Oreal	Метилпарабен	9,8 ± 0,6*	0,07
Лосьон MIA	Метилпарабен	0,55 ± 0,04*	0,07

**Сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот на ППУ и их определение методом спектроскопии диффузного отражения и с применением сканер-технологий**

**Сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот на ППУ.**

Предварительное переведение фенолов, ароматических аминов и других органических соединений в производные с целью повышения их гидрофобности и усиления хромофорных свойств - достаточно известный прием в аналитической химии органических соединений. В ряде случаев это позволяет увеличить эффективность концентрирования, а также существенно повысить чувствительность их определения.

Образование азосоединений представляет собой одну из основных реакций, применяемых при фотометрическом определении многочисленных органических соединений с активной метиленовой группой, таких, например, как фенолы. Преведение фенолов в азопроизводные - общезвестный прием при их фотометрическом определении. Между тем, реакция азосочетания с фенолкарбоновыми кислотами практически не изучена.

В качестве диазосоставляющей в реакции азосочетания использовали тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония (НФД). Выбор реагента обусловлен его устойчивостью в твердом виде и водных растворах, высокой скоростью протекания реакции азосочетания и интенсивной окраской образующихся азосоединений в водном растворе ( $\epsilon = n \times 10^3$ ).

Установлено, что в реакцию азосочетания вступают все изученные ФК (табл. 6), с образованием окрашенных преимущественно в желтый и реже в красный цвет азопроизводных. Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводных ФК в зависимости от времени контакта фаз, концентрации НФД и pH среды. Максимальная сорбция на ППУ наблюдается в интервале концентраций НФД  $3 \times 10^{-4} \text{ M} - 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 - 0,2 M, сорбционное равновесие устанавливается в течение 30 мин. Для повышения селективности определения ФК предложено сорбировать их азопроизводные не только из щелочных, но и из кислых растворов (0,01 M HCl). Сопоставление степеней извлечения (табл. 6) показывает, что 4-нитрофенилазопроизводные ФК сорбируются из кислых сред более эффективно, чем из щелочных, что, по-видимому, связано с протонированием карбоксильных групп и переходом азосоединений ФК в молекулярную форму. Изотермы сорбции 4-нитрофенилазопроизводных ФК относятся к классу изотерм Ленгмюра. Предельная сорбция азопроизводных увеличивается в ряду кислот: галловая (27, 48) < 3,4-дигидроксibenзойная (43, 56) < 4-гидроксibenзойная (53, 166) < салициловая (68, 168) (в скобках указаны значения предельной сорбции ФК, сорбированных из 0,2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 0,01 M HCl соответственно, мкмоль/г). На примере 4-гидроксibenзойной кислоты изучено влияние бромида цетилтриметиламмония (ЦТМА) на сорбцию 4-нитрофенилазопроизводного этой кислоты. Показано, что введение в сорбционную систему катионного ПАВ приводит к увеличению сорбции.

Проведен сравнительный анализ спектров поглощения 4-нитрофенилазопроизводных ФК и диффузного отражения их сорбатов на ППУ. Показано, что спектры поглощения азопроизводных ФК в 0,01M растворе HCl для большинства изученных соединений гипсохромно смещены по сравнению с 0,2 M раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 10-140 нм (табл. 6). Установлено, что не наблюдается радикальных изменений в спектральных характеристиках азопроизводных ФК, сорбированных из 0,01 M HCl. Спектры диффузного отражения для этих соединений смещены относительно спектров поглощения не более чем на 30 нм. Напротив, изменения в спектральных характеристиках становятся более заметными при сорбции из 0,2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В ряде случаев эти изменения проявляются в появлении новых полос, как, например, в спектре сиреневой кислоты, либо в значительном bathochromном смещении полосы, как в случае 2-гидроксикоричной ( $\Delta\lambda=50$  нм) и 4-гидроксibenзойной кислот ( $\Delta\lambda=120$  нм).



Таблица 6. Максимумы поглощения, диффузного отражения и степени излучения 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот сорбированных на ППУ  
( $C_{\text{ФК}} = 10^{-3}$  М,  $C_{\text{нод}} = 5 \times 10^{-4}$  М,  $V = 25$  мл,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,03$  г,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Кислота	0,2М Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			0,01М HCl		
	$\lambda_{\text{max}}$ , фот.	$\lambda_{\text{max}}$ , СДО	R, %	$\lambda_{\text{max}}$ , фот.	$\lambda_{\text{max}}$ , СДО	R, %
Салициловая	410	400	63±1	350	380	99±1
4-Гидроксиксibenзойная	420	540	51±1	370	380	97±1
2,4-Дигидроксibenзойная	450	460	26±2	420	450	99±1
3,4-Дигидроксibenзойная	410	400	33±5	410	380	80±4
Галловая	410	400	26±5	420	400	52±5
Ванилиновая	510	540	52±9	400	430	99±3
Сиреневая	410	420, 620	34±1	350	380	86±6
2-Гидроксикоричная	510	560	91±2	370	380	93±1
Кофейная	420	400	20±5	350	380	73±1
Феруловая	450	400, 550	55±2	350	380	81±2

**Сорбционно-фотометрическое и тест-определение.** В настоящей работе на примере салициловой, 4-гидроксibenзойной, галловой, ванилиновой и кофейной кислот оценена возможность аналитического применения азосоединений фенолкарбоновых кислот в сорбционно-фотометрическом анализе с применением ГИУ. Сорбционно-фотометрическое определение ФК включает стадии получения азосоединений в растворе, их сорбционное концентрирование на пенополиуретанах и последующее определение непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения или визуального наблюдения.

Метрологические характеристики разработанных методик приведены в табл. 7. Селективность методик оценена на примере 4-гидроксibenзойной и галловой кислот. Определению 4-гидроксibenзойной кислоты не мешают по крайней мере, 1000-кратные количества Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, 500-кратные - Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, 200-кратные - H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Br, 100-кратные - галловой, салициловой кислот, 50-кратные - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 10-кратные - Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr(III), Cr(VI), I<sup>-</sup>. Определению галловой кислоты не мешают по крайней мере, 500-кратные количества изопентановой, октановой кислот - 500, 250-кратные - бензойной кислоты; 100-кратное - салициловой кислоты; 10-кратное - гликолевой, винной, иировиноградной, глутаровой, фумаровой, лимонной, янтарной, яблочной кислот, 5-кратное - фенола, фенилуксусной кислоты.

Правильность и воспроизводимость определения ФК подтверждена методом "введено-найдено" в модельных образцах на основе водопроводной воды (табл. 8).

Методики применены для определения галловой кислоты в алкогольной продукции, 4-гидроксibenзойной кислоты в речной воде и подкормке для растений (табл.9).

Таблица 7 Метрологические характеристики определения фенолкарбоновых кислот с применением спектроскопии диффузного отражения

Кислота	Условия определения	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$C_{\text{мин}}$ , мкг/мл
Салициловая	$C_{\text{НФД}}=5 \times 10^{-4} \text{M}$ , $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2 \text{M}$ , 60 мин	3 – 10	1
4-Гидроксibenзойная	$C_{\text{НФД}}=5 \times 10^{-4} \text{M}$ , $C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,2 \text{M}$ , $C_{\text{ЦГМА}}=1,5 \times 10^{-4} \text{M}$ , 30 мин	0,1 – 2	0,03
Галловая	$C_{\text{НФД}}=5 \times 10^{-4} \text{M}$ ,	0,2 – 6	0,05
Кофейная	$C_{\text{НСГ}}=0,01 \text{M}$ ,	0,3 – 4	0,1
Ванилиновая	30 мин	0,15 – 4	0,09

Таблица 8 Проверка правильности определения 4-гидроксibenзойной и галловой кислот методом «введено – найдено» при разных способах регистрации аналитического сигнала ( $n = 3, P = 0,95$ )

Определяемый компонент	Введено, мкг/мл	«Спектротон»		«Унифот - Спектр 470»		Сканер	
		Найдено, мкг/мл	$s_r$	Найдено, мкг/мл	$s_r$	Найдено, мкг/мл	$s_r$
4-Гидроксibenзойная кислота	0,2	0,22±0,02	0,03	0,22±0,02	0,07	0,21±0,04	0,08
Галловая кислота	1,5	1,4±0,2	0,05	1,5±0,1	0,08	1,3±0,2	0,06

Таблица 9 Результаты определения 4-гидроксibenзойной и галловой кислот в различных объектах ( $n = 3, P = 0,95$ )

Определяемый компонент	Образец	Спектроскопия диффузного отражения		Ион-эксклюзионная хроматография	
		Найдено, мкг/мл (* - %)	$s_r$	Найдено, мкг/мл	$s_r$
4-Гидроксibenзойная кислота	Подкормка для растений	6±2*	0,14	-	-
	Вода из р Клязьма	2,4±0,5	0,11	2,0±0,4	0,10
Галловая кислота	Вино «Херес»	43±3	0,03	44±5	0,06
	Вино «Кокур»	77±5	0,03	-	-
	Коньяк «Московский»	18±2	0,07	18±2	0,05
	Коньяк «Белый Аист»	38±2	0,04	42±2	0,02

Изучена возможность применения минифотометра «Унифот - Спектр 470» для определения 4-гидроксибензойной и галловой кислот. «Унифот - Спектр 470» предназначен для измерения световых потоков, отраженных от твердых поверхностей, на длинах волн 430,470,525, 590,615 и 660 нм. Метрологические характеристики определения 4-гидроксибензойной и галловой кислот с применением минифотометра приведены в табл. 10, а в табл. 8 приведены результаты проверки правильности методом «введено-найдено».

Таблица 10. Метрологические характеристики определения 4-гидроксибензойной и галловой кислот с применением минифотометра «Унифот-Спектр 470» (n = 3, P = 0,95)

Кислота	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C <sub>мин</sub> , мкг/мл
4-Гидроксибензойная	0,2 – 1	0,06
Галловая	1 – 6	0,5

**Определение фенолкарбоновых кислот с использованием офисного сканера и компьютерных программ обработки изображений.** Предложено использовать офисный сканер и компьютерные программы цифровой обработки изображений для численной оценки интенсивности окраски веществ, сорбированных на пенополиуретане. Способ основан на сканировании окрашенных пенополиуретановых образцов с помощью сканера, обработке цветных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop и построении градуировочных зависимостей в координатах светлота одного из выбранных каналов (R, G или B) - концентрация определяемого компонента с использованием программы Origin. Выбраны оптимальные условия сканирования: цветовой режим RGB 24 бит, разрешение 300 dpi, сканирование на белом фоне. На примере салициловой, 4-гидроксибензойной, галловой и кофейной кислот изучены зависимости светлоты R, G и B каналов от концентрации кислоты. Показано, что для каждой кислоты можно выделить как наименее, так и наиболее яркие каналы, которые изменяются с увеличением концентрации. Для окрашенных в желтый цвет 4-нитрофенилазопроизводных салициловой, галловой и кофейной кислот, имеющих максимумы поглощения (отражения) в синей области спектра, наименее ярким оказался синий (B) канал, а наиболее ярким - красный (R). Напротив, для окрашенных в бордовый цвет 4-нитрофенилазопроизводных 4-гидроксибензойной кислоты наименее яркий канал - зеленый (G). Установлено, что с увеличением концентрации 4-нитрофенилазопроизводного ФК, сопровождающегося увеличением интенсивности окраски таблетки, наблюдается уменьшение светлоты R, G, B каналов цветного изображения, вызванное уменьшением доли белого в цвете образца. Найдено, что градуировочные зависимости описываются убывающей экспонентой 1-го порядка:  $Y=Y_0+A \times \exp(-C/t)$ , где  $Y_0$ , A, t - параметры регрессионного уравнения, описывающие расположение и форму кривой, Y - светлота, изменяющаяся в интервале от 0 до 255, C - концентрация определяемого компонента, мкг/мл. Эта зависимость может использоваться в качестве градуировочной (табл. 11).

Таблица 11. Цветовые каналы, параметры градуировочной зависимости в координатах светлота канала - концентрация определяемого компонента (мкг/мл) и метрологические характеристики определения фенолкарбоновых кислот с помощью сканера

Кислота	Цветовой канал	Параметры градуировочной зависимости			R <sup>2</sup>	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C <sub>min</sub> , мкг/мл
		Y <sub>0</sub>	A	t			
Салициловая	B	88	70	5	0,989	2 – 10	0,7
4-Гидроксibenзойная	G	34	113	0,2	0,991	0,03 – 0,4	0,01
Галловая	B	47	79	1	0,995	0,2 – 2	0,05
Кофейная	B	30	94	1,3	0,998	0,15 – 3	0,05

Для оценки предела обнаружения экспоненциальные зависимости в координатах светлота канала - концентрация переводили в линейные:  $\ln(A/Y-Y_0) = 1/t \cdot X$ . Правильность и воспроизводимость результатов определения некоторых из изученных компонентов подтверждена методом "введено-найдено" (табл.8). Показано, что с помощью офисного сканера и компьютерных технологий можно определять ФК с такой же чувствительностью, как и с помощью спектроскопии диффузного отражения (табл. 7,11).

### Выводы

1. Исследована сорбция фенолкарбоновых кислот бензойного и коричневого ряда на пенополиуретане, пенополиуретане, модифицированном триоктилмином, и сверхшпигтом полистироле. Даны объяснения особенностей сорбции фенолкарбоновых кислот в зависимости от природы сорбента, кислотности раствора, природы и концентрации соединений. Предложены уравнения, связывающие коэффициенты распределения фенолкарбоновых кислот на ППУ с их гидрофобностью (параметром Ханша). Показано, что пенополиуретан, модифицированный триоктилмином, и сверхшпигтый полистирол можно использовать для группового концентрирования фенолкарбоновых кислот.
2. Исследовано влияние концентрации и pH буферного раствора, времени ввода пробы и величины рабочего напряжения на параметры разделения фенолкарбоновых кислот и парабенатов методом капиллярного зонного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105» производства фирмы «Люмэкс». Выбраны оптимальные условия разделения. Проведено разделение 10-компонентной смеси, включающей бензойную, салициловую, 4-гидроксibenзойную, 2,4-дигидроксibenзойную, 3,4-дигидроксibenзойную, галловую, сиреневую, коричневую, кофейную и феруловую кислоты (время анализа - 15 мин), и 7-компонентной смеси, содержащей наряду с метил-, пропил-, изопропил- и бутилпарабеном такие консерванты, как бензойную, 4-гидроксibenзойную и салициловую кислоты (время анализа - 10 мин).

3. Разработана методика группового динамического концентрирования фенолкарбоновых кислот на микроколонке, заполненной сверхсшитым полистиролом, с последующим определением индивидуальных соединений в элюате методом капиллярного зонного электрофореза с пределами обнаружения  $n \times 10^{-2}$  мкг/мл. Методика применена для определения фенолкарбоновых кислот в образце вина.
4. Изучена реакция азосочетания фенолкарбоновых кислот с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония. С целью повышения селективности определения предложено сорбировать на пенополиуретане 4-нитрофенилазопроизводные фенолкарбоновых кислот из кислых сред (0,01 М HCl). С применением спектроскопии диффузного отражения исследованы особенности спектральных характеристик 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот, сорбированных на пенополиуретане, по сравнению с их водными растворами в зависимости от концентрации сорбата и условий сорбции.
5. Обоснована принципиальная возможность применения реакции азосочетания для разработки сорбционно-фотометрической и тест-методик определения салициловой, 4-гидроксibenзойной, галловой, кофейной и ванилиновой кислот с пределами обнаружения 1, 0,03, 0,05, 0,1, 0,09 мкг/мл соответственно.
6. Предложен новый способ оценки интенсивности окраски таблеток пенополиуретана с сорбированными 4-нитрофенилазопроизводными фенолкарбоновых кислот, который основан на применении офисного сканера и компьютерных программ обработки изображений. Установлено, что сканер-технологии пригодны для измерения цветовых характеристик (R, G, B) пористых полиуретановых образцов. Градуировочная зависимость в координатах светлота - концентрация фенолкарбоновой кислоты описывается убывающей экспонентой первого порядка. Показано, что с помощью сканера и компьютерных программ обработки изображения можно определять салициловую, 4-гидроксibenзойную, галловую и кофейную кислоту с такой же чувствительностью, как и с помощью спектроскопии диффузного отражения.

*Автор выражает искреннюю благодарность фирме Люмэкс (г. Санкт-Петербург) за возможность использования оборудования этой фирмы и к.х.н. А.А. Иванову за предоставленные образцы.*

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Медведева О.М., Мышак Е.Н., Дмитриенко С.Г., Иванов А.А., Шпигун О.Л. Сорбция ароматических карбоновых кислот на пенополиуретанах. // Вести. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 25 - 27.
2. Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Ivanov A.A., Shpigun O.A., Zolotov Yu.A. Determination of gallic acid with 4-Nitrophenyldiazonium tetrafluoroborate by diffuse reflectance spectroscopy on polyurethane foam. // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 469. P. 295 - 301.

3. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Свиридова О.А. Медведева О.М. Разработка тест-средств на основе пенополиуретанов. // Партнеры и конкуренты. 2002. № 1. С. 19-23.
4. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. Применение сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для количественного определения сорбированных веществ. // Журн. аналит. химии. 2004. т. 59. №2. С. 119 -124.
5. Куракина В.С., Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Шпигун О.А. Определение парабенов в косметической продукции методом капиллярного зонного электрофореза. // Веста. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2004. Т. 45. № 2. С. 124-130.
6. Медведева О.М., Куракина В.С., Дмитриенко С.Г., Тихомирова Т.Н., Шпигун О.А. Разделение и определение фенолкарбоновых кислот методом капиллярного зонного электрофореза с предварительным динамическим концентрированием на сверхсшитом полистироле. // Журн. аналит. химии. 2004. т. 59. №7. С. 752-759.
7. Медведева О.М. Особенности сорбции ароматических карбоновых кислот на пенополиуретанах. Тез. докладов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001». Москва. 10.04-13.04.2001. С. 21.
8. Медведева О.М., Дуйсебаева Т.Б., Заякина Л.В. Сорбционно-фотометрическое определение гидроксибензойных кислот с применением пенополиуретанов. Тез. докладов международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001». Москва. 10.04 -13.04.2001. С. 310.
9. Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Дуйсебаева Т.Б., Шпигун О.А. Сорбционное концентрирование оксикарбоновых кислот на пенополиуретанах с целью последующего определения методом спектроскопии диффузного отражения. Тез. докл. Международной научной конференции «Концентрирование в аналитической химии». Астрахань, 26.11-29.11.2001. С. 14.
10. Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Иванов А.А., Шпигун О.А. Сорбция ароматических карбоновых кислот на пенополиуретанах. Тезисы VIII Всероссийского симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу, Москва, 10.09 -15.09.2001. С. 95.
- П. Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Иванов А.А., Шпигун О.А. Тест-средства на основе пенополиуретанов для определения и-оксибензойной и галловой кислот. Тезисы докладов Всероссийского симпозиума «Тест-методы химического анализа», Москва, 28.11 -30.11.2001. С. 11.
12. Шишкин Ю.Л., Пяткова Л.Н., Медведева О.М., Бадакова С.А., Дмитриенко С.Г., Золотое Ю.А. Использование портативного фотометра-рефлектометра «Унифот» в тест-методах анализа с применением пенополиуретанов. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 11.03 -15.03.2002. Т. 1. С. 56.

13. Шишкин Ю.Л., Пяткова Л.Н., Медведева О.М., Дмитриенко С.Г. Цветометрические сканер технологии для определения веществ, сорбированных на пенополиуретанах. Тезисы докладов Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии», Москва, 11.03 - 15.03.2002. Т. 2. С. 72.
14. Medvedeva O., Dmitrienko S., Seliverstova I., Ivanov A., Shpigun O., Zolotov Yu. Determination of phenolic acids using diffuse reflectance spectroscopy and ion-exclusion chromatography. Proceedings of European Conference on Analytical Chemistry «Euroanalysis-12». Dortmund, Germany. 8.09-13.09.2002. P. 481.
15. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Медведева О.М., Золотое Ю.А. Концентрирование органических веществ на пенополиуретанах: закономерности и примеры аналитического использования. Тезисы докладов международного симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии». Краснодар, 06.10-11.10.2002. С. 7.
16. Медведева О.М., Куракина В.С., Дмитриенко С.Г., Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Определение фенолкарбоновых кислот методом капиллярного электрофореза после концентрирования на пенополиуретанах. Тезисы докладов международного форума «Аналитика и аналитики». Воронеж, 02.06-06.06.2003. С. 481.
17. Медведева О.М., Дмитриенко С.Г., Тихомирова Т.И., Куракина В.С., Шпигун О.А. Концентрирование фенолкарбоновых кислот на сверхшитом полистироле из водных сред с последующим определением методом капиллярного зонного электрофореза. Тезисы V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием. Санкт-Петербург, 06.10-10.10.2003. С. 242.
18. Медведева О.М., Куракина В.С., Дмитриенко С.Г., Шпигун О.А. Разделение и определение парабенов методом капиллярного зонного электрофореза. Тезисы докладов всероссийского симпозиума «Хроматография и хроматографические приборы» Москва, 15.03-19.03.2004. С. 207.

720036

Принято к исполнению 17/11/2004  
Исполнено 18/11/2004

Заказ № 465  
Тираж: 100 экз.

---

000 «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 747-64-70  
(095) 318-40-68  
[www. autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)