

7



На правах рукописи

Shin

Фан Винь Тхинь

**Экстракционно-хроматографическое определение
экотоксикантов и антиоксидантов фенольного
типа в гидрофобных матрицах**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

27 ЯНВ 2011

Воронеж – 2010

Работа выполнена в Воронежском государственном
архитектурно-строительном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Рудаков Олег Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шапошник Владимир Алексеевич
доктор химических наук, доцент
Дейпека Виктор Иванович

Ведущая организация: **Самарский государственный
университет**

Защита состоится « 17 » декабря 2010 года в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.038.19 при Воронежском государственном университете, расположенном по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская пл. 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан « 16 » ноября 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Крысин М. Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время разработаны и внедрены в широкую аналитическую практику сорбционно-хроматографические методы определения низших фенолов в атмосфере и водных растворах. Эти вещества являются экотоксикантами, и мониторинг окружающей среды на их присутствие несомненно актуален. Вместе с тем низшие фенолы содержатся также в гидрофобных матрицах — полимерных материалах, технических, растительных маслах, фармпрепаратах, в которые в качестве антиоксидантов вводят гидрофобные производные фенола, не обладающие высокой токсичностью. Актуальность настоящего исследования обусловлена тем, что определение экотоксикантов и антиоксидантов фенольного типа при их совместном присутствии возможно только с использованием гибридных методов, например, экстракционно-хроматографических, основанных на применении жидкостно-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) и ГЖХ или предпочтительней ВЭЖХ.

При разработке современных экстракционно-хроматографических методик с использованием ВЭЖХ актуальна проблема замены в экстракционных системах токсичных или дорогостоящих растворителей на безопасные, более доступные и хорошо совместимые с подвижной (ПФ) и неподвижной фазами и методом детектирования.

Цель диссертационной работы — разработка эффективных экстракционных систем для извлечения фенолов и усовершенствование экстракционно-хроматографических методик определения низших фенолов в присутствии гидрофобных антиоксидантов фенольного типа.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование межфазного распределения фенолов в экстракционных системах (ЭС) «гидрофобный бинарный растворитель — водно-солевой раствор» и «гидрофильный бинарный растворитель — водно-солевой раствор».
2. Изучение поверхностного и межфазного натяжения в ЭС «бинарный органический (гидрофобный или гидрофильный) растворитель — водно-солевой раствор» и установление взаимосвязей между свойствами границы раздела фаз и эффектами синергизма коэффициентов распределения фенолов.
3. Изучение условий образования межфазных границ для бинарных систем «гидрофильный органический растворитель — вода» и получение эффективных ЭС при низких температурах.
4. Разработка новых экстракционных методик пробоподготовки, совместимых с нормально-фазовым (НФ) и обращённо-фазовым (ОФ) вариантами ВЭЖХ.
5. Усовершенствование хроматографических методик определения фенольных соединений в гидрофобных жидких и твёрдых матрицах.

Научная новизна. Показано, что изотермы межфазного натяжения в гидрофобных ЭС «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор» неаддитивно зависят от объёмной доли активного растворителя (положительное отклонение

+10%), наличие фенолов меняет характер экстремума изотерм, приводя к отрицательным отклонениям до -8%. Этот эффект взаимосвязан с синергетическим увеличением коэффициентов распределения фенолов в ЭС.

Установлено, что в гидрофильной ЭС «водно-ацетонитрильная фаза — водно-солевая фаза» (высаливатель — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) для межфазного натяжения наблюдается эффект насыщения — резкое уменьшение $\sigma_{\text{мжфаз}}$ при увеличении объёмной доли воды в органической фазе. Этот эффект сопровождается увеличением коэффициентов распределения фенолов в 1,5–2 раза.

Теоретически обоснован и экспериментально оптимизирован низкотемпературный экстракционный способ выделения и концентрирования фенолов ацетонитрилом при 263 К.

В результате изучения экстракционного и хроматографического поведения низших фенолов и гидрофобных антиоксидантов фенольного типа в широком диапазоне составов смешанных растворителей усовершенствованы методики их разделения и определения с использованием НФ и ОФ ВЭЖХ.

Практическая значимость. Разработаны и испытаны на реальных объектах 7 экстракционно-хроматографических методик определения фенольных соединений в растительных маслах, трансформаторном масле, лекарственном пластыре, рулонных и плиточных отделочных материалах, бутилкаучуке. Методики апробированы в ООО «ЭкоВатер», в ООО «Европак» и в аналитической лаборатории кафедры фармацевтической химии и клинической фармации ВГМА им. Н. Н. Бурденко.

Положения, выносимые на защиту:

1. Коэффициенты распределения фенолов в ЭС «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор» увеличиваются в 1,5–3 раза, проявляя синергетический эффект в области составов органической фазы, для которой характерен отрицательный экстремум от аддитивности в величинах межфазного натяжения.
2. В гидрофильной ЭС «водно-ацетонитрильная фаза — водно-солевая фаза» наблюдается эффект насыщения — увеличение коэффициентов распределения фенолов в 1,5–2 раза при увеличении содержания воды в водно-органической фазе от 6 до 12% об., которому соответствует обратный по характеру эффект уменьшения межфазного натяжения в данной ЭС.
3. Коэффициенты распределения и степени извлечения фенолов в ЭС «вода — ацетонитрил» при температуре 263 К позволяют реализовать способ концентрирования фенольных соединений методом низкотемпературной ЖЖЭ без использования высаливателей. Способ максимально совместим с методом ОФ ВЭЖХ.
4. Схемы жидкостной экстракции фенолов гидрофильными растворителями — ацетонитрилом и ИПС с добавкой водного раствора NH_3 и использованием высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ являются эффективными для экстракционно-хро-

матричного определения этих веществ в широком спектре гидрофобных жидких сред и твёрдых матриц.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены на следующих конференциях: III Всеросс. конф. «Пути и формы совершенствования фармацевтического образования» (г. Воронеж, 2007), VIII Всеросс. конф. «Новые химические технологии: производство и применение» (г. Пенза, 2007), III Междунар. конф. «Наука, техника и технология XXI» (г. Нальчик, 2007), XV и XVI Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2008 и 2009), III Междунар. конф. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (г. Белгород, 2008), II Междунар. форум «Аналитика и аналитики» (г. Воронеж, 2008), Всеросс. конф. «ФАГРАН-2008» (г. Воронеж, 2008), Всеросс. конф. «Экоаналитика-2009» (г. Йошкар-Ола, 2009), Всеросс. конф. «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (г. Самара, 2009), Междунар. конф. «AnalyticaVietnam» (г. Ханой, 2009), V Междунар. конф. «Композит-2010» (г. Энгельс, 2010), Всеросс. конф. «Хроматография — народному хозяйству» (г. Дзержинск, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 статей, 6 из которых в периодических изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования научных трудов, и 12 тезисов и материалов докладов на конференциях.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, списка литературы из 185 источников, приложения. Материал работы изложен на 153 страницах, содержит 50 рисунков, 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 дан обзор новейших достижений в пробоподготовке для анализа фенолов хроматографическими и другими методами. Отмечена неспоримо важная роль метода ЖЖЭ в пробоподготовке фенольных соединений из гидрофобных матриц для их последующего определения инструментальными методами. Отмечено, что ЖЖЭ гидрофильными растворителями в присутствии высаливателей и при низких температурах как методы пробоподготовки для ВЭЖХ ещё недостаточно изучены и не внедрены в практику.

В главе 2 описана характеристика анализитов и растворителей для ЖЖЭ и ВЭЖХ фенолов, описаны методики ЖЖЭ и определения фенолов на хроматографе «Милихром-5» с УФ-детектором, изложены методики измерения поверхностного и межфазного натяжения.

В главе 3 проанализированы изотермы межфазного натяжения в ЭС «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор» от состава смеси «гексан — хлороформ». Эта смесь используется в качестве экстрагента и ПФ для НФ ВЭЖХ. Показано, что для изотерм характерно максимальное отрицательное отклонение от аддитивности ($\delta = (1 - \sigma_{12} / \sigma_{\text{адд}}) \times 100 = -2 \div -8\%$) в присутствии фенолов в области объёмных долей активного растворителя (хлороформа) $\varphi_2 = 0,50 - 0,53$. Полученные изотермы адекватно описали биномиальными зависимостями с

граничными условиями (при $\varphi_2 = 0$, $\sigma_{12} = \sigma_1$, а при $\varphi_2 = 1$, $\sigma_{12} = \sigma_2$):

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \alpha\sigma_1\varphi_2 + (\sigma_2 - \alpha\sigma_1 - \sigma_1)\varphi_2^2 \quad (1)$$

где σ_{12} — межфазное натяжение для ЭС, содержащей бинарную смесь, σ_1 — для системы, не содержащей хлороформ, σ_2 — для системы, не содержащей гексан, α — эмпирический коэффициент.

Коэффициенты распределения D фенолов в гидрофобных ЭС «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор» также неаддитивно зависят от состава смешанного растворителя, проявляя синергетический эффект в области $\varphi_2=0,2-0,5$ (рис. 1, табл. 1), при этом с увеличением гидрофобности фенолов эффективность ЖЖЭ возрастает.

Таблица 1. Коэффициенты распределения D извлекаемых фенолов в ЭС «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор»: $n=5$, $P=0,95$

Аналит	logP	φ_2						
		0	0,20	0,45	0,50	0,55	0,80	1
Фенол	1,64	14	33	30	26	19	16	8
m-Крезол	2,00	16	56	46	38	32	19	14
o-Крезол	2,13	16	53	43	36	29	17	13
n-Крезол	2,13	23	71	63	54	46	27	19
2-ТБФ*	3,13	174	200	194	190	185	178	171
Ионол	5,43	196	242	229	225	218	210	183

* — 2-трет-бутилфенол

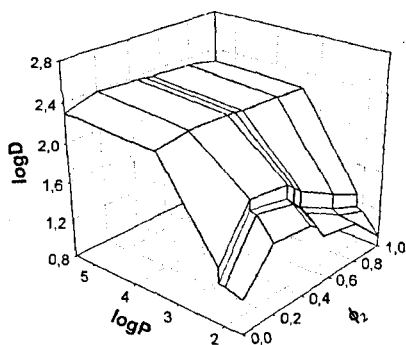


Рис. 1. Зависимость величины логарифма распределения фенолов ($\log D$) от объёмной доли хлороформа (φ_2) в ЭС «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор» и их параметра гидрофобности ($\log P$)

С целью определения оптимальных условий разделения низших и гидрофобных фенолов изучены основные закономерности их удерживания в режиме микроколоночной НФ ВЭЖХ (табл. 2). Данные табл. 2 позволяют прогнозировать объёмы удерживания фенолов не только для ПФ изооктан — ИПС, но и в изозлоотропных ПФ (гексан — этилацетат, гексан — хлороформ и др.).

Таблица 2. Объёмы удерживания фенолов (V_R , мкл) при разных концентрациях модификатора (% об.) в ПФ изооктан — ИПС, расход ПФ 100 мкл/мин

Аналит	$H^{[1]}$	$\log P$	Концентрация ИПС (% об.)						
			0	0,1	1,0	5,0	7,5	10,0	30,0
Фенол	2,0	1,64	2630	2277	1005	410	305	280	205
о-Крезол	3,0	2,13	2886	2608	789	305	271	243	210
Tinuvin 320	16,3	7,30	267	190	180	176	170	170	169
Irganox 1520	18,1	9,02	205	200	176	153	158	158	157
Irganox 3052	20,3	8,41	315	231	189	180	180	180	178
Irganox 1076	24,1	11,9	995	280	186	169	166	165	165
Irganox 565	28,3	13,0	272	199	174	159	163	163	160
Irganox 1010	62,1	~28	418	256	186	182	180	180	181
Полярность ПФ ^[2] $P_{\text{сум}}^{\circ} \times 10^2$			1,70	1,73	2,05	3,43	4,29	5,15	12,1

При концентрации ИПС 0,1% в ПФ увеличение гидрофобности аналита на один порядок приводит к уменьшению V_R также на порядок. Дальнейшее повышение полярности ПФ вызывает резкое уменьшение разницы в объёмах удерживания низших и гидрофобных фенолов. Величины V_R соединений с критерием гидрофобности $H > 16$ ($\log P > 7$) при суммарной полярности ПФ $P^{\circ} > 0,02$ становятся очень близкими.

Установлено, что оптимальными условиями разделения низших и гидрофобных фенолов в режиме НФ ВЭЖХ являются ПФ на основе гексана (изооктана) с содержанием ИПС от 0,03 до 2% об., хлороформа — 5%, этилацетата — 10%, которые являются примерно изоэлюотропными (табл. 3).

Таблица 3. Примеры оптимизированных хроматографических систем для определения смеси фенольных соединений с использованием гидрофобных ЭС и микроколоночной НФ ВЭЖХ, расход ПФ — 100 мкл/мин

Сорбент; зернение, мкм; размер колонки, мм×мм	Элюент	
	Состав	Об. %
Силасорб 600; 5,0; 2×80	Изооктан — ИПС	99,8:0,2
Силасорб CN; 5,0; 2×80	Гексан — ИПС	99,97:0,03
Силасорб 600; 5,0; 2×62	Гексан — Хлороформ	95:5
Силасорб 600; 5,0; 2×80	Гексан — Этилацетат	90:10

Для улучшения селективности вместо полярного модификатора ИПС пред-

¹ Шатц В. Д., Сахартова О. В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. — Рига: Зинатне, 1988.

² Рудаков О. Б. и др. Спутник хроматографиста. — Воронеж: Водолей, 2004.

почтительней взять менее полярные — этилацетат, хлороформ или диоксан, ИПС можно добавить третьим компонентом ПФ, но в незначительных количествах (<0,1%).

В главе 4 обсуждена экстракционная способность гидрофильных растворителей — ацетонитрила и ИПС в присутствии высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Эти смеси можно рассматривать как ЭС с бинарным гидрофильным экстрагентом «водно-органическая фаза — водно-солевой раствор». Для зависимости $D = f(\sigma_{12})$ в ЭС «водно-ацетонитрильная фаза — водно-солевой раствор» установлено что, чем меньше $\sigma_{\text{межфаз}}$, тем выше значения коэффициентов D (рис. 2–3).

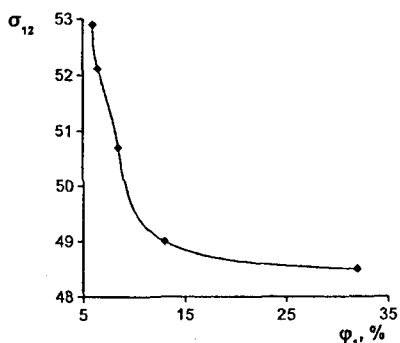


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения ($\sigma_{12} \times 10^{-3}$, Н/м) на границе «водно-солевой раствор — водно-ацетонитрильная фаза» от объёмной доли воды (ϕ_1) в водно-ацетонитрильной фазе

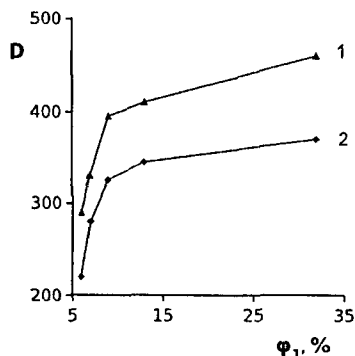
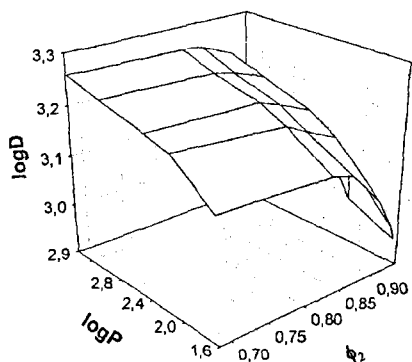


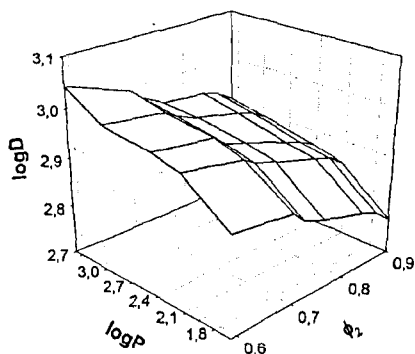
Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения (D) фенолов в ЭС «водно-солевой раствор — водно-ацетонитрильная фаза» от содержания воды (ϕ_1) в водно-ацетонитрильной фазе: 1 — фенол; 2 — *o*-крезол

Это объясняется уменьшением затраты энергии на работу когезии, обусловленной разрывом водородных связей между молекулами фенолов и воды в водно-солевом растворе и образованием новых межмолекулярных взаимодействий. Установлено, что даже незначительное содержание воды (6–12% об.) в органической фазе приводит к резкому увеличению коэффициентов D (1,5–2 раза, см. рис. 3–4). Этот эффект (эффект насыщения) связан со специфической сольватацией фенольного гидроксила молекулами воды, приводящей к увеличению растворимости фенолов в водно-органической фазе.

Для ЖЖЭ фенолов из водно-солевых растворов в массовых методиках определения методом ОФ ВЭЖХ экономически привлекательной является азеотропная смесь ацетонитрила (84% об.) с водой, которая образуется при добав-



(а) ацетонитрил



(б) ИПС

Рис. 4. Зависимость величины логарифма распределения фенолов ($\log D$) от объёмной доли гидрофильного растворителя (φ_2) в ЭС «гидрофильный растворитель — водно-солевой раствор» и параметра гидрофобности фенолов ($\log P$)

лении 17,5% сульфата аммония. Эта смесь легко регенерируется для многократного применения.

В табл. 4 приведены данные по удерживанию фенолов в условиях ОФ ВЭЖХ, из которых установлено, что порядок удерживания фенольных соединений возрастает по мере увеличения их гидрофобности, а также при увеличении полярности ПФ. В табл. 5 предложены условия ОФ ВЭЖХ смеси низко- и высокогидрофобных фенолов.

Таблица 4. Объёмы удерживания V_R (мкл) фенолов в ПФ «вода — ацетонитрил» на колонке Силасорб C_{18} (2×80 мм), зернение 5 мкм

Аналит	Н	$\log P$	φ_2				
			1,0	0,8	0,75	0,6	0,5
Фенол	2,0	1,64	175	200	220	247	270
<i>m</i> -Крезол	3,0	2,00	184	200	230	—	320
<i>n</i> -Крезол	3,0	2,13	180	230	260	317	384
<i>o</i> -Крезол	3,0	2,13	184	215	280	342	412
Ионол	11,0	5,43	245	590	891	—	—

Высокогидрофобные фенолы ($N > 16$ или $\log P > 7$) следует хроматографировать в ПФ с максимально высоким содержанием модификатора, например, использовать ПФ «ацетонитрил — ИПС» (90:10) для хроматографирования смесей Irganox 1010 с ионолом и агидолом-2 (рис. 10).

Таблица 5. Примеры оптимизированных хроматографических систем для определения смеси фенольных соединений с использованием гидрофильных ЭС и ОФ ВЭЖХ

Сорбент; зернение, мкм; размер колонки, мм×мм	Элюент		
	Состав	Об. %	Расход, мл/мин
Силасорб C ₁₈ ; 5,0; 2×80	Ацетонитрил — вода	85:15	0,1
Силасорб C ₁₈ ; 5,0; 2×80	Метанол — вода	90:10	0,1
Диасорб 130C ₁₆ T; 7,0; 2×80	Ацетонитрил — вода	80:20	0,1
Zorbax SB C ₁₈ ; 7,0; 4,6×150	Ацетонитрил — ИПС	90:10	1,0

Низкотемпературная (холодная) экстракция ацетонитрилом. Так как ацетонитрил образует с водой 2 жидкие фазы в отсутствие высаливателей в условиях низких температур — 258–271 К (рис. 5), изучена возможность проведения холодной ЖЖЭ чистым ацетонитрилом. На рис. 6 представлена схема выделения и концентрирования данным способом.

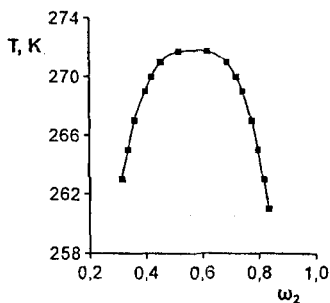


Рис. 5. Взаимная растворимость воды и ацетонитрила: ω_2 — массовая доля ацетонитрила

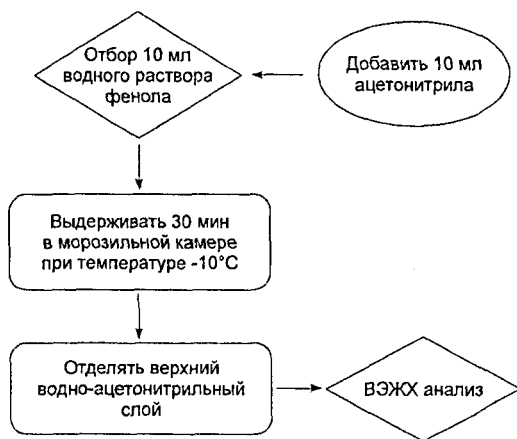


Рис. 6. Блок-схема выполнения низкотемпературной экстракции и анализа методом ВЭЖХ

В. Н. Бехтеревым показана возможность концентрирования фенолов органическими растворителями способом вымораживания. В предлагаемом нами способе преимуществом является то, что распределение фенолов происходит на границе раздела жидких фаз, поэтому исключается потеря концентрируемого анализита и экстрагента в виде микровключений в фазе льда, образующегося в случае вымораживания. В тоже время наблюдаются достаточно высокие ко-

эфициенты распределения D и эффект концентрирования фенолов за счёт уменьшения объёма обогащённой ацетонитрилом фазы (табл. 6).

Таблица 6. Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения фенолов (R) в ЭС «ацетонитрил — вода» при 263 К: $n = 5$, $P = 0,95$

Фенол		о-Крезол		м-Крезол		п-Крезол		2-ТБФ	
D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %	D	R, %
45±3	98	70±5	99	75±6	99	80±7	99	140±10	99

Установлено, что для проведения холодной ЖЖЭ наиболее применима смесь ацетонитрила и воды в соотношении 1:1 по объёму. При расслоении образуются 2 фазы с соотношением объёмов 3:7. Полученные значения степени извлечения (R) хорошо согласуются с данными по ЖЖЭ фенолов ацетонитрилом в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре.

Образование двухфазной гетерогенной системы «жидкость — жидкость» для смеси ацетонитрила с водой при низких температурах представляет большой практический интерес — в качестве способа пробоподготовки для анализа методом ОФ ВЭЖХ, так как ацетонитрил является базовым растворителем для ПФ в этом варианте ВЭЖХ. Таким образом, приведённая на рис. 6 блок-схема ЭС идеально вписывается в условия определения фенолов методом ОФ ВЭЖХ. Применение холодной ЖЖЭ с использованием ацетонитрила исключает расход высаливателей, аппаратно упрощает и ускоряет пробоподготовку. В этом способе избегаются температурное и химическое воздействия на компоненты пробы, что позволяет при необходимости сохранить нативную структуру химически нестабильных аналитов и делает его перспективным в анализе биологических жидкостей и фармпрепаратов.

В главе 5 обсуждены прикладные аспекты экстракционно-хроматографического определения фенольных соединений в различных гидрофобных матрицах с применением НФ и ОФ ВЭЖХ. Для определения фенолов в растительных маслах, в трансформаторном масле, в отделочных полимерных материалах, в каучуках разработаны 7 методик анализа (примеры блок-схем см. на рис. 7–8). В ЭС для ОФ ВЭЖХ наряду с ацетонитрилом применён недорогой, хорошо совместимый как с полярными, так и с неполярными растворителями, малотоксичный (ПДК в воздухе рабочей зоны — 980 мг/м^3) экстрагент — ИПС. В двойной экстракции вместо щёлочи использовали водно-изопропанольный раствор NH_3 (для подавления образования эмульсии), в котором фенолы переходят в феноляты, не растворимые в гидрофобной органической фазе, легко мигрирующие в водно-изопропанольную фазу. ИПС хорошо растворяет феноляты, однако основные растворы разрушают силикагель, поэтому в пробоподготовке к анализу методом ВЭЖХ необходимо предусмотреть дополнитель-

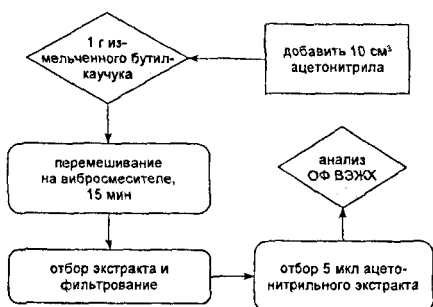


Рис. 7. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения фенольных антиоксидантов в бутилкаучуке: экстрагент — ацетонитрил

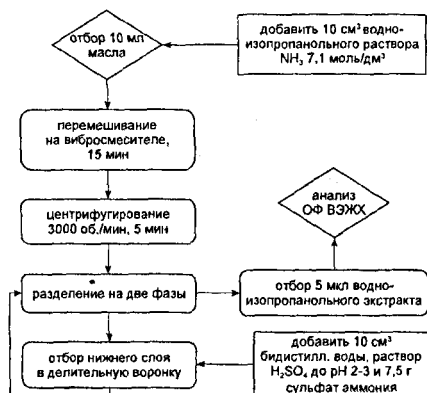


Рис. 8. Блок-схема экстракционно-хроматографического определения ионола в трансформаторном масле: экстрагент — подщелоченный ИПС

ную стадию. Для этого изопропанольную аликвоту с NH_3 подкисляли водным раствором H_2SO_4 до pH 2-3, а в качестве высаливателя применяли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В этом случае фенолы переходят в молекулярную форму, мигрирующую в фазу, обогащенную ИПС (табл. 7). Последняя содержит ~2% воды.

Таблица 7. Эффективность извлечения фенолов с различной гидрофобностью в ЭС «водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — ИПС»: $n=5$, $P=0,95$

Соединение	logP	D			R, %
		\bar{D}	S	$\pm\Delta$	
Фенол	1,64	530	8	± 10	98
m-Крезол	2,00	610	15	± 19	98
o-Крезол	2,13	590	16	± 20	98
p-Крезол	2,13	630	15	± 19	98
2-ТБФ	3,13	750	22	± 28	99
Ионол	5,43	810	23	± 29	99

Сопоставление методик экстракционно-хроматографического определения фенолов с экстракционно-спектрофотометрическими и экстракционно-электрохимическими методиками (разработки Е. А. Подолиной и др.) показывает, что такой гибридный метод как ВЭЖХ сочетает в себя высокую селективность с преимуществами спектрофотометрического или электрохимического детектирования. Методы спектрофотометрии и титриметрии практи-

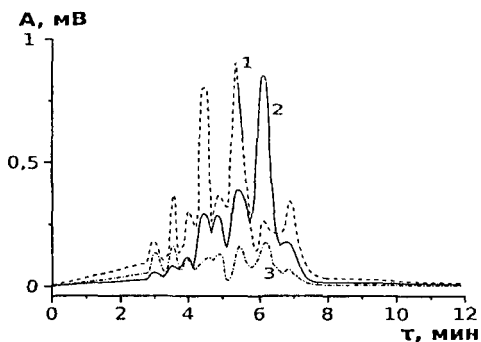


Рис. 9. Хроматограмма экстракта из трансформаторного масла АМТ-300, зарегистрированная в трёхволновом режиме: 1 — 254 нм; 2 — 274 нм; 3 — 290 нм. Условия ВЭЖХ: колонка Диасорб 130С₁₆Т 2×80 мм, размер частиц 7 мкм, ПФ «вода — ацетонитрил» (1:4), расход 120 мкл/мин

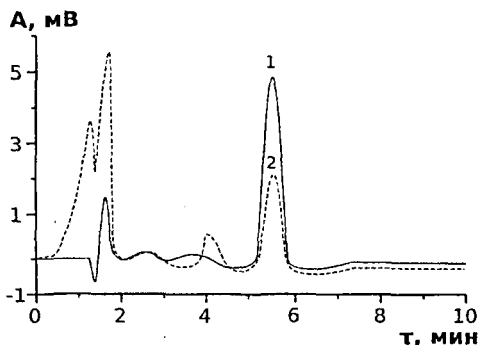


Рис. 10. Хроматограммы экстрактов из бутилкаучука: 1 — ацетонитрильный экстракт; 2 — изопропанольный экстракт. Колонка Zorbax SB C₁₈ (4,6×150 мм, 7 мкм), УФД, 280 нм, ПФ «ацетонитрил — ИПС» (90:10), расход 1 мл/мин. Пики с $t_R=5,7$ мин соответствуют Irganox 1010

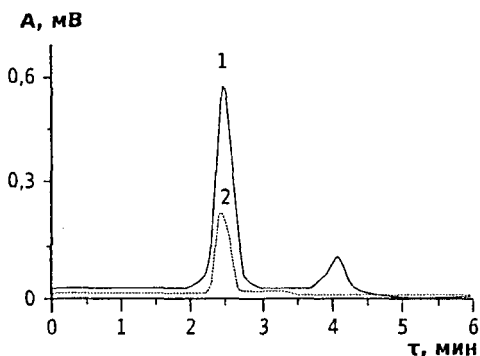


Рис. 11. Хроматограммы экстрактов из 0,1% растворов гексэстрола в растительных маслах: 1 — раствор в персиковом масле; 2 — раствор в растительном масле без указания происхождения. Изократический режим ОФ ВЭЖХ; колонка Диасорб 130С₁₆Т 2×80 мм, 7 мкм, 274 нм, ПФ «вода — ацетонитрил» (1:4), расход 120 мкл/мин

чески лишены селективности, с их помощью, как правило, определяют лишь суммарное содержание фенольных соединений (фенольный индекс), селективность электрохимических методов является также недостаточно высокой. На рис. 9–11 приведены примеры хроматограмм некоторых экстрактов из гидрофобных матриц, исследованных в настоящей работе.

Таблица 8. Результаты теста «введено-найдено» количественного определения фенольных соединений методом ОФ ВЭЖХ: $n=6$

Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³				
	Фенол	<i>o</i> -Крезол	<i>m</i> -Крезол	<i>p</i> -Крезол	2-ГБФ
0,1	0,100±0,005	0,100±0,002	0,100±0,003	0,100±0,002	0,100±0,004
0,01	0,010±0,001	0,010±0,001	0,010±0,001	0,010±0,001	0,010±0,001

Определены некоторые метрологические характеристики разработанных методик. В частности, в экстракционно-хроматографических методиках установлены пределы обнаружения: фенола — 5×10^{-4} мг/дм³ (0,5 ПДК), крезолов — 6×10^{-4} мг/дм³ (0,15 ПДК), 2-*трет*-бутилфенола — 2×10^{-4} мг/дм³, ионола — 0,015 мг/дм³. Правильность результатов определения проверена методом «введено-найдено» (табл. 8). Методики испытаны на реальных объектах и материалах.

Выводы

1. Установлено, что коэффициенты распределения фенолов в гидрофобной экстракционной системе «гексан-хлороформ — водно-солевой раствор» увеличиваются в 1,5–3 раза, проявляя синергетический эффект при объёмной доле хлороформа 0,20–0,50, при этом чем выше гидрофобность фенола, тем эффективнее экстракция. Предположено, что синергетический эффект взаимосвязан с возникновением отрицательных отклонений от аддитивности величин межфазного натяжения в близкой к приведённой области составов органической фазы.
2. В гидрофильной экстракционной системе «водно-ацетонитрильная фаза — водно-солевая фаза» установлен эффект насыщения — увеличение коэффициентов распределения фенолов в 1,5–2 раза при увеличении содержания воды в водно-органической фазе от 6 до 12% об., которому соответствует обратный по характеру эффект уменьшения межфазного натяжения в данной экстракционной системе. Показано, что содержание воды в водно-ацетонитрильной фазе можно варьировать в диапазоне 6–32% об. за счёт изменения концентрации высаливателя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что даёт возможность подбирать состав экстрагента, максимально близкий к составу подвижной фазы в обращённо-фазовом варианте ВЭЖХ.
3. Разработан способ выделения и концентрирования фенольных соединений методом низкотемпературной жидкостно-жидкостной экстракции при 263 К ацетонитрилом без использования высаливателей. Показано, что такой способ пробоподготовки максимально совместим с методом обращённо-фазовой ВЭЖХ, отличается меньшим временем выполнения, меньшими затратами и меньшим расходом реактивов.

4. Показано, что двойная жидкостная экстракция водно-изопропанольным раствором аммиака с последующим высаливанием сульфатом аммония при рН 2–3 является эффективной при извлечении фенолов из гидрофобных жидких сред и твёрдых матриц и может быть применена в экстракционно-хроматографических методиках определения этих аналитов.
5. Разработаны и испытаны на реальных объектах 7 методик экстракционно-хроматографического определения фенолов методами нормально- и обращённо-фазовой ВЭЖХ. Установлены метрологические характеристики этих методик: предел обнаружения фенола — 5×10^{-4} мг/дм³ (0,5 ПДК), крезолов — 6×10^{-4} мг/дм³ (0,15 ПДК), 2-трет-бутилфенола — 2×10^{-4} мг/дм³, ионола — 0,015 мг/дм³.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Подолина Е. А., Рудаков О. Б., Фан В. Т., Рудакова Л. В. Низкотемпературная жидкостная экстракция как способ пробоподготовки фенолов для анализа методом обращённо-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 2. С. 121–123.
2. Фан В. Т., Хорохордина Е. А., Подолина Е. А., Рудаков О. Б. Контроль свободных фенолов в строительных полимерах // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 1. С. 47–54.
3. Рудаков О. Б., Фан В. Т., Подолина Е. А., Харитоновна Л. А. Применение микроколонной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 1. С. 141–146.
4. Хорохордина Е. А., Фан В. Т., Рудаков О. Б., Подолина Е. А. Влияние структуры фенола на межфазное натяжение в экстракционных системах гексан – хлороформ – водно-солевой раствор // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 2. С. 332–338.
5. Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А., Фан В. Т. и др. Определение капсаициноидов и ионола в перцовых пластырях методом микроколонной ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 2. С. 339–345.
6. Рудакова Л. В., Фан В. Т., Подолина Е. А., Рудаков О. Б. Экстракционно-хроматографическое определение содержания синэстрола в лекарственной форме // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 1. С. 126–130.
7. Рудаков О. Б., Фан В. Т., Григорьев А. М., Черепяхин А. М. Экстракционно-хроматографическое определение антиоксидантов фенольного типа в бутылкаучуке // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 4. С. 582–589.
8. Rudakov O. B., Phan V. T., Tran T. H. Q. Extraction of Capsaicinoids in medic

- pepper plasters for HPLC analysis // Vietnamese J. of Anal. Sci. 2009. Vol. 14. Pp. 47–50.
9. Рудаков О. Б., Фан В. Т., Подолина Е. А. Нормально-фазовая ВЭЖХ фенольных стабилизаторов полимерных материалов // Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. 2009. № 2. С. 74–80.
 10. Фан В. Т., Подолина Е. А., Рудаков О. Б. Определение фенольных аддитивов и мономеров в строительных материалах // Вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы строительного материаловедения. 2009. № 2. С. 67–73.
 11. Рудаков О. Б., Подолина Е. А., Фан В. Т. Выявление антиоксидантов в растительных маслах // Информ. бюлл. Масла и жиры. 2007. № 12 (82). С. 17–19.
 12. Фан В. Т., Чан Т. Х. К. Экстракция фенольных соединений из гидрофобных сред и анализ методом ВЭЖХ // XV Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2008»: тез. докл. Москва: 2008. С. 72.
 13. Подолина Е. А., Фан В. Т., Рудаков О. Б., Хорохордина Е. А. Межфазное натяжение на границе раздела фаз гидрофильный растворитель – водно-солевой раствор // IV Всеросс. конф. «ФАГРАН-2008»: тез. докл. Воронеж: 2008. С. 829–832.
 14. Фан В. Т., Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б., Подолина Е. А. Межфазное натяжение в системах гексан – хлороформ – алкилфенол – водно-солевой раствор // IV Всеросс. конф. «ФАГРАН-2008»: тез. докл. Воронеж: 2008. С. 889–892.
 15. Фан В. Т., Чан Т. Х. К. Низкотемпературная жидкостная экстракция фенольных соединений из водных сред ацетонитрилом // XVI Междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009»: тез. докл. Москва: 2009. С. 66.
 16. Рудаков О. Б., Фан В. Т., Подолина Е. А. Применение хроматографических методов в контроле качества и безопасности полимерных композиционных материалов // V Междунар. конф. «Композит-2010»: тез. докл. Энгельс: 2010. С. 204–206.

Работы №№ 1, 3–7 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертации.

Подписано в печать 12.11.2010. Формат 60×84 1/16.
Уч.-изд. л. 1. Усл.-печ. л. 1,1. Бумага писчая. Тираж 100 экз. Заказ № 578

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии
Воронежского государственного архитектурно-строительного университета
394006, г. Воронеж, ул. 20 лет Октября, 84.