

УДК 543. 6

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
В СТОЧНЫХ ВОДАХ****<sup>1</sup>Маслова Н.В., <sup>1</sup>Данилов А.Н., <sup>2</sup>Мокшина Н.Я., <sup>3</sup>Пахомова О.А.**<sup>1</sup>Центр гигиены и эпидемиологии № 97, Санитарная служба, Воронеж,  
e-mail: Fmba-cge097@mail.ru;<sup>2</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,  
Воронеж, e-mail: moksнад@mail.ru;<sup>3</sup>ФГБОУ ВПО «Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина»,  
Елец, e-mail: pakhomchik@mail.ru

В работе изучено экстракционное извлечение гидроксибензальдегидов водорастворимыми полимерами – полиэтиленгликолями ПЭГ-2000, ПЭГ-5000. Установлена зависимость между концентрацией экстрагента и характеристиками распределения аналитов в двухфазной системе (экстрагент-водно-солевой раствор ванилинов). Определены оптимальные условия, в которых достигаются максимальные экстракционные характеристики извлекаемых веществ. Разработана методика определения ванилинов в водных растворах с применением диазотированного пенополиуретана. Для цветиметрического анализа применено соответствующее программное обеспечение, которое позволяет достоверно и точно автоматически рассчитывать аналитические величины. В работе впервые применены экологически безопасные водорастворимые полимеры для концентрирования и извлечения гидроксибензальдегидов из водных сред. На основании полученных результатов исследования и разработанных методик можно рекомендовать комплекс мероприятий по определению гидроксибензальдегидов в анализе бытовых и сточных вод различных видов промышленных предприятий.

**Ключевые слова:** экстракция, гидроксибензальдегиды, коэффициенты распределения, водорастворимые полимеры

**DETERMINATION OF CERTAIN AROMATIC COMPOUNDS IN THE WASTEWATER****<sup>1</sup>Maslova N.V., <sup>1</sup>Danilov A.N., <sup>2</sup>Mokshina N.Y., <sup>3</sup>Pakhomova O.A.**<sup>1</sup>Centre for hygiene and epidemiology № 97, Sanitary service, Voronezh, e-mail: Fmba-cge097@mail.ru;<sup>2</sup>VUNTS Air Force «Air Force Academy named after Professor Zhukovsky and Yuri Gagarin»,  
Voronezh, e-mail: moksнад@mail.ru;<sup>3</sup>Bunin Yelets State University, Yelets, e-mail: pakhomchik@mail.ru

The extraction of hydroxybenzaldehyde of water – soluble polymers (polyethylene glycols PEG-2000 and PEG-5000) was study. The dependence between the concentration of the extractant and the characteristics of the distribution in two-phase system was installed. The optimal conditions of maximum extraction characteristic are defined. Methods of determination vanillins in aqueous solutions with diazotized polyurethane foam was developed. For chromaticity analysis applied appropriate software that can reliably and accurately automatically calculate analytical values. In work pioneered environmentally safe water-soluble polymers for the concentration and extraction of hydroxybenzaldehyde from aqueous media. On the basis of the results of the study and the developed methods, it is possible to recommend a set of measures to determine hydroxybenzaldehyde in the analysis of domestic and sewage water of various kinds of industrial enterprises.

**Keywords:** extraction, hydroxybenzaldehyde, distribution coefficients, water-soluble polymers

Самым тяжелым наследием уходящей экономической системы является загрязненность поверхностных вод, что затрудняет их использование на питьевые нужды, на приготовление пищи. Сточные воды, попадающие в водные объекты без очистки, значительно загрязняют их. При определении гидроксибензальдегидов объектами анализа могут быть производственные, бытовые, очищенные сточные воды. Экстракция высокогидратированных гидроксибензальдегидов гидрофобными растворителями, как правило, неэффективна.

Для промышленного получения ароматических веществ, в частности ванили-

на (3-метокси-4-гидроксибензальдегид) и этилванилина (4-гидрокси-3-этоксibenзальдегид) используются гваякол и лигнин. Молекула гидроксибензальдегидов содержит фенольную и альдегидную группы, что обуславливает высокую реакционную способность этого соединения. Вследствие неустойчивости состава сырья и его загрязненности получаемые при этом ванилины содержат значительные количества примесей, в том числе *орто*-ванилин (2-гидрокси-3-метоксибензальдегид) и *изо*-ванилин (3-гидрокси-4-метоксибензальдегид). *Орто*-ванилин имеет характерный

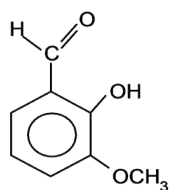
фенольный запах и желто-коричневую окраску, *изо*-ванилин при нагревании приобретает запах анисола.

Для решения различных задач с применением жидкостной экстракции традиционно используются гидрофобные растворители

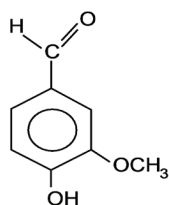
мерами оказывает сульфат аммония, поэтому в дальнейшем ванилины экстрагировали из практически насыщенных растворов.

В качестве объектов исследования изучены гидроксибензальдегиды (рисунок).

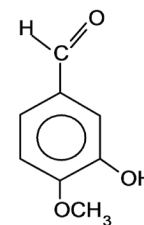
Растворы полимеров с концентрациями 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0; 10% готовили следующим образом:



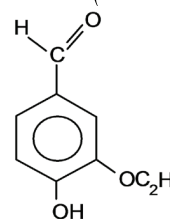
2-гидрокси-3-метоксибензальдегид  
(орто-ванилин)



4-гидрокси-3-метоксибензальдегид  
(ванилин)



3-гидрокси-4-метоксибензальдегид  
(изо-ванилин)



4-гидрокси-3-этоксибензальдегид  
(этилванилин)

Структурные формулы объектов исследования

(бензол, толуол, хлороформ, высшие спирты, петролейный эфир и другие) [3]. Эти экстрагенты нередко решают поставленную задачу – обеспечивают достаточно полное извлечение целевых компонентов, например, из растительного сырья. Однако они имеют существенный недостаток – характеризуются токсичностью.

Эффективность распределения гидроксибензальдегидов в системах гидрофильный растворитель – насыщенный водно-солевой раствор определяется способностью экстрагентов образовывать с извлекаемым веществом устойчивые комплексы сольваты, гидрато-сольваты. Образующиеся при этом двухфазные системы характеризуются различным составом фаз и соотношением объемов сопряженных растворов, определяющих наряду со свойствами органического растворителя эффективность экстракции.

#### Материалы и методы исследования

В качестве экстрагентов впервые применены водорастворимые полимеры – полиэтиленгликоли (ПЭГ-2000, ПЭГ-5000). Выбор полимеров обусловлен экологической целесообразностью и их высокой комплексообразующей способностью по отношению к биологически активным веществам, в том числе ароматическим. Экспериментально установлено, что наибольшее влияние на экстракцию ванилинов поли-

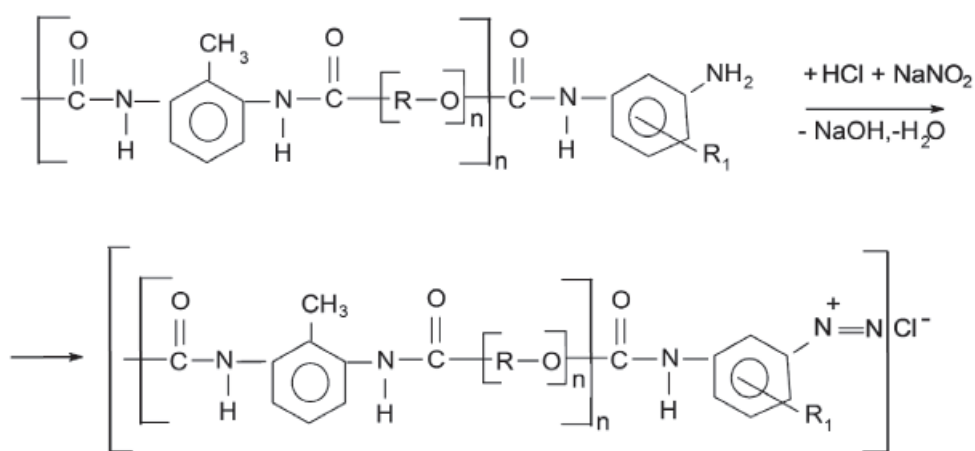
навеску массой 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0; 10,0 г помещали в мерную колбу объемом 100 см<sup>3</sup>, растворяли в водно-солевом растворе сульфата аммония. К 20 см<sup>3</sup> водного раствора гидроксибензальдегида добавляли высаливатель (сульфат аммония) и 2 см<sup>3</sup> раствора полимера с необходимой концентрацией и встряхивали в течение 10 мин. Объемное соотношение водной и органической фаз составляло 10:1. Установлено, что в течение этого времени достигается межфазное равновесие. Продолжительность экстракции установлена экспериментально, аналит количественно переходит из водной фазы в органическую. После расслаивания органическую фазу отделяли от водной и количественно анализировали. Аналиты в экстрактах определяли фотометрически с применением фотометра фотоэлектрического КФК-3-«ЗОМЗ» при  $\lambda = 315 - 400$  нм или цветометрически.

Водорастворимые полимеры характеризуются повышенной комплексообразующей способностью по отношению ко многим соединениям [8, 9]. Полимеры успешно применяются для извлечения из водных растворов гидратированных комплексов металлов и других веществ [1, 6]. Двухфазные водные системы на основе полимеров наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к экстракционным системам. Молекулярная масса полимеров зависит от условий полимеризации и при экстракции определяет скорость расслаивания системы полимер – водно-солевой раствор. С увеличением молекулярной массы полимера уменьшается его содержание, необходимое для образования гетерогенной системы [8, 5]. Разработан способ определения

гидроксibenзальдегидов с помощью таблеток ППУ (цветометрический) как альтернатива фотометрическому определению.

#### Методика приготовления хромогенного реагента

Таблетки ППУ диаметром 10 мм выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера, масса таблеток ~ 0,03 г. Для очистки от примесей таблетки промывали HCl и затем ацетоном, сушили до воздушно-сухого состояния. Хранили таблетки в защищенном от света месте. Для диазотирования таблетки ППУ помещали в раствор нитрита натрия с концентрацией 10 масс.%, подкисляли HCl до pH ~ 2–3. Образование хромогенного реагента можно представить в виде схемы:



Методика включает экстракцию, нанесение концентрата на поверхность таблетки и определение. При этом реагент, образующий с определяемым соединением окрашенный продукт, находится в «связанном» состоянии.

После экстракции высушенные таблетки ППУ помещали между планшетами офисного сканера MP Scanjef 3570с, т.е. сканировали их, переводили сфотографированные образцы в цифровое значение. Устанавливали цветность пятен по цветовой модели RGB. Система RGB – один из официально принятых методов характеристики цвета, согласно которому смешением трех основных цветов [красного – R,  $\lambda = 700$  нм (1), зеленого – G,  $\lambda = 546$  нм (2) и синего – B,  $\lambda = 436$  нм (3)] в определенных соотношениях получают все остальные цвета спектра, а также белый цвет. Значение каждого цветового компонента в системе RGB изменяется от 0 до 255 условных единиц (число пикселей).

Полученное цветное изображение дифференцировали на три черно-белые составляющие, которые соответствовали цветовым компонентам RGB. Наибольший аналитический сигнал характеризуется компонентом R (красный светофильтр), поэтому для цветометрического определения ванилинов применяли эту область видимого цвета. Максимум на графике соответствует максимуму интенсивности окраски «таблетки», позволяющему точно считать концентрацию аналитов. Таким образом, прибором в методе цветометрии является сканер

и компьютер со специальной программой, в нашем случае это программа ImapJ.

#### Результаты исследования и их обсуждению

Установлено, что гетерогенные системы в широком диапазоне концентраций солей образуются при использовании в качестве высаливателя  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . С повышением концентраций высаливателя и полимера гетерогенная область расширяется и не зависит от изменений pH в широком интервале [1, 5, 6]. При экстракции из водно-солевых растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  степень извлечения

ванилинов выше по сравнению с системами, содержащими  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Это объясняется тем, что вода в фазе, содержащей сульфат аммония, практически полностью переходит в сольватные сферы иона аммония, ионы  $\text{Na}^+$  гидратируются в меньшей мере. Различия в степени извлечения ванилинов нивелируются при возрастании содержания полимера в водно-солевом растворе.

С целью выбора оптимального содержания полимера изучена экстракция ванилинов в широком диапазоне концентраций (0,5–15,0 масс.%). Рассчитанные экстракционные характеристики гидроксibenзальдегидов в системах с ПЭГ-2000 и ПЭГ-5000 приведены в табл. 1 и 2. Полученные результаты показывают, что максимальные коэффициенты распределения достигаются при содержании полимера в растворах с концентрацией ~ 10 масс.%. С увеличением молекулярной массы ПЭГ степень извлечения ванилинов повышается, что обусловлено образованием гетерогенной области в многокомпонентной системе. Эффективность экстракционных систем связа-

на с образованием комплексов полимеров с ванилинами. Комплексообразование обусловлено гидрофобными взаимодействиями этиленовых групп ПЭГов с ароматической группой ванилинов, а также с образованием водородных связей между ОН-группами полимера и ванилинов.

Известно, что упаковка полимергидратного комплекса в системе поливинилпирролидон – вода уплотняется с повышением молекулярной массы полимера в результате глобулизации макромолекулы и вытеснения части воды из молекулярного слоя. Введение в систему компонента, образующего водородные связи (например, ванилина), нарушает эту упаковку и способствует более сильному сжатию макромолекулы [5], что приводит к снижению коэффициентов распределения.

Комплексообразование в системах с полимерами возможно благодаря «сетке» водородных связей с участием поляризованных молекул воды в виде цепеподобных «мостиков»-ассоциатов между ОН-группой ванилинов и карбонильными группами полимера. В альтернативу приведенному выше фотометрическому определению предложен принципиально новый метод определения гидроксibenзальдегидов – цветометрия.

фицированные диазогруппами при взаимодействии с нитритом натрия в присутствии HCl [1, 6].

Характерные свойства пенополиуретанов – химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям. Сорбционные свойства полимерных материалов в значительной степени обусловлены наличием гидрофобных (углеводородной, ароматической) и гидрофильных (уретановой, амидной, мочевиной, сложноэфирной) групп. Это позволяет применять таблетки ППУ для сорбции как неполярных, так и полярных соединений [7].

Способность пенополиуретанов сорбировать и прочно удерживать соединения применена нами при разработке методики сорбционного концентрирования и определения ванилинов. В зависимости от химической природы аналита светло-желтые таблетки пенополиуретана окрашиваются по-разному. Окончательная окраска таблетки ППУ связана со структурой определяемого вещества и может служить аналитическим сигналом при цветометрическом детектировании [7, 4].

**Таблица 1**  
Коэффициенты распределения ванилинов при экстракции растворами ПЭГ-2000 разных концентраций, высаливатель – сульфат аммония

Аналит	ПЭГ-2000, масс. %						
	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0	15,0
ванилин	77,0	88,9	93,4	97,2	112	143	177
<i>орто</i> -ванилин	84,7	85,0	96,3	97,0	153	166	169
<i>изо</i> -ванилин	66,3	72,2	75,5	81,4	87,8	90,0	96,0
этилванилин	99,2	134	138	149	185	191	224

**Таблица 2**  
Коэффициенты распределения гидроксibenзальдегидов при экстракции растворами ПЭГ-5000 разных концентраций

Аналит	ПЭГ-5000, масс. %					
	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0	10,0
ванилин	19,9	35,6	38,2	41,0	65,4	68,8
<i>орто</i> -ванилин	21,2	23,1	28,6	36,4	67,6	97,4
<i>изо</i> -ванилин	12,0	15,7	24,8	34,3	50,6	82,5
этилванилин	30,7	42,3	55,3	68,0	81,1	92,4

Для определения гидроксibenзальдегидов впервые применен хромогенный реагент – таблетки пенополиуретана (ППУ) на основе сложных эфиров, моди-

Для определения ванилинов строили цветовые шкалы по которым в дальнейшем определяли концентрацию веществ. Воспроизводимость и правильность определений

(метрологические характеристики) проверяли методом «введено – найдено». При определении ванилинов в водной и органической фазе погрешность определения не превышает 2%.

**Таблица 3**  
Экстракционно-цветометрическое определение гидроксибензальдегидов в водном растворе, введено 10,0 мг;  $n = 3$ ,  $P = 0,95$

Аналит	Найдено, мг	$S_r$
ванилин	8,8 ± 0,4	0,04
орто-ванилин	8,7 ± 0,8	0,09
изо-ванилин	8,0 ± 0,4	0,05
этилванилин	9,0 ± 0,4	0,04
ванилиновая кислота	7,8 ± 0,5	0,06

### Выводы

Оптимизированы условия достижения максимальных коэффициентов распределения. Разработана методика определения ванилинов в водных растворах с применением химически устойчивых и легко отделяемых от других компонентов таблеток хромогенного реагента – диазотированного пенополиуретана. Применение программного обеспечения при цветометрическом анализе позволяет сократить время определения, автоматизировать и повысить точность расчета аналитических величин. Установлено, что двухфазные системы на основе экологически безопасных водорастворимых полимеров применимы для эффективного извлечения и концентрирования гидроксибензальдегидов из водных сред. Предложенные методики определения гидроксибензальдегидов могут быть применены в анализе бытовых и сточных вод промышленных предприятий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания 2468.

### Список литературы

1. Дмитриенко С.Г., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Реакции азосочетания с участием пенополиуретанов и их применение в химическом анализе // Междунар. форум «Аналитика и аналитики». – Воронеж, 2003. – Т.1. – С. 193.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под. ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа. 2001. – 463 с.
3. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1992. – 336 с.

4. Коренман Я.И., Маслова Н.В., Суханов П.Т., Хрипушин В.В. Экстракционно-сорбционно-цветометрическое определение микроколичеств ванилина в водных средах // Наука, Образование, производство в решении экологических проблем. – Уфа, 2009. – Т. 1. – С. 360–363.

5. Кузьмина Е.В. Сорбционно-спектроскопическое определение анилина и 1-нафтиламина с применением пенополиуретанов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МГУ, 2009. – 18 с.

6. Маслова Н.В., Хрипушин В.В., Суханов П. Т., Коренман Я.И. Экстракционно-цветометрическое определение ванилина // Экстракция органических соединений: IV Междунар. конф. – Воронеж, 2010. – С. 99.

7. Маслова Н.В., Мокшина Н.Я., Коренман Я.И., Суханов П.Т. Экстракция и определение ванилинов. – Воронеж: Воронежский ЦНТИ – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, 2013. – 147 с.

8. Мокшина Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 246 с.

9. Суханов П.Т., Коренман Я.И. Концентрирование и определение фенолов. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2005. – 260 с.

### References

1. Dmitrienko S.G., Badakova S.A., Pyatkova L.N., Zolotov Yu.A. *Mezhdunar. forum «Analitika i analitiki»* (Intern. forum «Analytics and intelligence»). Voronezh, 2003, Vol. 1. pp. 193.
2. *Osnovy analiticheskoi khimii. Prakticheskoe rukovodstvo* [Fundamentals of analytical chemistry. A practical guide]. Edited by Yu.A. Zolotov. Moscow, Higher school, 2001. 463 p.
3. Korenman Ya.I. *Koeffitsienty raspredeleniya organicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Distribution Coefficients of organic compounds. Guide]. Voronezh, Voronezh State University, 1992. 336 p.
4. Korenman Ya.I., Maslova N.V., Sukhanov P.T., Hripushin V.V. *Sbornik trudov konferentsii «Nauka, obrazovanie, proizvodstvo v reshenii ekologicheskikh problem»* (Proc. «Science, education, production in the solution of environmental problems»). Ufa, 2009, pp. 360–363.
5. Kuzmina E.V. *Dis. ...candidate. chem. Sciences*, Moscow state University, 2009, 18 p.
6. Maslova N.V., Hripushin V.V., Sukhanov P.T., Korenman Ya.I. *IV Mezhdunar. konf. «Ekstraksiya organicheskikh soedinenii»* (IV Intern. Conf. «Extraction of organic compounds»). Voronezh, 2010, pp. 99.
7. Maslova N.V., Mokshina N.Ya., Korenman Ya.I., Sukhanov P.T. *Ekstraksiya i opredelenie vanilinov* [Extraction and determination of vanillin]. Voronezh, 2013. 147 p.
8. Mokshina N.Ya. *Ekstraksiya aminokislot i vitaminov* [Extraction of amino acids and vitamins]. Voronezh, Voronezh. state Indus. Acad., 2007. 246 p.
9. Sukhanov P.T., Korenman Ya.I. *Kontsentrirovaniye i opredelenie fenolov* [Preconcentration and determination of phenols]. Voronezh, Voronezh. state Indus. Acad., 2005. 260 p.

### Рецензенты:

Нифталиев С.И., д.х.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж;

Шаталов Г.В., д.х.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж.