

AROMATIC  
COMPOUNDS –  
ECOLOGICAL  
ANALYTICAL PROBLEMS

Ya. I. KORENMAN

*Ecological and analytical problems related to determination of micro-quantities of aromatic compounds (phenols, naphthols, benzoic acids) in nature (water, air) and food products are discussed. The problems can be solved with the help of changes of concentration, especially with extracting concentration. The method of piezoquartz micro-weighing is recommended for analysis of air.*

**Рассмотрены эколого-аналитические задачи, связанные с определением микроколичеств ароматических соединений (фенолы, нафтолы, бензойные кислоты) в природных (вода, воздух) и пищевых объектах. Решение задачи возможно с применением концентрирования, особенно экстракционного. Для анализа воздуха рекомендуется метод пьезокварцевого микровзвешивания.**

© Коренман Я.И., 1999

**АРОМАТИЧЕСКИЕ  
СОЕДИНЕНИЯ –  
ЭКОАНАЛИТИЧЕСКИЕ  
ПРОБЛЕМЫ**

Я. И. КОРЕНМАН

Воронежская государственная технологическая академия

**ВВЕДЕНИЕ**

Одна из важнейших проблем современности – охрана окружающей среды и создание условий для ее улучшения экологически оптимальным путем. Защита природной среды предполагает постоянный аналитический контроль за состоянием разнообразных объектов, включающих воды различного генезиса, воздушные массы, почвы, растения, биологические объекты. Данные аналитического мониторинга необходимы для обеспечения чистоты природных объектов, фиксации ситуаций, требующих экстренного вмешательства для их защиты.

К широко распространенным высокотоксичным загрязнителям природных объектов относятся ароматические соединения: бензол, фенол и их производные, бензойные кислоты, нафтолы. Они содержатся в продуктах крекинга нефти и горючих сланцев, применяются в производстве фенолформальдегидных смол, капролактама, многочисленных красителей и лекарственных препаратов, в целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, производстве пестицидов, пластмасс. Кроме того, ароматические соединения попадают в сточные воды в результате смывов с полей остатков пестицидов. При хлорировании фенолсодержащих вод с целью их бактерицидной обработки образуются хлорфенолы, которые при окислении превращаются в диоксины – особо опасные канцерогены. Количество ежегодно поступающих в водоемы и выбрасываемых в атмосферу токсикантов – продуктов антропогенной деятельности достигает 10–11 млрд т.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) ароматических соединений в водах и воздухе варьируют в широком интервале. Ниже приведены сравнительные величины ПДК ароматических соединений и некоторых распространенных неорганических токсикантов (в мг/л).

Органические соединения	ПДК
o-Хлорфенол	0,0001
Фенол	0,001
Крезолы	0,001
Гваякол	0,01
Бензол	0,01

Органические соединения	ПДК
Толуол	0,01
Нитробензол	0,01
Нафтолы	0,1
Неорганические соединения	
Hg <sup>2+</sup>	0,02
Pb <sup>2+</sup>	0,1
Cd <sup>2+</sup>	0,3
Sn <sup>2+</sup>	0,6
Mn <sup>2+</sup>	0,8
Zn <sup>2+</sup>	1,2
Cu <sup>2+</sup>	1,5
Ni <sup>2+</sup>	1,6

Токсичность ароматических соединений на несколько порядков выше, они содействуют разрушению озонного слоя атмосферы, уничтожают микроорганизмы биологических очистных сооружений, вызывают неизлечимые болезни. Вреднодействующие ароматические соединения могут присутствовать в пищевых продуктах (крезолы в мясных копченостях, различные консерванты в компотах, джемах, вареньях).

#### КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Низкий уровень нормируемых концентраций ароматических соединений в водах и воздухе ставит перед химиками-аналитиками сложную задачу — разработать высокочувствительные, надежные и экспрессные способы определения токсикантов в объектах окружающей среды на уровне микроконцентраций. Задачу невозможно решить современными методами без предварительной стадии концентрирования. Первостепенное значение приобретает создание новых эффективных способов концентрирования. Для определения органических токсикантов в воде наиболее часто применяют экстракционное концентрирование, при анализе воздуха — сорбцию. Способ выделения и концентрирования ароматических соединений из анализируемой пробы выбирают в зависимости от условий и задач анализа, свойств индивидуальных компонентов или их суммы, метода детектирования концентрата.

Распространены следующие способы концентрирования: экстракция, ионообменная хроматография, упаривание, отгонка с водяным паром, вымораживание, ультрафильтрация. Известны такие комбинированные приемы концентрирования, как экстракция — упаривание, отдувка — сорбция.

Вымораживание применимо для концентрирования ароматических соединений со значительной растворимостью в воде при низких температурах. При охлаждении часть воды замерзает в виде компактного слоя льда, токсиканты остаются в незамерз-

шем слое жидкости. Удельная электропроводность служит для приблизительной оценки кратности концентрирования. Способ характеризуется селективностью, отсутствием потерь летучих компонентов, однако отличается низкими коэффициентами концентрирования. Ультрафильтрация предполагает перевод ароматических соединений в высокомолекулярные производные, это сокращает выбор способа анализа концентрата, кроме того, такое концентрирование связано с использованием специального оборудования.

Широко распространенный прием концентрирования и выделения ароматических веществ из водных сред состоит в отгонке с водяным паром и применяется для отделения летучих соединений от нелетучих. Ограничения способа связаны с длительностью операций и возможностью окисления веществ в процессе кодистилляции.

Для сорбционного концентрирования применяют древесный уголь, сорбенты органического происхождения — хромсорб, сефадексы, полисорбы. Сорбция осуществляется главным образом за счет образования комплексов с переносом заряда (комплексы типа  $\pi$ - $\pi$ ). Коэффициенты сорбционного концентрирования ароматических соединений, как правило, невысоки, что ограничивает практическое применение этого способа.

В сочетании с сорбцией часто применяют паровфазный анализ (отдувку), основанный на выдувании летучих компонентов из пробы газом (азот, гелий) и улавливании их в ловушке с сорбентом. Основные ограничения способа состоят в продолжительности операций и использовании газов высокой чистоты.

#### ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Экстракционные способы выделения и концентрирования характеризуются универсальностью, возможностью экспериментирования с концентрациями ароматических соединений в широком интервале, непродолжительностью операций, неразрушаемостью компонентов, простотой выполнения и экспрессностью. Выбор экстракционной системы для решения аналитической задачи регламентируется коэффициентами распределения ( $K_p$ ) и степенью извлечения, целесообразностью применения того или иного растворителя, селективностью определения отдельных компонентов смеси.

В качестве экстрагентов для концентрирования органических веществ из водных сред применяют растворители различных классов. Кислородсодержащие (спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, фосфор-, азот- и серосодержащие органические оксиды) и другие гидрофобные растворители (нитро- и галогензамещенные углеводороды) относятся к эффективным экстрагентам (механизм экстракции состоит в образовании межмолекулярных водородных связей экстрагента с извлекаемым

компонентом). Ниже приведены установленные в идентичных условиях коэффициенты распределения некоторых ароматических соединений в системах с экстрагентами разных классов (табл. 1).

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения некоторых ароматических соединений в системах органический растворитель–вода

Экстрагент	Фенол	<i>o</i> -Хлор-фенол	1-Нафтол	Бензойная кислота
Бутилацетат	48,5	174	340	30
Октиловый спирт	31,3	141	206	69
Бензол	2,07	28,5	78,0	–
Хлороформ	1,50	23,0	66,8	2,75
Гексан	0,20	7,10	3,3	0,05

Исследование экстракции ароматических соединений гидрофобными растворителями, традиционно применяемыми в органическом анализе, приводит к выводу об их недостаточной эффективности для достижения высоких коэффициентов концентрирования. Известны способы повышения экстракционных характеристик путем введения в водную пробу больших количеств электролитов. Многократная экстракция повышает коэффициенты концентрирования, однако существенно увеличивает продолжительность анализа, снижает его точность.

Извлечение ароматических веществ из водных сред органическими растворителями во многом определяется соотношением энергий сольватации и гидратации, которое максимально в системах с гидрофильными экстрагентами в присутствии электролитов (высаливатели). Применение гидрофильных растворителей расширяет выбор способов определения токсикантов в неводных средах (экстрактах).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДАХ

Для повышения эффективности извлечения нафтолов и их сульфопроизводных индивидуальными растворителями из водных сред применяли дериватизацию – перевод соединений в производные с большей молекулярной массой, которые, как правило, менее растворимы в воде и, следовательно,

полнее экстрагируются органическим растворителем. С этой целью воспользовались известными реакциями 1- и 2-нафтолов с нитритом натрия в сернокислой среде (реакция Либермана) и нафтол-моносульфоокислот с 4-аминоантипирином или амидопирином в присутствии аммонийного буферного раствора и окислителя (персульфат аммония). Введение нитрозогруппы (1-нитрозо-2-нафтол) повышает коэффициенты  $K_p$  при экстракции ароматическими углеводородами на один-два порядка. Практически полное извлечение достигается при экстракции галогенопроизводными углеводородов, например хлороформом. При экстракции хлороформом величины  $K_p$  продуктов нитрозирования 1-нафтола возрастают вдвое по сравнению с соответствующими коэффициентами для исходного соединения. В этих же условиях происходит 20-кратное повышение коэффициентов  $K_p$  деривата изомера – 2-нафтола (табл. 2).

Такие различия в относительных изменениях экстракционных характеристик исходного соединения (нафтолы) и продуктов нитрозирования связаны с таутомеризацией нитрознафтолов. В частности, ОН-группа в 1-положении (нитрозопроизводные 1-нафтола) обуславливает преимущественное образование соединений в хиноноксимной таутомерной форме, экстрагируемой в меньшей степени, чем нафтольная форма. Напротив, нитрозопроизводные 2-нафтола в основном присутствуют в нафтольной таутомерной форме, которая экстрагируется апротонными растворителями в большей степени вследствие значительного снижения растворимости нитрозопроизводного в воде. Дальнейшее определение производных нафтола и нафтолсульфоокислот проводят в реэкстрактах фотометрическими методами.

### МОДЕЛИ МЕЖФАЗНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Принципиальное значение приобретает создание моделей межфазного распределения, учитывающих влияние физико-химических свойств неводных растворителей (экстрагентов) на экстракционные характеристики распределяемых соединений. Для прогнозирования коэффициентов  $K_p$  в системах с экстрагентами одного гомологического ряда применяют уравнение Гаммета. Сведения о влиянии свойств распределяемых соединений на экстракционные характеристики в системах с фиксированным экстрагентом немногочисленны. Корреляционные

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения нафтолов и продуктов их нитрозирования при экстракции апротонными растворителями из водных растворов

Экстрагент	1-Нафтол	Дериват	Кратность изменения, $K_p$	2-Нафтол	Дериват	Кратность изменения, $K_p$
Гексан	3,29	1,60	0,5	1,80	18,0	10
Циклогексан	3,80	2,00	0,5	2,10	24,0	12
Толуол	62,7	27,0	0,5	48,4	420	8
Хлороформ	66,8	115	2,0	55,0	1100	20

взаимосвязи коэффициентов распределения родственных соединений, например ароматических кислот, позволяют не только прогнозировать экстракционные характеристики, но и оценить влияние электронных эффектов заместителей в молекулах кислот на механизм экстракции. Для получения таких корреляций применяют регрессионную модель:

$$\lg K_p = A_0 + A_1^* p K_i + A_2^* \lg T_{пл} + A_3^* \lg E_{ппн},$$

где  $K_p$  – коэффициент распределения кислоты между водой и экстрагентом,  $K_i$  – константа ионизации кислоты в водном растворе,  $T_{пл}$  – температура плавления кислоты,  $E_{ппн}$  – потенциал полунейтрализации кислоты в среде данного экстрагента,  $A_{0-3}$  – коэффициенты регрессии при исходных параметрах. Уравнение позволяет эмпирически оценить взаимодействия, обуславливающие переход кислот в органическую фазу в зависимости от их физико-химических параметров ( $K_i$ ,  $T_{пл}$ ,  $E_{ппн}$ ).

Эффективность полученной модели доказана в отношении трех экстрагентов (ацетон, нормальный и третичный бутиловые спирты) и 19 замещенных бензойной кислоты. Это не значит, что в отношении других экстрагентов функция неприменима. Видимо, при экстракции бензойных кислот иными органическими растворителями не учтены наиболее информативные характеристики кислот, например параметр гидрофобности или гидрофильности.

Влияние каждого параметра на механизм межфазного распределения кислот уменьшается в соответствии со снижением коэффициентов регрессии в полученных моделях. Так, определяющим фактором перехода кислот в фазу нормального бутилового спирта является сольватирующая способность растворителя, оцененная потенциалом полунейтрализации кислот (максимальный коэффициент регрессии соответствует параметру  $E_{ппн}$ ).

Полученные корреляционные уравнения адекватно описывают экстракцию ароматических кислот из водных и водно-солевых растворов ацетоном, нормальным и третичным бутиловыми спиртами ( $K_{эф} > 1$ ). Экспериментально полученные экстракционные характеристики кислот вполне удовлетворительно согласуются с вычисленными (разброс не превышает 10%). Предлагаемые модели применимы для прогнозирования коэффициентов распределения ароматических кислот в системах с различными экстрагентами (спирты, эфиры, кетоны). Использование аналогичных моделей снижает материальные затраты на анализ (реактивы, экстрагенты) и временной фактор при экспериментальном установлении коэффициентов распределения, а также уменьшает негативное воздействие органических растворителей, опасных для здоровья человека.

Наиболее селективны и надежны для определения ароматических соединений в водах после экстракционного концентрирования хроматографические и электрохимические методы. Большинство

ароматических соединений относится к летучим веществам, легко определяемым газохроматографически. Наибольшее распространение получили пламенно-ионизационные и электронно-захватные детекторы. Для концентрирования применяют растворители, температуры кипения которых существенно отличаются от  $t_{кип}$  определяемых веществ и поэтому не отражаются на величине аналитического сигнала (метилэтилкетон, ацетон, гексан, хлороформ). Электрохимические методы характеризуются более низкими пределами обнаружения ароматических соединений по сравнению с фотометрическими, воспроизводимостью и точностью получаемых результатов.

### АНАЛИЗ ВОЗДУХА

Для определения ароматических соединений в воздухе применяют пьезокварцевые сенсоры, которые позволяют исключить стадии отбора, консервации и перемещения пробы из места загрязнения в лабораторию. Решение проблемы возможно путем создания пьезосенсорных датчиков на основе кварцевых резонаторов, аналогичных по принципу получения аналитического сигнала системе типа “искусственный нос”. Основное требование при создании таких систем – активизация поверхности электродов резонатора пленкой сорбента. В качестве селективных и высокочувствительных сорбентов по отношению к ароматическим соединениям (фенол, бензол, толуол и их многочисленные летучие производные) изучены полиэтиленгликоли с молекулярными массами 2000–5000 и фазы на их основе с включениями хемоактивных реагентов (ионы переходных металлов, 4-аминоантипирин), вещества, применяемые в газовой хроматографии как неподвижные фазы (карбовакс, поливинилпирролидон, триэтанолламин, тритон X). При нанесении модификатора на поверхность электрода сенсора увеличивается концентрация активных центров сорбента, что приводит к возрастанию энергии адсорбции по сравнению с немодифицированным сенсором.

Оптимизированы условия модификации поверхности электродов резонатора, сорбции и получения аналитического сигнала ( $\Delta F$ ,  $\Pi$ ), восстановления и регенерации поверхности электродов. Для обеспечения надежных результатов детектирования ароматических соединений в воздухе найдены оптимальные массы модификаторов, температура детектирования, расход воздуха, изучено влияние природы электрода. Полученные данные позволяют селективно определять родственные соединения, например бензол и толуол, в воздухе при совместном присутствии. Изучено мешающее влияние сопутствующих веществ.

### АНАЛИЗ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Для получения мясных копченостей высшего качества применяют в основном длительное холодное

копчение коптильным дымом. В древесине в значительном количестве содержится лигнин, разлагающийся под действием температуры, в том числе на гваякол и фенол. При копчении эти вещества сорбируются жировыми клетками копченостей. По ГОСТу содержание фенольных соединений в мясных копченостях не нормируется, тем не менее они являются весьма опасными токсикантами.

Разработаны способы определения некоторых фенольных компонентов в мясных копченостях после экстракционного концентрирования. Для выделения ароматических соединений из мелкопомогенизированных копченостей в первую очередь осаждают белки (подщелачивание), раствор подкисляют и экстрагируют фенольные компоненты метилэтилкетонном в присутствии электролита ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ). Экстракт выпаривают под вакуумом и газохроматографически определяют содержание фенолов в анализируемом образце. Содержание этих компонентов в некоторых образцах копченых мясных продуктов приведено в табл. 3.

**Таблица 3.** Содержание фенольных компонентов в мясных копченостях, мг/100 г

Фенол	Сырокопченая колбаса		Окорок "Воронежский"
	"Московская"	"Сервелат"	
Фенол	0,85	1,15	0,36
Гваякол	2,34	2,61	1,39
<i>n</i> -Метоксифенол	1,07	1,42	0,97

В чае также содержатся ароматические соединения, в частности таннин и катехины. Для установления качества чая необходимо их количественное определение. Нами предложен способ, основанный на экстракционном концентрировании и неводном кондуктометрическом титровании. Таннин предварительно определяют методом осадительного кондуктометрического титрования (реакция с желатином), после фильтрования проводят концентрирование изобутиловым спиртом и непосредственно в экстракте кондуктометрически определяют

катехины по реакции комплексообразования с  $\text{Fe}^{3+}$ . При этом достигается высокая селективность и исключаются потери на стадии реэкстракции. Способ позволяет количественно определять таннин и катехины в чае при содержании на уровне 20–30 мг/кг сырья.

Во многие пищевые продукты для увеличения их срока годности добавляют консерванты ароматического происхождения, например бензойную и салициловую кислоты. Количественное определение этих веществ в фруктовых компотах, вареньях, мармеладах, джемах, включает пробоподготовку – экстракционное концентрирование нормальным бутиловым спиртом в присутствии NaCl и последующее потенциометрическое титрование концентрата раствором гидроксида тетраметиламмония в изопропиловом спирте. Минимально определяемая концентрация кислот 10 мкг/л, определению не мешают избытки уксусной и лимонной кислот.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974.
2. Грушко Я.М. Вредные органические соединения. Л.: Химия, 1982.
3. Вредные вещества в промышленности: Справочник / Под ред. Э.Н. Левиной, И.Д. Гадаскиной. Л.: Химия, 1985.
4. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений: Справочник. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос.ун-та, 1992.
5. Лейте В. Определение органических загрязнителей питьевых, природных и сточных вод. М.: Химия, 1975.

\* \* \*

Яков Израильевич Коренман, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежской государственной технологической академии, заслуженный деятель науки и техники РФ. Область научных интересов – теория экстракции органических соединений, создание новых методов концентрирования и определения микроколичеств ароматических соединений в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Автор шести монографий, справочника, трехтомного учебного пособия "Практикум по аналитической химии", более 500 статей, 80 изобретений.