

ИСМАИЛОВА РУМИЯ НЯЖИПОВНА

Исмаилова

**СОРБЦИОННО - И ЭКСТРАКЦИОННО-
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
АМИНОВ И ГИДРАЗИНОВ В ВОЗДУХЕ И ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2003г.

Работа выполнена на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Казанского государственного технологического университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Евгеньев Михаил Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Новиков Вячеслав Федорович

кандидат химических наук,
доцент
Гарифзянов Айрат Ризванович

Ведущая организация: Казанский государственный
технический университет
им. Туполева

Защита состоится « 30 » октября 2003 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, ул. Кремлевская, 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

РГГ-ИНАВИ БИБЛИОТЕКА \

ИМ. НИ ЯОБ<ЧЕКИКО*Т- \

КАЗАНСКОГО ГОС. УНИВЕРСИТЕТА

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан « 29 » сентября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

кандидат химических наук



А.Г. Зазыбин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Соединения с аминными функциональными группами представляют собой важнейшие классы органических соединений и широко используются в химической технологии и фармации. Многие из них (ароматические амины и гидразины) относятся к числу приоритетных загрязнителей окружающей среды.

Высокая токсичность аминосоединений в сочетании с проявлением физиологической активности при низких концентрациях требует применения методов определения веществ на уровне более низких содержаний, чем их предельно допустимые концентрации. Особую значимость приобретает аналитический контроль производственного воздуха и природных вод на наличие в них токсичных веществ, знание природы и концентрации загрязнителей. Чувствительное и селективное определение аминосоединений в экологических объектах является сложной задачей, поскольку в анализируемых пробах воздуха и воды, представляющих собой неустойчивые системы с постоянно изменяющимся составом, могут одновременно находиться органические и неорганические соединения различной природы. Сложный состав анализируемых матриц при низких содержаниях аналитов, а также специфика значительной части аминосоединений, имеющих высокую полярность, слабо выраженные хромофорные, электрофорные или флуорофорные свойства, ограничивает применение многих методов в анализе вследствие избирательности и чувствительности детектирования определяемых соединений.

Одним из путей развития методов определения сверхмалых содержаний аминосоединений, связано с предварительным сорбционным или жидкофазным концентрированием, сопровождаемое разделением смеси веществ различными вариантами хроматографии.

Эффективным приемом улучшения аналитических характеристик определяемых аминосоединений является их дериватизация, которая практически безальтернативна в тест-методах, например, при использовании хемосорбционных индикаторных трубок.

Цель работы состояла в выявлении условий чувствительного сорбционно-и экстракционно-хроматографического (ВЭЖХ с флуоресцентным и диодно-матричным вариантами детектирования) определения аминосоединений в природных водах и воздухе на основе селективных реакций химической модификации определяемых веществ.

Научная новизна: - на основании исследования сорбционных, элюационных и флуоресцентных свойств ряда промышленных красителей, содержащих аминные функциональные группы, выявлены соединения; перепек-

тивные для использования в качестве флуоресцентных маркеров для оценки движения подземных вод;

- обоснован выбор и установлены условия чувствительного экстракционно-хроматографического определения гидразина и 1,1-диметилгидразина в природных водах;

- установлены сорбционные свойства ароматических аминов и гидразинов хемосорбционными индикаторными трубками с иммобилизованным на силикагеле 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном и показана возможность их использования для чувствительного сорбционно-хроматографического определения токсичных веществ в воздухе.

Практическая значимость работы.

Предложены методики экстракционно-хроматографического определения следовых количеств гидразина и 1,1-диметилгидразина в природных водах.

Разработаны методики чувствительного экстракционно-хроматографического определения в водах промышленных красителей, использованных в качестве флуоресцентных маркеров для оценки движения подземных вод.

Предложены методики чувствительного тест- и хроматографического определения ароматических аминов и гидразинов на основе хемосорбционного концентрирования определяемых соединений из воздуха.

Экспериментальные результаты и выводы на их основе использованы в учебном процессе Казанского государственного технологического университета в курсе "Экологический мониторинг". Диссертационная работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (ISTC Projects # 498, 1891).

На защиту выносятся: - результаты изучения условий экстракционного и сорбционного концентрирования следовых количеств гидразина и 1,1-диметилгидразина из природных вод в виде производных п-диметиламинобензальдегида и 4-хлор-5,7-динитробензофуразана с последующим ВЭЖХ определением;

- сорбционные, элюационные и флуоресцентные свойства ряда аминоксоединений - промышленных красителей, результаты подбора среди них флуоресцентных маркеров для оценки движения подземных вод;

- условия хемосорбционного концентрирования ароматических аминов, гидразинов из воздушных сред в виде производных 4-хлор-5,7-динитробензофуразана и последующего хроматографического определения десорбированных с носителя производных токсичных соединений на основании результатов исследования состава селективного слоя, геомет-

рических параметров хемосорбционных индикаторных трубок, условий принудительного переноса анализируемой воздушной массы и количественной десорбции производных определяемых соединений с носителя.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на симпозиуме МНТЦ (Москва, 2000); Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001), Всероссийском симпозиуме "Тест-методы химического анализа" (Москва, 2001), V Всероссийской конференции "Экоаналитика-2003" (С.-Петербург, 2003), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), итоговых научных конференциях КГТУ (Казань, 1999 - 2001).

Публикации: по материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, заключения, выводов, и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 137 страницах, содержит 31 рисунка, 19 таблиц и библиографию 145 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе использована система ВЭЖХ HP 1100 (Hewlett-Packard, FRG), включающая четырехканальный градиентный насос HPG1311A с вакуумным дегазатором HPG1322A, ручной инжектор Reodyne 5525 HPG1328A, термостат колонки G1316A, диодно-матричный (ДМ) HPG1315A и флуоресцентный (ФЛ) HPG1321A детекторы с необходимым интерфейсом, 3D систему обработки результатов анализа ChemStation с программным обеспечением G2170AA. Разделение проводили на колонке Hypersil ODS 4-250 с использованием предколонки Hypersil ODS 4-50 мм. Объем инжектируемой пробы составлял 20 мкл.

Количественную обработку результатов хроматографических определений с различными вариантами детектирования проводили с использованием Химической Станции по площадям хроматографических пиков. Для оптимизации условий разделения использовано 3D представление хроматограмм в координатах «время - интенсивность сигнала — длина волны».

Полноту превращения аминов в производные, степень извлечения производных при экстракционном концентрировании определяли по результатам хроматографического анализа. Для этого использованы синтетически выделенные производные этих соединений.

Спектры поглощения соединений регистрировали на спектрофотометре СФ-26, кислотность растворов контролировали рН-милливольтметром MV-87S. Используются концентрирующие патроны Диапак, Диапак С16

(Биохиммак, Москва), ZORBAX SPE C18, устройство для фильтрования проб НФ-25 с тефлоновыми мембранами (Медикант, Орел). В качестве побудителя расхода воздуха применяли электроаспиратор ЭА-30.

Использованы хроматографически чистые ацетонитрил и метанол (Криохром, Санкт-Петербург). Вода хроматографической чистоты получена на установке Simplicity 185 (Millipore, Франция). Экстрагенты (хлороформ, хлористый метилен, тетрахлорид углерода, амиловый и изоамиловый спирты, диэтиловый эфир) и реагенты (п-диметиламинобензальдегид, бензальдегид, салициловый альдегид) квалификации «хч» использованы без дополнительной очистки. 4-Хлор-5,7-динитробензофуразан и 7-хлор-4,6-динитробензофураксан представлены доц. Левинсоном Ф.С.

В качестве пористого носителя использован активированный силикагель марки ШСМ с размерами зерен 0,1-0,3 мм. Иммобилизация БФЗ на силикагель проводилась пропиткой носителя рассчитанным объемом ацетонитрильного раствора реагента. Сорбент с иммобилизованным реагентом помещали в стеклянные трубки, фиксируя их положение тампонами из стекловаты.

Для создания паровоздушных смесей аминов использован герметичный бокс, в котором проводили испарение ацетонитрильного или метанольного растворов определяемых веществ с рассчитанным содержанием аминов. Однородность концентрации веществ в воздушной среде создавалась вентиляционной установкой. Градуировка концентрации определяемых веществ в боксе проводилась хроматографическим методом с использованием поглотительных сосудов Рыхтера.

При изучении хемосорбционных свойств носителей отбор анализируемой воздушной матрицы проводили через трубку, содержащую сорбент с иммобилизованным БФЗ. Полноту хемосорбции определяли методом ВЭЖХ после десорбции производных метанолом и ацетонитрилом.

Степень извлечения из воздуха определяемых соединений хемосорбционными трубками определяли с помощью контрольных трубок с присоединенными к ним на выходе поглотительными сосудами Рыхтера, содержащими раствор серной кислоты.

В качестве флуоресцирующих индикаторов испытаны промышленные красители производства АОТ ХИМПРОМ (Новочебоксарск), а также флуоресцеин.

Статистическая обработка результатов проведена с использованием опций Химической Станции.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ В ВОДАХ

Многие из промышленных красителей обладают флуоресцентными свойствами и потенциально пригодны для использования в качестве флуоресцентных маркеров. Изучена возможность использования ряда красителей в качестве флуоресцентных маркеров.

Хроматографическое разделение маркеров проводили с использованием градиентного элюирования, интегрированной системы ДМ и ФЛ детектирования и трехмерного представления спектральной информации. Спектральные характеристики красителей, полученные при ДМ детектировании, использовали для оптимизации условий регистрации флуоресцентных свойств индивидуальных соединений.

Сводные данные оптимизированных с помощью 3D Химической Станции спектральных характеристик, выбранных на основе изучения флуоресцентных индикаторов с ДМ и ФЛ детектированием, приведены в табл. 1. В ней же представлены спектральные данные для флуоресцеина, использованного в качестве стандартного флуоресцентного маркера, по отношению к которому проведено сравнение свойств исследуемых красителей.

Для определения следовых содержаний флуоресцентных индикаторов в анализируемых водах изучены индивидуальные характеристики флуориметрического детектирования соединений при оптимизированных условиях возбуждения (табл. 2). Интенсивность флуоресценции для всех соединений приведена к массовой концентрации индикаторов.

При исследовании возможностей флуоресцентной спектроскопии для оценки движения подземных вод и подбора новых флуоресцентных маркеров использовали сорбционное концентрирование флуоресцирующих веществ концентрирующими патронами (объем водной фазы 100–200 мл, элюента 2 мл).

Градуировочные зависимости для определения красителей по интенсивности флуоресценции (Lu-сек) в зависимости от содержания индикаторов (мг/л) описываются уравнениями регрессии:

активный фиолетовый К $S = 3,2 + 21238 C_x$ ($r = 0,9996$)

прямой ярко-зеленый СВ4Ж $S = 2,6 + 980 C_x$ ($r = 0,9992$)

ярко-голубой К $S = 3,9 + 8896 C_x$ ($r = 0,9988$)

ярко-голубой КХ $S = 6,1 + 10414 C_s$ ($r = 0,9993$)

прямой алый $S = -2,0 + 4235 C_x$ ($r = 0,9976$)

Таблица 1

Спектральные условия детектирования флуоресцирующих красителей при их хроматографическом определении в природных водах

Флуоресцентное вещество	Диодно-матричный детектор, $\lambda_{\text{мд}}$, нм	Флуоресцентный детектор	
		Длина волны возбуждения, $\lambda_{\text{в}}$, нм	Длина волны эмиссии, $\lambda_{\text{эм}}$, нм
Ярко-голубой К	240 600	260	360
Ярко-голубой КХ	260 600	260	360
Прямой ярко-зеленый СВ4Ж	260 390 625	230	360
Прямой желтый СВКН	220 400	230	430
Активный фиолетовый 4К	240 560	230	360
Прямой алый	240 500	230	340
Флуоресцеин		230	518

Изучена вероятность влияния возможных сорбционных, окислительных процессов и биodeградации исследуемых соединений на концентрацию флуоресцентных маркеров в подземных водах. Для оценки влияния совокупности этих процессов установлено изменение содержания маркеров при контакте водных растворов красителей с аллювиальной почвой в течение 38 дней при 10°C (табл. 3).

Хроматографические исследования показали, что, по-видимому, основной вклад в уменьшение содержания всех индикаторных веществ в водной фазе при их контакте с почвой в экспериментальных условиях вносили сорбционные явления. Спектральные характеристики красителей использованы для оптимизации условий детектирования маркеров в природных водах.

Селективность и высокая чувствительность регистрации сигнала при комбинированном диодно-матричном и флуоресцентном детектировании позволили провести испытания флуоресцентных маркеров в природных водах в условиях ПО «Татнефть» (рис. 1). Идентификация маркеров

проведена с использованием библиотеки спектральных данных и методом добавок.

Изменение интегральной интенсивности хроматографических пиков, соответствующих исследуемым маркерам, в зависимости от времени отбора образцов воды приведены на рис. 2. Чувствительная система флуоресцентного детектирования позволяет обнаруживать флуоресцентные маркеры практически в течение 2 месяцев с момента ввода в подземные воды. Это позволяет по содержанию маркеров в анализируемых образцах проводить оценку движения подземных вод.

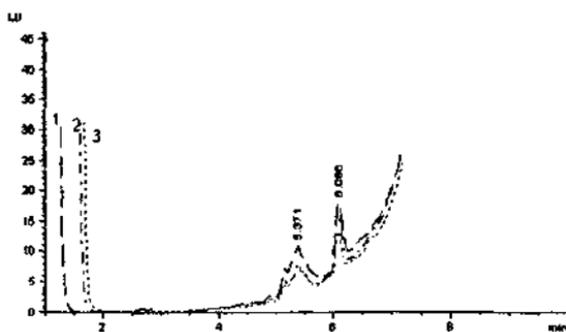


Рис. 1. Хроматограмма образца природной воды с флуоресцентным детектированием, используемая для определения содержания в них флуоресцентных маркеров

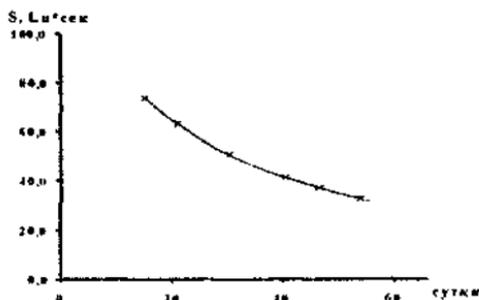


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала флуоресцентного детектора от времени отбора проб анализируемой воды

Таблица 2

Относительная интенсивность флуоресценции (Бихсек) флуоресцентных индикаторов, отнесенная к массовой концентрации вещества, в элюентах различного состава

Индикаторное вещество	Интенсивность сигнала ФЛ детектора	
	Элюент	
	Ацетонитрил - буфер (рН4.0, 85/15 объемн.)	метанол
Ярко-голубой К	575,5	208
Ярко-голубой КХ	745	208
Прямой ярко-зеленый СВ4Ж	250	293,5
Прямой желтый СВКН	400	1074
Активный фиолетовый 4К	29419	19355
Прямой алый	200	1959
Флуоресцеин	—	5814

Таблица 3

Сорбционные свойства флуоресцентных индикаторов различной природы после контакта с почвой при температуре 10° в течение 38 дней по результатам ФЛД-ВЭЖХ анализа их водных растворов

Индикатор	Сохранилось флуоресцентного индикатора после контакта с почвой, в % к исходному
Активный фиолетовый 4К	43
Ярко голубой КХ	36
Ярко голубой К	46
Прямой ярко-зеленый	85
Прямой желтый СВКН	80
Флуоресцеин	72
Прямой алый	64

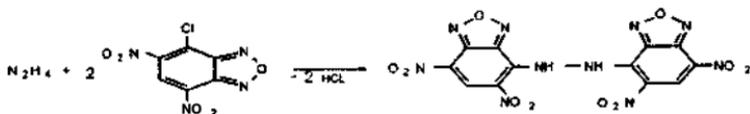
Таким образом, результаты исследования сорбционных и флуоресцентных свойств ряда промышленных красителей указывают на возможность их использования в качестве флуоресцентных маркеров, пригодных для оценки движения подземных вод.

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА И 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ВОДАХ

Изучена возможность экстракционно-хроматографического определения гидразина и 1,1-диметилгидразина в природных водах по нормативным требованиям рыбохозяйственных водоемов. Химические свойства этих соединений не позволяют использовать обычные приемы концентрирования этих веществ. В связи с этим были проанализированы условия проведения аналитических реакций, а также экстракционные равновесия для производных гидразина с п-диметилбензальдегидом, другими ароматическими альдегидами и также с 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном.

Независимо от использованных экстракционных систем регистрируется низкая степень извлечения гидразина (менее 20%) в виде продуктов конденсации с альдегидами. Аналогичные результаты получены и при использовании концентрирующих патронов.

В тоже время 5,7-динитробензофуразановое производное гидразина извлекается количественно при однократной экстракции изоамиловым спиртом или его смесями с галогенуглеводородами (табл. 4). Эффективное экстракционное концентрирование характерно и для бензофуразанового производного 1,1-диметилгидразина (табл. 5). Это позволило разработать чувствительные и селективные методики экстракционно-хроматографического определения гидразина и 1,1-диметилгидразина в природных водах с пределами обнаружения веществ 0,05мкг/л для гидразина и 0,002 мкг/л для 1,1-диметилгидразина.



Методики были использованы для определения гидразина в озере Кабан, содержание которого оказалось почти в 3 раза выше нормированных показателей (рис. 3).

Представленные экспериментальные данные, таким образом, указывают на высокую эффективность сочетания селективной реакции дериватизации определяемых веществ и чувствительного детектирования. В результате этих аналитических процедур достигаются ПрО, соответствующие физиологическому действию токсикантов в природных водах (более низких, чем значения их ПДК).

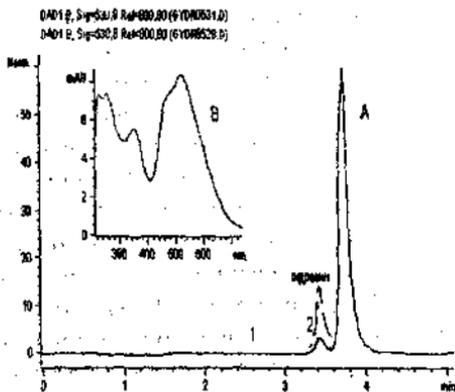


Рисунок 3. - А - хроматограмма воды озера Кабан после экстракции изоамиловым спиртом (объем пробы 200 мл, экстрагента 10 мл); В - спектр поглощения 5,7-динитробензофуразанового производного гидразина. Элюент - ацетонитрил - 0,02 М фосфатный буфер с pH 3,5-4,0(85:15)

Таблица 4

Влияние pH на степень извлечения 5,7-динитробензофуразанового производного гидразина из водных сред. ($C_{\text{проби}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ М/л, объемы водной и неводной фаз 10 мл, 25° , $i=4$)

pH воды	Степень извлечения		
	Экстрагент		
	Изоамиловый спирт	Изоамиловый спирт-метиленхлорид (70:30)	Изоамиловый спирт-метиленхлорид (50:50)
3,00	0,99	0,94	0,84
4,15	0,98	0,91	0.64
5,50	0,85	0,73	0,49
6,52	0,40	—	-
7,05	0,35	-	-

Таблица 5

Влияние рН на степень извлечения 5,7-динитробензофуразанового производного 1,1-Диметилгидразина при 25 °С. $C_{\text{пр.изв}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М/л, $V_{\text{орг. ф.}} = 10$ мл, $V_{\text{води. фазы}} = 100$ мл.

Экстрагент	рН анализируемой воды					
	1,99	3,09	4,11	5,21	6,06	6,95
хлороформ	0,90	0,96	0,98	0,98	0,87	0,65
метиленхлорид	0,80	0,78	0,76	0,7	0,60	0,52
изоамиловый спирт	0,63	0,60	0,62	0,53	0,44	0,22

Следует также отметить, что проведение селективной реакции химической модификации определяемых веществ приводит к упрощению хроматограмм природных матриц сложного состава. Это важно при проведении рутинных аналитических определений, так как облегчает процесс идентификации определяемых веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И ГИДРАЗАНОВ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

Одним из приемов определения токсичных веществ в воздухе служит использование индикаторных трубок, основанных на химической сорбции. Они могут использоваться как в линейно-колористическом варианте с визуальным детектированием, так и в качестве хемосорбционных пробоотборников с инструментальным вариантом детектирования сигнала. Изучена эффективность хемосорбционного концентрирования ряда ариламинов из паровоздушных смесей на носителях с иммобилизованным БФЗ.

Индикаторные трубки при определении ариламинов в воздушных средах образуют производные с характерной для веществ окраской, развитие окраски завершается практически в момент аспирации анализируемого воздуха. Образующиеся производные устойчивы во времени. Это важно для документирования результатов анализа.

Оптимизированы состав селективного слоя хемосорбционных трубок (носитель, размеры его зерен, геометрические характеристики индикаторных трубок, условия иммобилизации реагента на носитель, десорбция производных с носителя), условия хроматографического определения, условия принудительного переноса анализируемой воздушной массы (скорость аспирации)

Изучение влияния скорости аспирирования анализируемого воздуха показало, что при больших, чем 1,0 л/мин скоростях возрастает сопро-

тивление массопереносу и наблюдается частичный проскок анализируемого вещества, (табл. 6).

Оптимальной по размеру зерен оказалась фракция 0,1-0,3 мм силикагеля. При более крупном размере зерен наблюдался проскок определяемых веществ и неравномерное окрашивание индикаторной массы, а при использовании мелкодисперсных фракций из-за повышения сопротивления массопереносу длина окрашенного слоя уменьшается. Из-за динамических условий переноса определяемых веществ на хемосорбцию влияют диаметр индикаторной трубки и длина слоя носителя в нем. Оптимальная толщина слоя индикаторной массы при внутреннем диаметре стеклянной трубки 4,2 мм составляла 1,5 см (табл. 7). Нанесение реагента проводилось пропиткой силикагеля в виде их ацетонитрильных растворов с последующим испарением растворителя в вакууме.

Оптимальные условия пробоотбора при хемосорбционном концентрировании следующие: скорость 0,2 - 1,0 л/мин, диаметр трубки 4,2 мм, концентрация реагента 1% и более, масса носителя 0,08 г, размер зерен 0,1-0,3 мм, десорбция производного 2,5 мл CH_3OH (CH_3CN). При этих условиях обнаруживается хорошо выраженная зависимость между толщиной окрашенной зоны и содержанием токсичных веществ в воздушной среде. Характерная окраска производных определяемых веществ на селективном слое трубки в сочетании с линейно-колористической зависимостью окрашенного слоя от содержания токсиканта позволяет визуально оценить природу определяемых веществ и их концентрацию в анализируемой матрице (рис. 4). Предел обнаружения токсикантов при визуальном детектировании аналитов ниже, чем их предельно допустимые концентрации и составляет 0,05-0,1 мг/м^3 при объеме аспирируемого воздуха 10 л.

При малых содержаниях определение токсикантов в воздухе проводилось методом ВЭЖХ после десорбции их производных с носителя.

Уравнения градуировочных зависимостей без концентрирования сорбата записываются как:

$$S(\text{mAU-s}) = 1,1 + 475,8C_x (\text{мг/м}^3), r = 0,9996, \text{ анилин};$$

$$S(\text{mAU-s}) = 1,2 + 328,2-C_x (\text{мг/м}^3), r = 0,9985 \text{ 4-хлоранилин};$$

$$S(\text{mAU-s}) = 1,2 + 248,8-C_x (\text{мг/м}^3), r = 0,9988 \text{ 2,5-дихлоранилин};$$

$$S(\text{mAUxs}) = 1,2 + 1050x C_x (\text{мг/м}^3), r = 0,9994 \text{ гидразин};$$

$$S(\text{mAUxs}) = 0,2 + 238,8x C_x (\text{мг/м}^3), r = 0,9998, \text{ 1,1-диметилгидразин};$$

$$S(\text{fmAUxs}) = 0,17 + 414,7 x C_x (\text{мг/м}^3), r = 0,9994, \text{ RN-диметиланилин}.$$

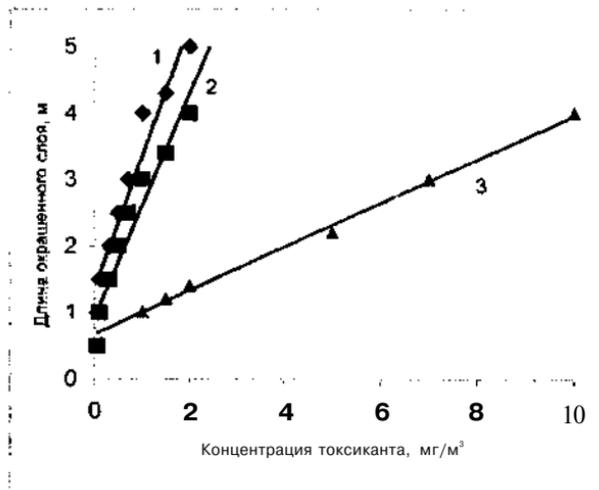


Рис. 4. Влияние концентрации анилина, 1,1-диметилгидразина и дифениламина на длину окрашенного слоя индикаторной трубки. 1 - ДФА (БФЗ); 2 - ДМГ (БФЗ); 3 - анилин (БФО)

Таблица 6

Влияние скорости аспирации воздуха на степень извлечения аминов из воздушной среды хемосорбционными тест-трубками на основе 4-хлор-5,7-динитробензофуразана ($C_x = 0,5 \text{ мг/м}^3$, время аспирации 10 мин)

Скорость аспирации, л/мин	Степень извлечения, %				
	Анилин	4-Хлоранилин	2,5-Дихлоранилин	Дифениламин	1,1-диметилгидразин
0,2	98 ± 3	89 ± 2	77 ± 3	-	-
0,4	99 ± 2	90 ± 2	75 ± 3	73 ± 2	97 ± 3
0,6	97 ± 2	91 ± 2	76 ± 2	55 ± 2	97 ± 2
0,8	97 ± 2	90 ± 2	74 ± 2	51 ± 2	94 ± 2
1,0	96 ± 3	88 ± 3	74 ± 2	50 ± 2	90 ± 3
1,2	93 ± 3	86 ± 3	73 ± 2	-	91 ± 3
2,0	60 ± 4	52 ± 3	45 ± 4	-	-

Пределы обнаружения веществ при концентрировании сорбата отгонкой растворителя достигают $0,7 \text{ мкг/м}^3$. Это позволяет контролировать состав воздуха при содержаниях токсикантов на уровне их физиологического воздействия на человека. Результаты линейно-колористического и хроматографического определения ряда аминосоединений приведены в таблице 8.

Таблица 7

Влияние длины поглощающего слоя на степень хемосорбционного извлечения анилина, 4-хлоранилина, 2,5-дихлоранилина. ($C_x = 0,5 \text{ мг/м}^3$, $V_{\text{асп}} = 0,8 \text{ мл/мин}$, время 10 мин, $d_{\text{тр}} = 4,5 \text{ мм}$, $n=3$)

Длина поглощающего слоя, см	Степень извлечения, %		
	Анилин	4-Хлоранилин	2,5-Дихлоранилин
0,5	70 ± 3	60 ± 3	45 ± 4
0,7	87 ± 3	78 ± 3	63 ± 3
1,0	97 ± 2	89 ± 2	74 ± 2
1,5	99 ± 2	90 ± 2	74 ± 2
2,0	97 ± 2	90 ± 2	75 ± 2

Таблица 8

Результаты линейно-колористического и ВЭЖХ определения ароматических аминов и гидразинов в воздухе хемосорбционными трубками

Амин	Введено, мг/м^3	Найдено линейно-колористически, $x \pm Ax$	Найдено ВЭЖХ, $x \pm Ax$
Анилин	0,100	$0,11 \pm 0,02$	$0,118 \pm 0,010$
	1,000	$1,12 \pm 0,15$	$1,060 \pm 0,080$
4-хлоранилин	0,1	$0,09 \pm 0,02$	$0,109 \pm 0,008$
2,5-дихлоранилин	0,1	$0,75 \pm 0,02$	$0,105 \pm 0,009$
гидразин	0,1	$0,10 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,008$
1,1-диметилгидразин	0,100	$0,12 \pm 0,02$	$0,095 \pm 0,006$
	1,000	$0,95 \pm 0,15$	$1,070 \pm 0,070$
	2,000	$2,10 \pm 0,32$	$2,120 \pm 0,180$
дифениламин	0,1	$0,087 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,007$

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования хромофорных, флуорофорных, сорбционных и элюационных свойств ряда красителей, содержащих аминные функциональные группы, выявлены соединения, перспективные для использования в качестве флуоресцентных маркеров в гидрогеологических исследованиях. Разработаны методики хроматографического определения

красителей в природных водах с флуоресцентным детектированием, пределы обнаружения веществ составляют $2-10^{10}$ моль/л. Методики использованы для определения флуоресцентных маркеров движения подземных вод.

2. Установлены закономерности экстракции продуктов конденсации гидразина с п-диметиламинобензальдегидом, другими альдегидами и 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном. Показано преимущество использования 4-хлор-5,7-динитробензофуразана для экстракционного концентрирования гидразина и 1,1-диметилгидразина из природных вод. Разработаны методики экстракционно-хроматографического определения гидразина (ПрО 0,05 мкг/л) и 1,1-диметилгидразина (ПрО $2-10^{13}$ мкг/л) в природных водах в виде 5,7-динитробензофуразановых производных с диодно-матричным детектированием. Методики использованы для определения содержания гидразина в воде озера Кабан.

3. Выявлены закономерности хемосорбционного концентрирования ароматических аминов и гидразинов из воздушной среды в виде 5,7-динитробензофуразановых производных. Установлены оптимальные составы сорбента, хромофорных реагентов, способов их иммобилизации на носителе, геометрических параметров хемосорбционных трубок, условий аспирации анализируемой воздушной среды, количественной десорбции производных определяемых веществ, их устойчивости при концентрировании сорбата.

4. Предложены методики сорбционно-хроматографического определения ароматических аминов и гидразинов в воздухе с диодно-матричным детектированием с пределами обнаружения веществ $0,7$ мкг/м³.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Евгенийев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Победимский Д.Г. Экстракционно-хроматографическое определение 1,1-диметилгидразина в водах с диодно-матричным детектированием //Заводская лаборатория. - 2000. - Т.66. - N 7. - С. 14-16.

2. Евгенийев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н. Экстракционно-хроматографическое определение гидразина в природных водах в виде 5,7-динитробензофуразанового производного с диодно-матричным детектированием//Журн. аналит. химии. - 2000. - Т. 55. -N 10.-С. 1038-1043.

3. Evgen'ev M.I., Evgen'eva I. I., Garmonov S. Y., Ismailova R.N. Workplace monitoring of hydrazines and aromatic amines using dinitrobenzoxadiazole-coated silica gel cartridges and liquid chromatography. Abstr. Symp. ISTC project M. - 2000. - P. 26-30.

4. M.I. Evgen'ev, I. I. Evgen'eva, Garmonov S. Y., Ismailova R.N. Validation of the air sampling procedure and analysis of hydrazines and aromatic amines. Symp. ISTC project M. -2000. - P. 44-48.

5. Евгенийев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н. Гидразин и полициклические ароматические углеводороды в природных водах и питьевой воде г. Казань. Вестник ТО РЭА. - 2001. - N 3-4. - С. 89-92.

6. Евгенийев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Белов П.Е. Сорбционно-хроматографическое определение ароматических аминов и гидразинов в воздухе. Тез. докл. Поволжской конф. по аналит. химии. - 2001. - С. 114.

7. Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Зайнутдинов Л.А., Исмаилова Р.Н., Минуллин Р.М. Флуоресцентные метки для определения движения подземных вод. Там же. - С. 115.

8. Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Зайнутдинов Л.А., Исмаилова Р.Н., Минуллин Р.М. Флуоресцентный тест-метод определения движения подземных вод. Тез. докл. симп. "Тест-методы хим. анализа" М.- 2001. - С. 40.

9. Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н., Белов П.Е. Трубки для визуального и сорбционно-хроматографического определения ароматических аминов и гидразинов в воздухе. Тез. докл. симп. "Тест-методы химического анализа". М.- 2001. - С. 48.

10. Евгенийев М.И., Евгеньева И.И., Гармонов С.Ю., Исмаилова Р.Н. Сорбционно-хроматографическое определение анилина, 4-хлораншина и 2,5-дихлоранилина в воздухе // Жури, аналит. химии. - 2003. - Т. 58. - N 6. - С. 604-610.

Заказ 278

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68