

In the process of stripping ammonia in an alkaline environment, it is observed that the volume of air and its speed must make 7.5 dm³/min for the temperatures of 20 °C. At the temperature of DWW of 40 °C it is economically expedient to reduce the intensity of its pressurization to 3.0 dm³/min.

Bringing of alkaline sediment with high maintenance of salts in the soil negatively affects the growth of plants, though it stimulates the process of germination of grain-growing. Growth of pumpkin is considerably repressed, in comparison to grain-crops, which is caused by high salt of soils and less resistance of pumpkin to this index. In addition, high amount of toxic substances stipulates pointlessness of bringing of such sediment in soil.

From the ecological and economic point of view, it is rational to obtain the oxide of calcium from sediment by a thermal method, to be reused on the stage of cleaning DWW by reagents.

Keywords: infiltration of dumps, fertilizer, sediment, calcium oxide.

Матеріал надійшов 12.12.2015

УДК 543.06:543.89

Мага І. М.

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ АЗОДЕРИВАЦІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ 2-ХЛОРОФЕНОЛУ МЕТОДОМ ВИСОКОЕФЕКТИВНОЇ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Досліджено умови азодеривації 2-хлорофенолу з 4-нітрофенілдіазоній катіоном. Встановлено оптимальні умови проведення реакції: рН 9–11,5; 20-кратний надлишок реагенту, 60-хвилинна експозиція реагуючих речовин. Лінійна залежність площі хроматографічного піка від концентрації 2-хлорофенолу спостерігається в межах 25–5000 мкг/л. Розроблено методуку визначення 2-хлорофенолу в ґрунтах методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Методуку апробовано на модельних розчинах та на реальному об'єкті. Проведено метрологічну обробку результатів.

Ключові слова: 2-хлорофенол, реакція азодеривації, методика визначення, ВЕРХ.

За звичайних умов 2-хлорофенол (ХФ) – безбарвна рідина із запахом, розчинний у воді, етанолі, етері та інших органічних розчинниках, $t_{пл} = 8,7\text{ °C}$, $t = 174,9\text{ °C}$, густина 1,2634 г/см³ (20 °C) [1, с. 278]. Використовується для промислового органічного синтезу. Має високу токсичність, всмоктується через шкіру, може спричинити смерть. Є продуктом метаболізму пестицидів, барвників тощо.

ХФ у природному середовищі утворюється в процесі метаболізму водних організмів, при біохімічному розпаді і трансформації органічних речовин, що протікають як у водному шарі, так і в донних відкладах, у результаті біодеградації пестицидів. Хлорофеноли та феноли [2, с. 5781] є одними з найпоширеніших забруднювачів, що надходять у поверхневі води зі стоками. Вміст фенолів може перевищувати 10–20 г/л у досить

різноманітних поєднаннях. Тому води з сумарним вмістом 20 мкг/л фенолів вважаються слабо забрудненими.

Останнім часом з'явилося декілька методик визначення ХФ. Використання газової хроматографії показано в декількох авторів (у співавторстві). Так, М. Сараджі (M. Saraji) [3, с. 45–53], Т. Стойчев (T. Stoichev) [4, с. 524–528], С. Айдін (S. Aydin) [5, с. 1143–1149] провели ХФ дериватизацію з ацетангідридом і використали електронезахоплювальний детектор. Процес визначення реакцією дериватизації протягом 10 хв при 25 °С, зокрема, включив С. Айдін (S. Aydin) [5, с. 1143–1149]. Екстрагували 100 мл хлороформу, центрифугували при 4000 об/хв протягом 5 хв. Г. Сурікумаран (H. Surikumaran) та інші дослідники [6, с. 2342–2351] застосовували ацетилювання і хроматографували полум'яно-іонізаційним детектором. Методом газової хроматографії з тандемною мас-спектрометрією визначали ХФ у виноробній продукції [7, с. 11–16].

Визначення ХФ методом ВЕРХ наведено в дослідженнях [8, с. 2109–2116]. Застосовано протитоковий метод хроматографії для збагачення та очищення ХФ з використанням двофазової системи розчинників іонна рідина – модифікований дихлорметан, що містить 2 % 1-бутил-3-метилімідазолій-біс-(трифторметансульфоніл) імід, і вода. Потім ХФ елюють лужною рухомою фазою і визначають ВЕРХ.

Відомі й інші методи визначення ХФ, зокрема електролітичний [9, с. 3244–3250] тощо.

У цій роботі досліджено умови проведення реакції азосполучення ХФ з 4-нітрофенілдіазоній катіоном. Мета роботи – вивчити оптимальні умови утворення та вилучення азодеривату і розробити методику визначення ХФ методом ВЕРХ.

Експериментальна частина

Водний розчин ХФ («Fluka») готували розчиненням 128,5 мг ХФ у бідистильованій воді, переносили в мірну колбу місткістю 100 см³ і доводили до мітки. Водний розчин 4-нітрофенілдіазонію у вигляді тетрафторборатної солі, синтезованого за [10], готували розчиненням у бідистильованій воді та одержували концентрацію 2,5 мг/см³.

Використовували ацетонітрил (Merck, для рідинної хроматографії), гексан (х.ч.), толуен (х.ч.), о-ксилен (ч.д.а.), дихлорметан (х.ч.), хлороформ (х.ч.), дихлоретан (ч.д.а.), етилацетат (ч.д.а.), бутилацетат (ч.д.а.), ізоамілацетат (ч.д.а.), динатрій сульфат безводний (ч.д.а.), натрій гідроксид NaOH (ч.д.а.), бідистильовану воду.

Препаративне виділення азосполуки. У стакані місткістю 100 см³ розчинили 60 мг ХФ у 50 см³ водно-етанольного розчину і після розчинення наважки аміну додали 20 см³ розчину 4-нітрофенілдіазонію у воді (2,5 мг/см³). Створили рН 10 за допомогою розчину NaOH. Випав буроранжевий осад, який перенесли у воронку з фільтром (біла стрічка) і промили декілька разів водою. Потім осад розчинили в 60 см³ дихлорметану і в ділильній воронці двічі промили бідистильованою водою. Органічну фазу злили і просушили безводним сульфатом натрію. Розчин профільтрували, органічний розчинник випарили у вакуумі.

Концентрацію гідроген-іонів вимірювали на рН-метрі Mettler Toledo (Швейцарія). Оптичну густину розчинів визначали на спектрофотометрі СФ-46, а спектри поглинання записували на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 3B (США). ІЧС записували на приладі Abator (фірма «Nicolatt», США). Хроматографічні дослідження проводили на рідинному хроматографі Perkin-Elmer (США) зі спектрофотометричним детектором. Хроматографування проводили в ізократичному режимі: колонка сталева (250 x 4,6 мм вн. д.), заповнена фазою «Сіласорб С18», рухома фаза ацетонітрил : вода = 70 : 30, детектування проводили при $\lambda = 359$ нм, об'єм проби, що вводиться, 20 мкл, швидкість подачі рухомої фази 1,2 см³/хв. Хроматограф Waters Nova-Pak C18, (150 x 2,1 мм вн. д.) при градієнтному елюванні в системі ацетонітрил – вода. Використовували лінійний градієнт від 50 % ацетонітрилу (вихідний склад) до 90 % ацетонітрилу за 10 хв, швидкість подачі елюенту 0,25 мл/хв. Хроматографічні результати обробляли за допомогою програм «Мультіхром» і «Millenium».

Результати та їх обговорення

Схему реакції утворення триазину наведено в роботі [11, с. 328]. Було проведено препаративне виділення азосполуки.

Вплив гідроген-іонів на утворення азодеривату ХФ досліджували в межах рН 3,6–13,7, середовище створювали за допомогою розчинів HCl та NaOH.

На відміну від амінів, феноли взаємодіють з діазоній-катіоном у більш лужному середовищі [12, с. 124] (рис. 1), як показують експерименти, оптимальним є рН 9–11,5. Зменшення виходу триазину ХФ при рН < 8 зумовлено домінуванням нереакційноздатної молекулярної його форми, а зменшення при рН > 12 – зниженням концентрації діазоній-катіона [11].

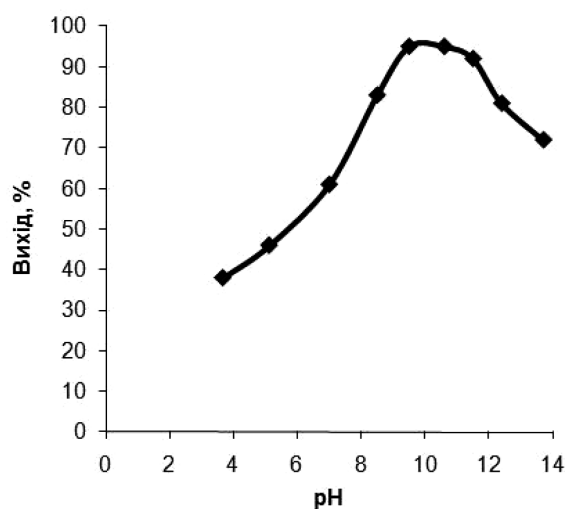


Рис. 1. Залежність виходу азодеривату 2-хлорофенолу від рН середовища

Утворення азодеривату ХФ значною мірою залежить від концентрації реагенту. Для вивчення такого впливу поставлено низку дослідів, у яких концентрацію діазоній-катиона змінювали в межах від 1 до 30-кратної кількості по відношенню до кількості ХФ. Азодериват утворюється вже при співвідношеннях компонентів 1 : 1 в кількості майже 50 % теоретично розрахованого виходу речовини (рис. 2). При подальшому збільшенні концентрації діазореагенту до 10-кратної його кількості різко зростає кількість утворення азодеривату. При концентраціях більше ніж 10-кратних кількостей досягається майже повне утворення азосполуки (рис. 2). У подальших дослідженнях використовували 20-кратний його надлишок.

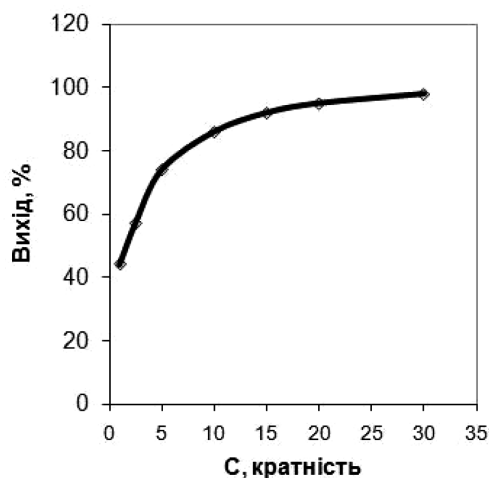


Рис. 2. Вплив концентрації (кратність) 4-нітрофенілдіазоній катиона на вихід азодеривату 2-хлорофенолу

Вивчено кінетику утворення азосполуки. З графіка видно, що майже половина теоретично розрахованого виходу азодеривату утворюється вже в перші хвилини взаємодії розчинів (рис. 3), що значно зростає впродовж часу до 40 хв взаємодії компонентів. При збільшенні часу взаємодії компонентів до 40–100 хв вихід азодеривату зростає незначною мірою. Оптимальною є 60-хвилинна експозиція розчинів.

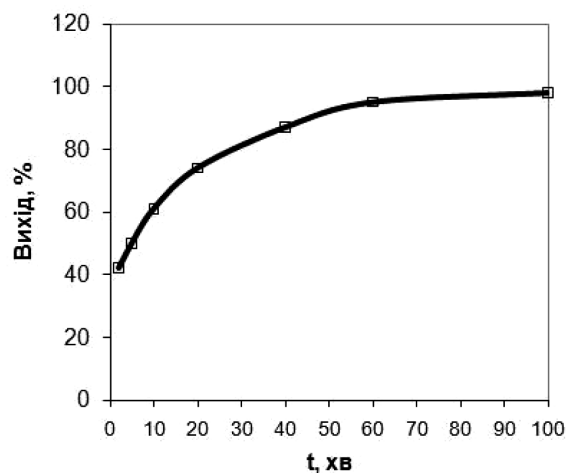


Рис. 3. Кінетика утворення азодеривату 2-хлорофенолу

Такий значний час експозиції розчинів (рис. 2) та великий (20-кратний) надлишок реагенту (рис. 2) можуть бути пов'язані з великою сольватуючою здатністю ХФ, наявність у якому фенільної групи зумовлює велику здатність утворювати водневі зв'язки. Присутність в орто-положенні бензенового кільця атомів хлору – електрофільного замісника 1-го роду, ще більше поляризує зв'язок у групі –О–Н і підсилює цю здатність. Наявність сильних водневих зв'язків може зумовлювати таку кінетичну інертність гідроксокомплексів ХФ, що утворюються у водному розчині, та необхідність багатократного (10–20-кратного) надлишку реагенту для досягнення повноти проходження реакції дериватизації.

Для екстракції та вилучення азодеривату досліджували ряд органічних розчинників: гексан, толуен, о-ксилен, дихлорметан, хлороформ, дихлоретан, етилацетат, бутилацетат, ізоамілацетат. Кращими виявились дихлорметан та хлороформ. З практичною метою в подальшому використовували хлороформ.

Лінійна залежність площі хроматографічного піка від концентрації ХФ спостерігається в межах 25–5000 мкг/л.

На основі одержаних даних розроблено методику визначення ХФ у ґрунтах.

Визначення ХФ у ґрунтах методом високо-кофективної рідинної хроматографії. У плоскодонну колбу місткістю 250 см³ поміщають 25 г повітряно-сухої проби ґрунту, що містить 0,2–40 мкМ (25–5000 мкг/см³), додають 50 см³ 0,5М NaOH і перемішують на апараті для струшування протягом 1 год. Фільтрують під вакуумом на воронці Бюхнера з фільтром «синя стрічка» в колбу Бунзена. Залишок на фільтрі промивають ще 25 см³ 0,5М NaOH. Розчином HCl нейтралізують фільтрат до рН ≈ 10, додають 20 мл 96 % етанолу, перемішують, залишають на 1 год у темному місці. Після чого розчин нейтралізують до рН ≈ 7, екстрагують дихлорметаном 3 рази по 20 мл у ділильній воронці місткістю 200 мл. Об'єднаний екстракт просушують безводним Na₂SO₄, переносять у фарфорову чашку і випарюють під струменем повітря досуха. Сухий залишок розчиняють у 2 мл ацетонітрилу і переносять у мірну колбу на 10 мл. Фарфорову чашку ще 2–3 рази промивають ацетонітрилом, і розчин переносять у цю ж колбу. Вміст колби доводять ацетонітрилом до мітки і хроматографують.

Методику апробовано на модельних розчинах та реальному об'єкті – зразку проби ґрунту, відібраного у фермерському господарстві «Толока-М» Іршавського району Закарпатської області

через місяць після застосування гербіцидного препарату 2,4-Д на посівах пшениці (див. табл.).

Таблиця. Результати визначення 2-хлорофенолу в модельних розчинах (1–3) та в пробі ґрунту (4), відібраного у ФГ «Толока-М»

№	Введено, мкг/кг	Знайдено, мкг/кг	S _r
1	27,0	27,8 ± 0,3	0,04
2	58,0	58,6 ± 0,5	0,03
3	200,0	200,6 ± 0,6	0,02
4	–	28,8 ± 0,4	0,04

Висновки

Вивчено реакцію азодеривації 2-хлорофенолу з 4-нітрофенілдіазоній катіоном. Досліджено вплив рН середовища, концентрації реагенту, кінетику реакції. Кращими екстрагентами для вилучення азодеривату 2-хлорофенолу виявились дихлорметан та хлороформ. Встановлено проміжок лінійності площі хроматографічного піка від концентрації 2-хлорофенолу. Розроблено методику визначення 2-хлорофенолу в ґрунтах методом високо-кофективної рідинної хроматографії. Методику апробовано на модельних розчинах та на реальному об'єкті. Проведено метрологічну обробку результатів.

Список літератури

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т.5 / глав. ред. Н. С. Зефирова. – М. : Большая российская энциклопедия, 1999. – 783 с.
2. Preparation and use of maize tassels' activated carbon for the adsorption of phenolic compounds in environmental waste water samples / O. F. Olorundare, T. A. M. Msagati, R. W. M. Krause [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – Vol. 22, № 8. – P. 5780–5792.
3. Saraji M. Hollow fiber liquid-liquid-liquid microextraction followed by solid-phase microextraction and in situ derivatization for the determination of chlorophenols by gas chromatography-electron capture detection / M. Saraji, M. Ghani // Journal of Chromatography A. – 2015. – № 1418. – P. 45–53.
4. Interferences of surfactants during determination of chlorophenols by acetylation coupled to headspace-solid phase microextraction-gas chromatography with an electron capture detector / T. Stoichev, P. De Moraes, M. C. P. Basto, M. T. S. D. Vasconcelos // Journal of AOAC International. – 2015. – Vol. 98, № 2. – P. 524–528.
5. Ultrasound-Assisted Emulsification-Microextraction with in situ Derivatization and Gas Chromatography-Electron-Capture Detection for Determination of Chlorophenols in Water / S. Aydin, A. Tor, M. E. Aydin, F. Beduk // Clean – Soil, Air, Water. – 2015. – Vol. 43, № 8. – P. 1143–1149.
6. β -Cyclodextrin Based Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction for Class Selective Extraction of Priority Phenols in Water Samples / H. Surikumaran, S. Mohamad, N. Muhamad Sarih, M. Raoov // Separation Science and Technology (Philadelphia). – 2015. – Vol. 50, № 15. – P. 2342–2351.
7. Determination of trichloroanisole and trichlorophenol in wineries' ambient air by passive sampling and thermal desorption-gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry / F. J. Camino-Sánchez, R. Bermúdez-Peinado, A. Zafrá-Gómez [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2015. – № 1380. – P. 11–16.
8. Fan C. Determination of chlorophenols in red wine using ionic liquid countercurrent chromatography as a new pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography / C. Fan, N. Li, X. Cao // Journal of Separation Science. – 2015. – Vol. 38, № 12. – P. 2109–2116.
9. Kolliopoulos A. V. Indirect electroanalytical detection of phenols / A. V. Kolliopoulos, D. K. Kampouris, C. E. Banks // Analyst. – 2015. – Vol. 140, № 9. – P. 3244–3250.
10. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / И. М. Коренман. – М. : Химия, 1970. – 343 с.
11. Мага И. М. Хроматографическое определение первичных ароматических аминов в виде азопроизводных в присутствии в водах одноатомных фенолов / И. М. Мага // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 3. – С. 325–333.
12. Мага И. М. Використання реакції азосполучення для визначення індолу методом висококофективної рідинної хроматографії / І. М. Мага // Український хімічний журнал. – 2010. – Т. 76, № 10. – С. 121–127.

I. Maga

USING AZODERIVATION REACTION TO DETERMINATION THE 2-CHLOROPHENOLS BY METHODS HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

This paper presents a study of azoderivation reaction of azoderivation 2-chlorophenole (CP) by 4-nitrophenildiazonium cation. The effect of hydrogen ions in the formation of azoderivative CP examined within 3.6–13.7 pH is that it creates an environment with solution of HCl and NaOH. Maximum output of azoderivates is observed within pH 9–11.5. Reduction of the output of azocompound CP at pH < 8 is due to the dominance of its non-reactive molecular shape, and decrease at pH > 12 is caused by the decrease in the concentration of diazonium cation. The effect of the reagent concentration was studied in a series of experiments where the concentration of diazonium cation ranged from 1 to 30 times of the amount in relation to the number of CP. Azoderivate is formed in the amount of about 50 % with the components ratio of 1:1. With further increase of diazoreagent concentration to 10 times as its amount, the amount of azoderivates production is rapidly growing. At concentrations of more than 10-fold quantities, almost complete formation of azocompounds is achieved. In further studies, the 20-fold excess was used.

The kinetics of formation of azocompounds is studied. Almost half of azoderivates is formed during the first few minutes of interaction of solutions, and significantly increases by the 40th minute of interaction of components, then (40–100 min) it increases slightly. The optimum is a 60-minute exposure of solutions.

Significant exposure of solutions and a large (20-fold) excess of the reagent may be associated with a high solvation ability of CP, where the presence of phenolic groups causes a great ability to form hydrogen bonds. The presence in the ortho-position of the benzenes ring of chlorine atoms, an electrophilic subsistent level 1, polarises the bond in -O-H group more and enhances this ability. The presence of strong hydrogen bonds can cause such kinetic inertness of hydroxocomplexes CP, formed in water solution, and the need of the 10–20-fold excess of the reagent to achieve the complete reaction of derivatization.

Preferred extractants for extracting azoderivates 2-chlorophenoles proved to be dichloromethane and chloroform. The linear dependence of the area of the chromatographic peak on the concentration of CP was observed in the range of 25–5000 mg/l. The technique has been tested on samples of model and real objects. A result of the study is the method for determination of CP in soils by high performance liquid chromatography. Metrological processing results were achieved.

Keywords: 2-chlorophenole, azoderivation reaction, method for determination, high performance liquid chromatography.

Матеріал надійшов 12.01.2016