

М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, Н. Г. Николаева

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПАССИВНОГО ХЕМОСОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Ключевые слова: пассивный пробоотбор, аминосоединения, хемосорбционное концентрирование.

Установлены аналитические характеристики пассивного пробоотборника для определения токсичных компонентов в воздухе (коэффициенты диффузии, эффективность хемосорбционного концентрирования, пределы их обнаружения). Проанализировано влияние степени замещения аминогруппы, наличие заместителей в ароматическом ядре на указанные характеристики.

Keywords: passive sampling, amine compounds, chemosorption.

Analytical characteristics of a passive sampling device for determination of toxic components in air (chemo sorption efficiency, limits of detection) are established. Influence of a degree of replacement of an amino group, presence of substituent in an aromatic ring on these characteristics is determined.

Ароматические амины используются в качестве антиоксидантов и красителей в различных областях промышленности [1]. Для определения длительной экспозиции этих веществ на организм, оценки дозы и эффекта их воздействия описаны аналитические технологии, основанные на принципе пассивной дозиметрии [2-4].

Цель настоящей работы состояла в выявлении влияния природы аминогруппы (степени ее замещения) на эффективность хемосорбционного удерживания ароматических аминов сорбентом с иммобилизованным на нем 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном.

В работе использовали систему ВЭЖХ HP 1100 (Hewlett-Packard, FRG), включающую четырехканальный градиентный насос HPG1311A с вакуумным дегазатором HPG1322A, ручной дозатор Reodyne 5525 HPG1328A, термостат колонки G1316A, диодно-матричный (ДМ) HPG1315A и флуоресцентный (ФЛ) HPG1321A детекторы с необходимым оборудованием и программным обеспечением для обработки результатов анализ 3D ChemStation (с программным обеспечением G2170AA). Разделение компонентов проводили на колонке Hypersil ODS 4*250 с предколонкой Hypersil ODS 4*50 мм. Объем вводимой пробы составлял 20 мкл.

После окончания экспозиции пассивного дозиметра проводили визуальное определение токсикантов по окраске носителя при концентрациях, соответствующим нескольким ПДК. Определение токсикантов в воздухе при содержаниях 0,05 - 30 мг/м³ возможно путем сканирования цветометрических свойств слоя сорбента (интегральных интенсивностей красного, зеленого и синего цветов). При определении дифениламина, например, обратная величина интегральной интенсивности указанных цветов (1/RGB) от концентрации токсиканта в воздухе выражается уравнением регрессии

$$Y = 1,311X \text{ (мг/м}^3\text{)} + 0,042 \text{ (} r = 0,995 \text{ при } n=12\text{)}.$$

В качестве операционных характеристик пассивных дозиметров исследованы следующие: эффективность десорбции производных определяемых веществ с сорбционного фильтра

для последующего ВЭЖХ определения; зависимость массы хемосорбированного дозиметром аминосоединения от времени экспозиции, скорость хемосорбционного концентрирования токсикантов сорбционным фильтром; линейные зависимости отклика пассивного дозиметра на изменение концентрации токсикантов в воздухе; пределы обнаружения отдельных токсикантов. Основные операционные характеристики пассивных химических дозиметров для различных веществ представлены в таблице 1.

Коэффициенты диффузии ряда аминосоединений в литературе отсутствуют. Поэтому их рассчитывали по формулам для диффузии веществ в воздухе, описанным в [5].

Эффективная скорость хемосорбции зависит от геометрических параметров дозиметра и от коэффициента диффузии определяемого аминосоединения. Физический смысл скорости пробоотбора (поглощения) сводится к тому объему воздуха, из которого присутствующее в нем определяемое вещество диффундирует в сорбент в единицу времени. Практическая эффективная скорость хемосорбции вычислена по формуле $U=m/(C*t)$, где m – масса адсорбированного компонента (г); C – концентрация компонента в воздухе (г/см³); t – время экспозиции (с). Рассчитанные значения эффективной скорости хемосорбции представлены в таблице. Значения эффективной скорости хемосорбции были использованы для расчета концентрации токсикантов в воздухе.

Особенность химического поведения определяемых аминосоединений (сильная изменчивость физико-химических свойств в зависимости от степени замещения аминогруппы, наличие в аминосоединениях заместителей и их расположения в ароматическом ядре) предполагает влияние всех этих факторов на операционные характеристики химического дозиметра.

Так, величина эффективной скорости хемосорбции меняется от 10,8 для гидразина до 7,0 мл/мин для N,N-диметиланилина и 8,8 мл/мин для N-метиланилина. Их изменение согласуется со значениями коэффициентов диффузии определяе-

Таблица 1 - Аналитические характеристики изученных пассивных химических дозиметров

Определяемое вещество	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{-2}$, см ² /с	Эффективная скорость хемосорбции, мл/мин	Предел обнаружения, мкг/м ³
Анилин	7,59	9,3	3
п-Хлоранилин	6,92	8,8	3
3,4-Дихлоранилин	6,44	8,0	3
N-Метиланилин	6,98	8,8	3
N,N-Диметиланилин	6,49	7,0	10
о-Толуидин	6,97	5,9	5
Дифениламин	5,39	7,6	10
Гидразин	18,26	10,8	3

мых соединений, степенью замещения аминогруппы и наличием заместителей в ароматическом ядре, создающими стерические препятствия при протекании реакции хемосорбции на селективном слое сорбента. Первичные амины, обладая более высокими нуклеофильными свойствами, как правило имеют более высокие значения эффективной скорости хемосорбции, чем вторичные и третичные. В то же время величина эффективной скорости хемосорбции меняется от 5,9 мл/мин для толуидина до 9,3 мл/мин для анилина. Это может быть связано с влиянием заместителя на скорость исследуемой реакции.

Пределы обнаружения аминосоединений также зависят от степени замещения аминогруппы

и стерического фактора, создаваемого заместителем в ароматическом ядре. Так, первичные амины, как правило, имеют более низкие значения пределов обнаружения, чем вторичные и третичные. Преимуществом предложенного состава сорбционного фильтра является то, что хемосорбционное концентрирование токсикантов возможно не только для более основных первичных ароматических аминов, так и для вторичных и третичных соединений (дифениламин, N-метиланилин и N, N-диметиланилин).

Работа выполнена при финансировании РФФИ (проект 10-03-00251-а)

Литература

1. Ю.Т. Николаев, А.М. Якубсон. Анилин. – М.: Химия, 1984. - 148 с.
2. М.И. Евгеньев, И.И. Евгеньева. Химические дозиметры. С. 216-238. В книге Проблемы аналитической химии. Т. 13. "Внелабораторный химический анализ" под ред. Золотова Ю.А. М., Наука, 2010. 564 с.
3. М.И. Евгеньев, И.И. Евгеньева, П.Е. Белов. Пассивный химический дозиметр для определения длительной экспозиции в воздушной среде, содержащей анилин и его производные//Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61, №8. С. 847-853
4. М.И. Евгеньев, И.И. Евгеньева, Н.Г. Николаева, Ф.С. Левинсон, Е.А. Ермолаева, С.Ю. Мамыкина. Реакционная способность химически модифицированных сорбентов в условиях пассивного концентрирования токсикантов// Вестник КГТУ. 2010. N 10. С. 570-573
5. Дж. Гирифельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ. 1961. 929 с

© М. И.Евгеньев – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, evgenev@kstu.ru; И. И. Евгеньева - канд. хим. наук доц. той же кафедры; Н. Г. Николаева - канд. хим. наук доц. той же кафедры, Natalia0205@yandex.ru.