

ЭКСТРАКЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Н.В. Маслова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов, В.В. Хрипушин

*Воронежская государственная технологическая академия
394036, Воронеж, пр-т Революции 19
korenman@vgta.vrn.ru*

Поступила в редакцию 5 апреля 2011 г.

Разработаны экстракционные системы для извлечения ванилинов (ванилин, орто-, изо-ванилин, этилванилин, ванилиновая кислота) с применением экологически безопасных водорастворимых полимеров. Оптимизированы условия определения ванилинов в концентрате методом компьютерной цветометрии.

Ключевые слова: ванилины, экстракция, водорастворимые полимеры, компьютерная цветометрия.

Маслова Наталья Владимировна – аспирант кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов – экстракция ванилинов и разработка способов их определения в водных средах и пищевых продуктах.

Опубликовано 9 научных работ, в том числе два патента.

Коренман Яков Израильевич – заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов – экстракция и сорбция органических соединений, физико-химические методы анализа концентратов.

Опубликовано более 2500 научных работ, в том числе 170 патентов.

Суханов Павел Тихонович – декан факультета экологии и химической технологии, доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Воронежской государственной технологической академии.

Область научных интересов – экстракция и сорбция органических соединений, физико-химические методы анализа концентратов.

Опубликовано более 300 научных работ, в том числе 25 патентов.

Хрипушин Владимир Васильевич – доцент кафедры органической химии Воронежской государственной технологической академии, кандидат химических наук.

Область научных интересов – физико-химические методы анализа концентратов пищевых систем, компьютерная цветометрия.

Опубликовано 107 научных работ, в том числе два патента.

ВВЕДЕНИЕ

Для экстракции из водных растворов органических соединений разных классов традиционно применяются гидрофобные растворители (спирты, простые и сложные эфиры, ароматические и алифатические углеводороды) [1]. Однако эффективность таких экстракционных систем нередко не достаточна для решения практических аналитических задач извлечения и концентрирования из водных растворов. Например, при экстракции ванилина бензолом или гексиловым спиртом коэффициенты распределения соответственно равны 30,0 и 6,30, при со-

отношении объемов водной и органической фаз 10 : 1 извлекается лишь 75 и 38 % аналита.

В последние десятилетия все большее распространение в качестве экстрагентов органических веществ получают гидрофильные растворители, частично или полностью растворимые в воде (низшие гомологи спиртов и алкилацетатов, кетоны) [2]. Такие растворители значительно эффективнее, чем гидрофобные экстрагенты, однако и они токсичны, и поэтому ограничены в применении при анализе питьевой воды и пищевых продуктов.

Создание легковыполнимых и экспрессных способов анализа водных сред связано с разра-

боткой новых экстракционных систем, экологически безопасных и вместе с тем высокоэффективных для анализа водных объектов различного генезиса и пищевых продуктов. Определение аналитов в концентрате возможно с применением традиционных средств измерений и/или современных цифровых средств и соответствующего программного обеспечения [3, 4].

Нами предлагается новое аналитическое решение при определении ванилинов в водных средах на уровне микроконцентраций, включающее применение в качестве экстрагентов растворов водорастворимых, экологически безопасных полимеров поли-N-виниламидного ряда, нанесение концентрата на таблетки диазотированного пенополиуретана [5-7] и цветометрическое детектирование аналитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования изучены ванилин, его изомеры (орто- и изо-ванилины), гомолог (этилванилин), а также ванилиновая кислота, которая образуется в кондитерских изделиях под действием УФ-света и свидетельствует о порче пищевого продукта. Структурные формулы ванилинов представлены на рис. 1.

Поли-N-винилпирролидон (ПВП) и поли-N-винилкапролактан (ПВК) получены путем радикальной полимеризации на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета.

Экстракция полимерами возможна только в присутствии высаливателей, которые позволяют получать двухфазные системы. В качестве высаливателей нами изучены хлориды и сульфаты аммония и натрия. Экспериментально установлено, что наибольшее влияние на экстракцию ванилинов полимерами оказывает сульфат аммония, поэтому в дальнейшем экстракцию проводили из практически насыщенных водно-солевых растворов этого электролита по известной методике [2].

Коэффициенты распределения (D) ванилинов в системах водно-солевой раствор – раствор поли-N-виниламида устанавливали известным способом [8].

Для определения ванилинов в концентратах применяли метод компьютерной цветометрии.

В качестве хромогенного реагента для определения ванилинов применен пенополиуретан (ППУ) на основе сложных эфиров, модифицированный диазогруппами при взаимодействии с нитритом натрия в присутствии HCl [9, 10]. Характерные свойства ППУ – 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 ППУ для сорбции как неполярных, так и полярных соединений [7]. Наличие концевых ароматических аминогрупп обуславливают возможность получения твердофазного хромогенного реагента для определения ванилинов в концентратах на основе водорастворимых полимеров.

Методика приготовления хромогенного реагента. Таблетки ППУ диаметром 10 мм и массой ~0,03 г выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера толщиной 20 мм. Для очистки от примесей таблетки промывали HCl, затем ацетоном, сушили до воздушно-сухого состояния. Хранили таблетки в защищенном от света месте. Для диазотирования таблетки помещали в подкисленный HCl до pH ~ 2-3 раствор нитрита натрия с концентрацией 10 мас. %. Схема образования хромогенного реагента представлена на рис. 2.

Методика анализа. К водно-солевым растворам ванилинов с концентрациями 2, 4, 6, 8 и 10 мг/см³ добавляли по 2 см³ водного раствора ПВК или ПВП с концентрацией 10 мас. % и экстрагировали. Концентрат отделяли и помещали в него таблетку диазотированного ППУ, которая при этом окрашивалась в желтый, оранжевый, красный или светло-коричневый цвет. Окончательная окраска таблетки ППУ обусловлена структурой определяемого вещества и может служить аналитическим сигналом при компьютерном цветометрическом детектировании [11, 12].

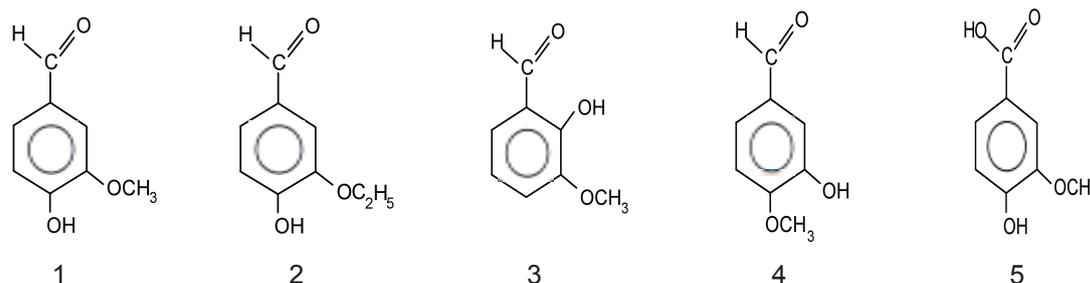


Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования: 1 – ванилин, 2 – этилванилин, 3 – орто-ванилин, 4 – изо-ванилин, 5 – ванилиновая кислота

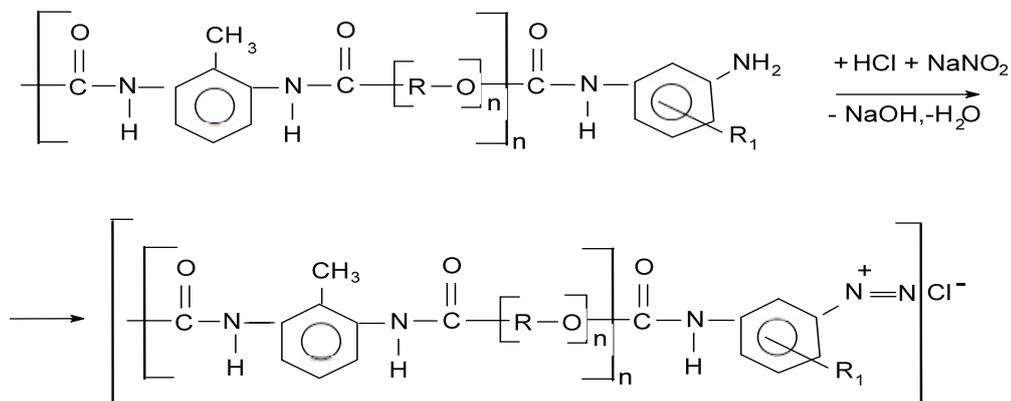


Рис. 2. Схема образования хромогенного реагента

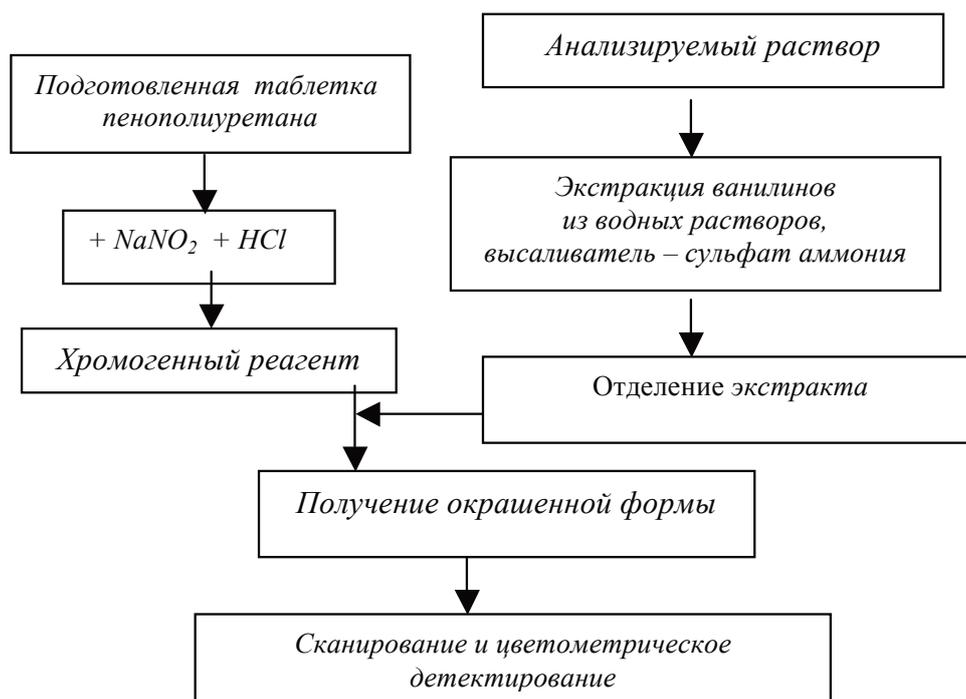


Рис. 3. Схема анализа с применением хромогенного реагента – диазотированного пенополиуретана

Затем таблетку сушили и сканировали ее изображение с помощью планшетного сканера HP ScanJet 3570с.

В целом методика определения ванилинов в водных растворах включает экстракцию полимером, нанесение концентрата на поверхность таблетки и цветометрическое детектирование (рис. 3). При этом реагент, образующий с определяемым соединением окрашенный продукт, находится в «связанном» состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В системах с ПВП наиболее полно извлекается ванилин и орто-ванилин (табл. 1): при исходном соотношении объемов водно-солевого раствора и раствора полимера 10:2 достигается степень извлечения 94 %, для остальных аналитов для практически полного извлечения (95 % и более) целесообразно уменьшить соот-

Таблица 1

Коэффициенты распределения и степень извлечения (R, %) ванилинов при экстракции ПВК и ПВП из насыщенного раствора сульфата аммония

Аналит	$D_{\text{ПВП}}$	*R, %	$D_{\text{ПВК}}$	*R, %
Ванилин	90,8	95,0	51,4	90,6
Орто-ванилин	82,2	94,3	62,2	92,6
Изо-ванилин	80,5	94,0	36,0	87,8
Этилванилин	73,0	93,6	79,0	94,0
Ванилиновая кислота	21,8	81,3	23,0	82,1

Примечание: * - установлены при соотношении исходных объемов водно-солевого раствора и раствора полимера 10 : 2.

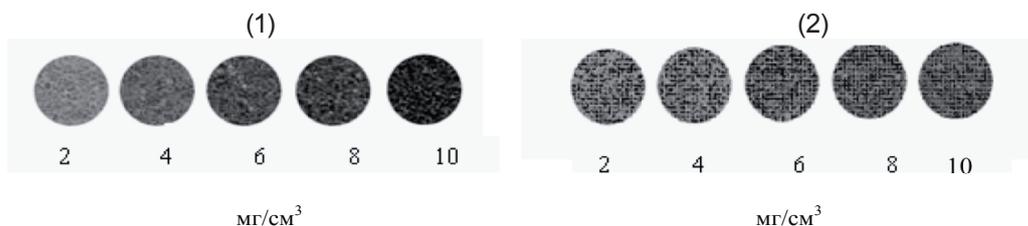


Рис. 4. Цветовые шкалы для определения ванилина (1) и орто-ванилина (2)

ношение объемов фаз или провести повторную экстракцию. Для извлечения этил- и изо-ванилинов более эффективна экстракция раствором ПВК. Коэффициент концентрирования (соответствует отношению равновесных объемов водной и органической фаз при $R \geq 95$) ванилинов в таких системах более 50.

Для определения ванилинов строили цветовые шкалы, например, для ванилина и орто-ванилина такие шкалы приведены на рис. 4.

Для выбора оптимальной цветности и контрастности выделяли область пятна (таблетки). Устанавливали цветность пятен по цветовой модели RGB – одной из официально принятых количественных характеристик цвета. В ее основе находится положение, согласно которому смешением трех основных цветов [красного – R, $\lambda = 700$ нм (1); зеленого – G, $\lambda = 546$ нм (2); синего – B, $\lambda = 436$ нм (3)] в определенных соотношениях получают все остальные цвета, а также белый цвет. Значение каждого цветового компонента в системе RGB изменяется от 0 до 255 условных единиц цветности (число пикселей) [10].

Для цветометрического определения ванилинов выделяли изображение с максимальным отличием окраски пятен относительно

фона (по аналогии с выбором светофильтра в оптических методах анализа). Инструментом Tresh Hold выделяли цветные объекты (уменьшали фактический диапазон изображения для достижения максимальной контрастности окраски пятен).

При этом получали четкое разделение фрагментов с исключением мешающих компонентов. Инструментом Dlof Profile строили график зависимости числа пикселей от концентрации аналита. Установлена прямая зависимость между окраской таблетки ППУ и числом пикселей.

Полученное цветное изображение дифференцировали на три черно-белые составляющие, которые соответствовали цветовым компонентам RGB [10]. Наибольший аналитический сигнал характеризуется компонентом R (красный светофильтр), поэтому для цветометрического определения ванилинов применяли эту область видимого цвета.

Для количественного определения ванилина строили градуировочные графики в координатах концентрация ванилина – интенсивность цвета таблетки в пикселях (рис. 5).

Для уменьшения погрешности определения расчеты выполняли с одним монохромным компонентом модели RGB, обеспечивающим максимальное отличие окраски пятен относительно фона. Для цветометрического определения ванилинов выбран красный канал.

Результаты определения ванилинов в концентрате с применением ПВП приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экстракционно-цветометрическое определение ванилинов в концентрате из водного раствора (введено 10,0 мг; $n = 3$, $P = 0,95$)

Аналит	Найдено, мг	$s_r \cdot 10^{-1}$
*Ванилин	$8,8 \pm 0,4$	0,2
*Орто-ванилин	$8,7 \pm 0,8$	0,4
**Изо-ванилин	$8,0 \pm 0,4$	0,2
**Этилванилин	$9,0 \pm 0,4$	0,2
***Ванилиновая кислота	$7,8 \pm 0,5$	0,3

Примечания: * – экстракция ПВП; ** – экстракция ПВК; *** – двукратная экстракция ПВП.

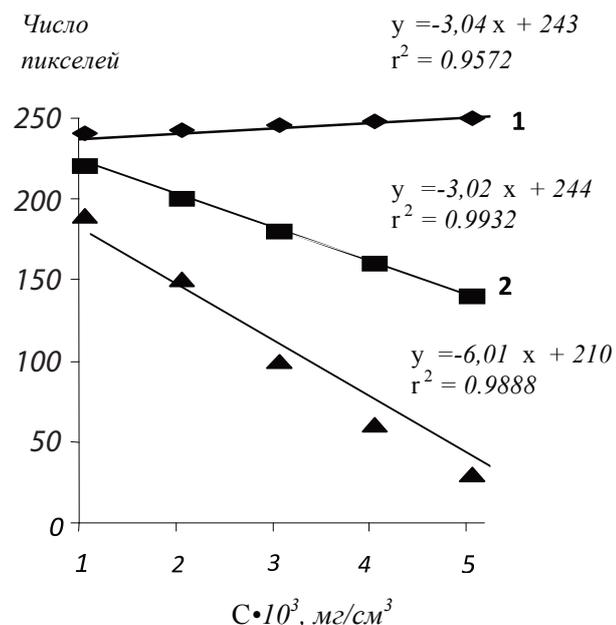


Рис. 5. Зависимость числа пикселей от концентрации орто-ванилина (градуировочные графики): красный (1), зеленый (2) и синий (3) цвет

При определении ванилина и этилванилина в водном растворе относительная погрешность не превышает 12 %.

Методика позволяет определять ванилины в водных растворах с применением химически устойчивого и легко отделяемого от других компонентов хромогенного реагента – диазотированного пенополиуретана.

Применение программного обеспечения при цветометрическом анализе сокращает продолжительность определения, анализ легко автоматизируется.

Литература

1. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник // Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1992. 336 с.
2. Ермолаева Т.Н. Экстракция моно- и полифункциональных ароматических соединений гидрофильными растворителями – общие закономерности и электрохимический анализ неводных концентратов. Автореф. дис... д-ра хим. наук. М., 1999. 64 с.
3. Kompany-Zareh M., Mansourian M., Ravaee F. Simple method for colorimetric spot-test quantitative analysis of Fe(III) using a computer controlled hand-scanner // *Anal. Chim. Acta.* 2002.V. 471. P.97-104.
4. Aghanouri A., Amirshahi, S. H., Agahian F. Estimation of Concentration of Dyes in Clear Solutions Using Digital Camera // *Anal. Sci.* 2010. V. 26, № 1. P. 101-105.
5. Dmitrienko S.G., Khatuntseva L.N., Apyari V.V. and Zolotov Yu.A. Azo-coupling reactions of polyurethane foams (PUF) and their applications in chemical analysis // *Chem. Anal. (Warsaw).* 2005. V. 50. P. 327-337.

6. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана. // *Ж. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 6. С. 581-588.

7. Дмитриенко С. Г., Апяри В. В. Пенополиуретаны: Сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. 264 с.

8. Коренман Я.И., Суханов П.Т., Маслова Н.В. Экологически безопасные водорастворимые полимеры как экстрагенты ванилинов // Сб. «Новые достижения в химии и технологии растительного сырья», Барнаул. 2009. Кн. 2. 156-158 с.

9. Дмитриенко С.Г., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Реакции азосочетания с участием пенополиуретанов и их применение в химическом анализе // *Международ. форум «Аналитика и аналитики».* Воронеж, 2003. Т. 1. С. 193.

10. Кузьмина Е.В. Сорбционно-спектроскопическое определение анилина и 1-нафтиламина с применением пенополиуретанов. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. М., 2009. 18 с.

11. Шапиро Л., Стокман. Д. Компьютерное зрение. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 752 с.

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

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013, г/к № П2264 от 13.11.2009 г.

EXTRACTION-COLORIMETRIC DETERMINATION OF VANILLINS IN AQUEOUS SOLUTION

N.V. Maslova, Ya.I. Korenman, P.T. Sukhanov, V.V. Hripushin

*Voronezh State Technological Academy
394036, Voronezh, pr. Revolution 19
korenman@vgta.vrn.ru*

Extraction systems to extract vanillins (vanillin, ortho-, iso-vanillins, etilvanilin, and vanillic acid) in environmentally safe water-soluble polymers have been developed. Conditions for determination of vanillins in the concentrate by computer colorimetric have been optimized.

Keywords: vanillins, extraction, water-soluble polymers, computer colorimetric.