

На правах рукописи



**ЦЫГУЛЁВА ЭЛЬМИРА ИРШАТОВНА**

**МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

1.4.2. Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Саратов 2024

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химической экологии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Доронин Сергей Юрьевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Гармонов Сергей Юрьевич**,  
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества

кандидат химических наук, доцент  
**Шестопалова Наталия Борисовна**  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный Медицинский университет имени В.И. Разумовского» Министерства здравоохранения Российской Федерации, доцент кафедры общей, биоорганической и фармацевтической химии

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (г. Санкт-Петербург)**

Защита состоится «03» октября 2024 г. в 14 ч. 00 мин. в нижней аудитории на заседании диссертационного Совета 24.2.392.03 по химическим наукам на базе ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, СГУ, Институт химии, корпус I.

С диссертацией можно ознакомиться в зональной научной библиотеке имени В.А. Артисевич ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г.Чернышевского» (410601, Саратов, ул. Университетская, 42) и на сайте <https://www.sgu.ru/research/dissertation-council/24-2-392-03/kandidatskaya-dissertaciya-cygulyovoy-elmiry-irshatovny-0>

Автореферат разослан «\_\_» июля 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук

Русанова Т.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Фенольные соединения – обширный класс органических веществ, которые часто встречаются в объектах окружающей среды (ООС), например, в природных и сточных водах (влияют на органолептические характеристики вод, пищевых продуктов и т.п.). Фенолы, с одной стороны, проявляют токсичные свойства (ПДК на фенол – в воздухе 5 мг/м<sup>3</sup>, в водоёмах – 0,001 мг/л), но при этом широко применяются в промышленности для производства синтетических пластмасс, красок, лекарств, полимеров, пестицидов, моющих средств, дезодорантов, бумаги, целлюлозы и др.; способны к бионакоплению, устойчивы в ООС и обладают канцерогенными свойствами.

С другой стороны, фенолы известны как биологически активные компоненты, входящие в состав большого числа растений, биологически активных добавок и др. В таких объектах присутствуют фенолы различной природы (одно-, двух-, трехатомные фенолы, фенолкарбоновые кислоты, флавоны, флавононы, катехины, лейкоантоцианы и др.). Они могут оказывать стимулирующее, гипотензивное, спазмолитическое, седативное, мочегонное и антимикробное действие на организм человека. Уровень содержания фенолов, необходимый для их надежного контроля в различных объектах, находится в области долей микрограммовых (нанограммовых количеств), что требует, как правило, предварительного их концентрирования.

Разработка простых в исполнении, недорогих, чувствительных и селективных аналитических способов, в том числе *тест*-методов определения фенолов, является актуальной аналитической задачей. Для концентрирования (извлечения) фенолов применяют твердофазные сорбенты и жидкость-жидкостную экстракцию. Последняя, как правило, реализуется с применением токсичных и летучих органических растворителей.

Альтернативой органическим растворителям являются разбавленные водные растворы нелетучих, малотоксичных поверхностно - активных веществ (ПАВ) для концентрирования веществ по методологии экстракции на основе "точки помутнения" («cloud point» extraction, CP-экстракция; фазообразование осуществляется под действием температуры) или в присутствии высаливателей (aqueous biphasic systems, two-phase systems, ATPS) с формированием фаз без дополнительного нагревания при температуре 20 – 25°C. Такие варианты применимы для концентрирования аналитов как неорганической, так и органической природы с высокими значениями степени извлечения. Они сочетаются со спектрофотометрическим (СФМ) определением, а также с гибридными методами, позволяющими совмещать разделение компонентов сложных смесей со СФМ определением методами ВЭЖХ, капиллярного электрофореза, мицеллярно-электрокинетической хроматографии. Развитие и совершенствование указанных

способов концентрирования фенолов системами на основе дифильных соединений (неионных ПАВ (нПАВ), их смесей с ионными ПАВ) *актуально* для разработки способов их *тест*-определения.

**Цель исследования** – разработка способов мицеллярно-экстракционного концентрирования окрашенных производных фенола и его некоторых замещенных для спектрофотометрического и *тест*-определения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Спектрофотометрически исследовать реакции взаимодействия фенола, резорцина, флороглюцина, тимола, 1- и 2-нафтолов с 4-нитрофенилдиазонием, 4-аминоантипирином, реактивом Фолина-Чокальтеу (ФЧ) в водной среде.

2. Установить закономерности фазообразования в водных растворах неионных и катионных ПАВ, а также в присутствии компонентов исследованных систем при варьировании рН, концентрации реактантов, природы растворителя и высаливателей.

3. Изучить концентрирование окрашенных производных исследуемых фенолов с применением СР-методологии и АТРС в политермическом и изотермическом режимах.

4. Выявить факторы, позволяющие проводить раздельное и суммарное *тест*-определение фенола и его производных, концентрируемых в жидких мицеллярных фазах нПАВ (их комбинации с кПАВ), с применением цифровых технологий.

5. Применить полученные закономерности мицеллярно-экстракционного концентрирования аналитических форм фенолов для их колориметрического определения в водных объектах.

### **Научная новизна.**

- Предложено развитие СР-методологии концентрирования мицеллярно-насыщенными фазами нПАВ окрашенных производных фенола и некоторых его замещенных с последующим их *тест*-определением на уровне долей ПДК.

- Установлены закономерности мицеллярно-экстракционного концентрирования аналитов при варьировании рН, концентрации реактантов, высаливателей и органических растворителей. Рассчитаны основные количественные характеристики экстракции (степень извлечения, коэффициент распределения).

- Предложены мицеллярно-насыщенные фазы неионных (Тритон Х-110, ОП-10, Тритон Х-114, Бридж-35) и катионных (цетилтриметиламмония хлорид) ПАВ для экстракции аналитических форм исследованных фенолов, образованных реакциями с 4-аминоантипирином, 4-нитрофенилдиазонием, реактивом ФЧ в присутствии неорганических высаливателей.

- Разработаны оригинальные способы мицеллярно-экстракционного концентрирования фенола, резорцина, флороглюцина, тимола, 1-, 2-нафтолов жидкими фазами неионных и катионных ПАВ. Предложены *тест*-средства (мицеллярные фазы нПАВ) для колориметрического определения фенолов на уровне десятых и сотых долей ПДК с применением цифровых технологий.

**Практическая значимость.** Мицеллярно-насыщенные фазы нПАВ и их смеси с кПАВ могут быть применены в качестве эффективных экстрагентов окрашенных производных фенола и его некоторых замещенных как альтернатива классическим токсичным растворителям.

Предложено сочетание экстракционных систем предварительного мицеллярного концентрирования окрашенных аналитических форм фенола (и его некоторых замещенных) с последующим *тест*-определением позволило проводить экспресс-оценку фенолов в природных и питьевых водах на уровне сотых долей ПДК с удовлетворительной погрешностью.

Разработанные способы позволяют проводить как суммарное, так и отдельное определение фенолов и некоторых их производных на уровне долей ПДК и ниже.

**Автор выносит на защиту:**

1. Особенности реакций фенолов с 4-нитрофенилдиазонием, 4-аминоантипирином, реактивом ФЧ в водной среде и в присутствии неионных и катионных ПАВ и их смесях.

2. Результаты исследования фазового поведения систем «фенольное соединение – реагент – ПАВ» в политермическом и изотермическом режимах; закономерности фазообразования в таких системах при варьировании рН, концентраций реактантов, природы растворителя и высаливателей.

3. Результаты мицеллярно-экстракционного концентрирования фенола, резорцина, флороглюцина, тимола, 1- и 2-нафтолов мицеллярно-насыщенными фазами неионных и катионных ПАВ, для создания *тест*-методов их определения с применением цифровой обработки окрашенных зон.

4. Способы определения фенола, резорцина, флороглюцина, тимола; 1-нафтола, 2-нафтола (их суммы) в водных средах методами колориметрии.

**Личный вклад автора** заключался в постановке задач, а также в выполнении основных теоретических и экспериментальных работ по ключевым направлениям исследования. В диссертации обобщены результаты, полученные лично автором или совместно с соавторами публикаций.

**Степень достоверности и апробация работы.** Достоверность полученных результатов подтверждена применением современного аналитического оборудования, результатами статистической обработки экспериментальных данных, отсутствием систематических погрешностей, а также воспроизводимостью результатов при анализе «модельных» смесей и реальных объектов.

Основные результаты работы доложены на XI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2016), X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016» (Углич, 2016), Третьем съезде аналитиков России (Москва, 2017). V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и

радиохимии» (Краснодар, 2018), IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (Краснодар, 2020), VI Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2021), IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2023).

**Публикации.** Опубликовано 25 работ, из них 23 по теме диссертации: 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 10 статей в научных сборниках, 8 тезисов докладов международных и Всероссийских конференций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка, состоящего из 109 наименований. Работа изложена на 140 листах, включает 26 таблиц и 81 рисунок.

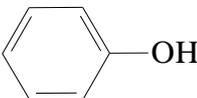
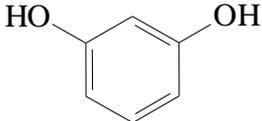
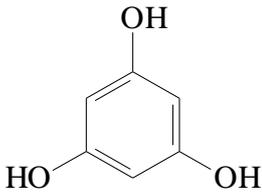
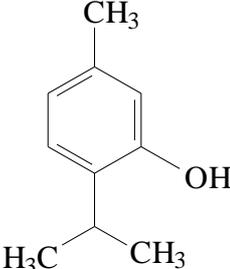
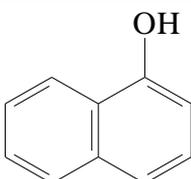
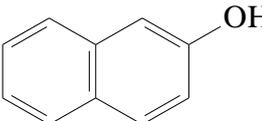
**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость работы, основные результаты, представленные к защите. **В первой главе** приведен обзор данных литературы, рассмотрены и обобщены способы безэкстракционного определения фенолов, а также их СР-концентрирования с последующим определением в различных объектах. Приведены примеры определения интегральных характеристик в водах, например, фенольного индекса. **Во второй главе** приведено обоснование и выбор объектов исследования, а также представлены применяемые в работе аппаратура, посуда, реактивы и методики проводимых исследований. **В третьей главе** приведены результаты спектрофотометрического и цветометрического изучения особенностей реакций фенола и его замещенных с 4-нитрофенилдиазонием, реактивом ФЧ, 4-аминоантипирином в водной среде. Дана сравнительная оценка некоторых метрологических характеристик таких систем, показаны недостатки и установлены причины нецелесообразности их применения в отсутствие органических растворителей или организованных сред ПАВ. **В четвертой главе** приведены результаты найденных условий отдельного и суммарного колориметрического определения исследуемых производных фенола, сконцентрированных в жидкие мицеллярные фазы ПАВ, для разработки *тест*-вариантов их определения, основанных на математической обработке цифровых изображений окрашенных зон. Приведены количественные характеристики соответствующих экстракционных процессов. **Пятая глава** посвящена практическому применению установленных закономерностей мицеллярно-экстракционного концентрирования аналитических форм фенолов для разработки методик спектрофотометрического и цветометрического определения в водных объектах. **В заключении** обсуждается соответствие полученных результатов ранее поставленным задачам, намечены перспективы дальнейших исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### *Спектрофотометрическое изучение реакций фенола и его некоторых замещенных с органическими и неорганическими реагентами в водной среде*

В качестве аналитов выбраны фенолы (токсиканты и биологически активные вещества), представленные в табл. 1. Их выбор также обусловлен различным числом гидроксильных групп в бензольном кольце (одно-, двух-, трехатомные фенолы) и положением гидроксила в нафтольном кольце.

**Таблица 1. Применяемые в работе аналиты**

№ п/п	Фенолы	Формула	pK*	lgP**	Растворимость* в воде, 20°C г/100 мл	ПДК, мг/л
1	Фенол		9,98	1,76	8,2	0,001
2	Резорцин		$pK_1$ 9,15 $pK_2$ 11,33	1,48	63,7	0,1
3	Флороглюцин		$pK_1$ 9,13 $pK_2$ 9,8 $pK_3$ -	1,19	1,12	0,3
4	Тимол		10,62	3,42	0,09	-
5	1-Нафтол		9,85	2,76	0,07	0,1
6	2-Нафтол		9,63	2,76	0,06	0,4

\* - Большая химическая энциклопедия: В 5 т.: А-Дарзана / Редкол.: Кнунянц И. Л. и др. - М.: Сов. энцикл., 1988 - 1998.

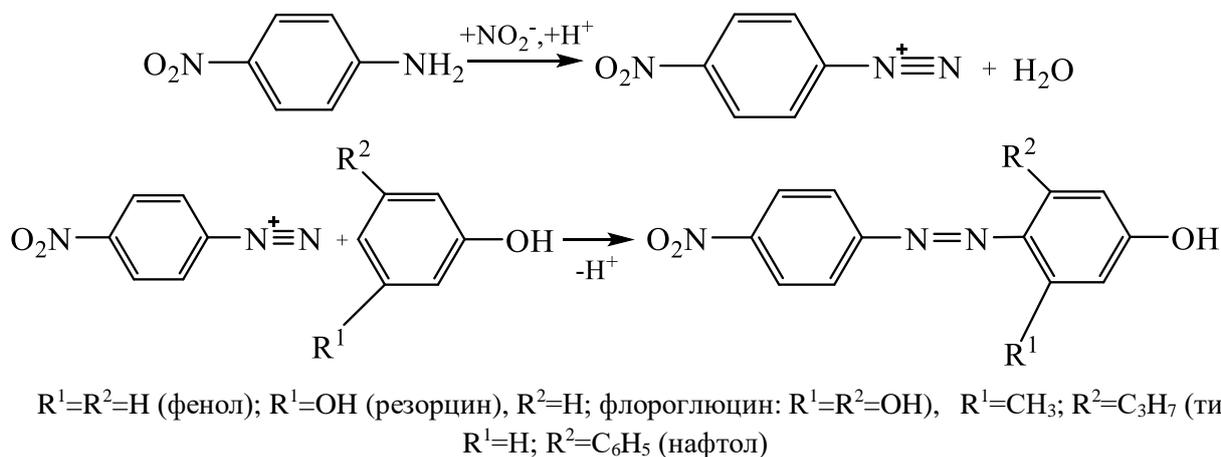
\*\* - Расчеты по атомно-связево-аддитивным схемам сделаны доктором химических наук, профессором кафедры аналитической химии и химической экологии СГУ им. Н.Г. Чернышевского, профессором А.Н. Панкратовым.

**Методы исследования:** спектроскопические (УФ-, видимая и ИК-спектроскопия, цветометрия), хроматографический (ВЭЖХ), электрохимический (рН-метрия), термогравиметрия, препаративные (синтез органических соединений и их элементный анализ).

Электронные спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометрах UV-1800 (Shimadzu), СФ-46. ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201. Дериватограммы регистрировали на дериватографе марки ОД-103. Значения рН контролировали с помощью рН-метра «рН-150Х». В работе применяли высокоэффективный жидкостный хроматограф «Стайер UV/VIS», колонка «Фенаменекс» (С18). Регистрацию цифровых фотографий осуществляли при помощи фотокамеры Apple iPhone 13 Pro Max в лабораторных условиях в специальном боксе с подсветкой. Цветовыделение изображений и определение яркостей R-, G-, B-каналов выполняли в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0.

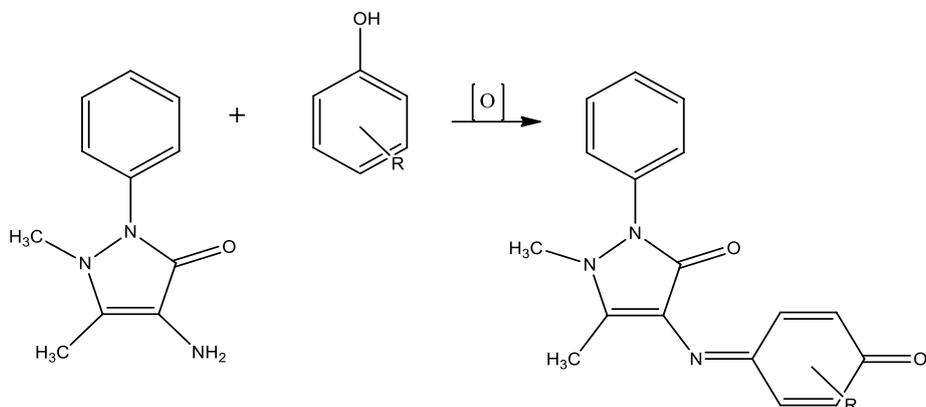
Для получения аналитических форм фенолов (их окрашенных производных) исследованы 3 способа дериватизации на примере реакций: диазотирования и азосочетания (*система I*), окислительной конденсации (*система II*) и реакции Фолина-Чокальтеу (*система III*), табл. 2.

**Система I.** Дериватизацию неокрашенных фенолов осуществляли по реакции диазотирования 4-нитроанилина (наиболее реакционноспособный ариламин, образующий устойчивую соль – хлорид 4-нитрофенилдиазония) и последующего азосочетания, приводящего к получению окрашенных аналитических форм соответствующих азосоединений (схема):



Образующиеся азосоединения экстрагировали в мицеллярно-насыщенные фазы различных неионных ПАВ (ОП-10, Тритон X-114, Тритон X-110, Бридж-35). Для оптимизации параметров проведения СР-экстракции фенолов варьировали рН, концентрации реагентов, высаливателя, растворителя и рН.

**Система II.** Второй способ дериватизации – реакция окислительной конденсации фенолов с 4-аминоантипирином (4-АА):



Исследуемые фенолы, а также хлорпроизводные, входят в обобщенный показатель «фенольный индекс», вступают в реакцию взаимодействия с 4-АА в присутствии гексацианоферрата (III) калия при  $\text{pH} > 10,2$  с образованием окрашенных соединений – антипириновых красителей, содержащих хроморфорную группу – хиноидный фрагмент.

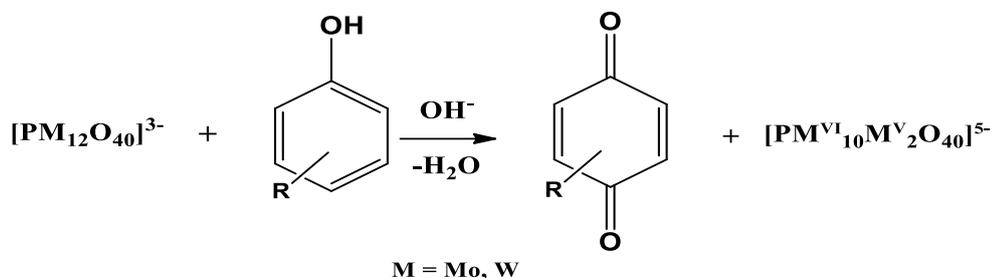
**Таблица 2. Аналитические длины волн и метрологические характеристики СФМ определения фенолов в системах I – III**

№	Фенолы	$\lambda_{\text{max}}$			ДОС	Про
		Ацетон*	Этанол*	Вода**		
<b>4-Нитрофенилдиазоний - фенол (система I)</b>						
1	Фенол	568	505	475	-	-
2	Резорцин	625	580	550	-	-
3	Флороглюцин	-	-	453	-	-
4	Тимол	610	560	515	-	-
5	1-Нафтол	630	590	570	-	-
6	2-Нафтол	578	550	осадок	-	-
<b>4-Аминоантипирин – <math>\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6</math> – фенол (система II) **</b>						
1	Фенол	510			$8,8 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
2	Тимол	493			$2,4 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$
3	1-Нафтол	485			$1,9 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$
4	2-Нафтол	430			$6,8 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
<b>Реактив Фолина–Чокальтеу – фенол (система III) **</b>						
1	Фенол	760			$2,4 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
2	Резорцин	760			$2,4 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
3	Флороглюцин	760			$2,4 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$

\*Данные литературы; \*\* Водный раствор

Для оптимизации параметров АТРС-экстракции фенолов варьировали pH, концентрации реагентов, высаливателей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).

**Система III.** Третий вариант дериватизации основан на реакции Фолина–Чокальтеу. Фосфовольфрамные и фосфомолибденовые кислоты при восстановлении фенольными соединениями в щелочной среде образуют комплекс синего цвета («молибдено-вольфрамная синь»), интенсивность окраски которого пропорциональна концентрации фенолов:



Установлено, что *система I* непригодна для СФМ-определения фенолов в водных средах. В отсутствие органических растворителей – она гетерогенна (азосоединения малорастворимы в воде). *Система II* не ограничивает определение фенолов в водной среде, однако она менее чувствительна и контрастна. Позволяет определять интегральный показатель – «фенольный индекс». При этом не все фенольные соединения способны вступать в эту реакцию, что значительно сокращает число определяемых фенолов. *Система III* – контрастна, пригодна для определения (индивидуального и суммарного) фенолов в водных средах. Пределы обнаружения фенола в исследуемых *системах II* и *III* составили соответственно  $3,0 \cdot 10^{-6}$  М и  $8,2 \cdot 10^{-6}$  М. Однако ни одна из предложенных систем не позволяет определять фенолы на уровне *долей ПДК* без предварительного их концентрирования.

В связи с этим предложен подход, основанный на концентрировании аналитических форм фенолов водно-мицелярными фазами ПАВ (альтернатива классическим органическим экстрагентам). Этот способ имеет ряд существенных преимуществ: невысокая токсичность ПАВ (принцип «зеленой химии»); нелетучесть; высокая экстрагирующая способность; применение разбавленных водных растворов (не высокая концентрация ПАВ  $\sim 2 - 7$  %). Данные обстоятельства позволяют создавать системы на основе ПАВ с применением СР-методологии и АТРС-способов для эффективного концентрирования токсикантов (их дериватизатов) из водных сред. Такие системы могут быть предложены для качественной или полуколичественной визуальной оценки их содержания, а также для количественного определения фенолов с применением современных цифровых технологий.

### **Мицеллярно-экстракционное концентрирование окрашенных производных исследуемых фенолов**

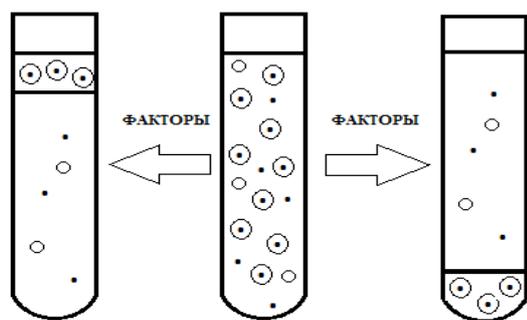


Рисунок 1. Схема фазового разделения водных растворов ПАВ. Факторы: температура, концентрация ПАВ, высаливателя, рН и др.

СР-концентрирование аналитов (рис. 1) основано на разделении гомогенных растворов ПАВ (их смесей) при нагревании, а также для АТРС-варианта при изменении рН, добавлении различных высаливателей на две изотропные фазы: обогащенную ПАВ (surfactant-rich, micellar-rich phase), которая концентрирует вещества, до фазового расслоения распределенные по всему

объему раствора; обедненную ПАВ или водную фазу (micellar-dilute phase, micelle-poor, surfactant depleted, aqueous phase), которая содержит ПАВ с концентрацией до ККМ и остаточные количества экстрагируемых веществ. Обогащенная ПАВ фаза – экстрагент, повышающий растворимость аналитических форм фенолов, в частности азосоединений (*система I*), такие системы становятся пригодными для фотометрирования.

### Факторы, влияющие на фазовое разделение систем

Методология СР-экстракции реализована для всех трех исследуемых систем, при варьировании таких факторов как: природа (табл. 3) и концентрация ПАВ (высаливателя), рН в политермическом и изотермическом режимах.

Таблица 3. Применяемые в работе ПАВ

Тип ПАВ	Название	Формула
КПАВ	Цетилтриметиламмония хлорид (ЦТМА)	$C_{12}H_{47}NCl$
НПАВ	1) Полиэтилированный диалкилфенола (ОП-10) эфир	$R_2C_6H_3O(CH_2-CH_2O)_nH$ $R=C_8-C_{12}, n=10-12$
	2) Этокселированный октилфенол (Тритон X-100)	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n,$ $n = 9-10$
	3) Этокселированный октилфенол (Тритон X-114)	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n,$ $n = 7-8$
	4) Полиоксиэтилен(23) лауриловый эфир (Бридж-35)	$C_{12}H_{25}(CH_2-CH_2O)_{23}OH$

**Влияние температуры.** Установлено, что в *системах I - III* фазовое разделение достигается как в политермическом, так и в изотермическом режимах, в зависимости от природы высаливателя. Концентрация последнего – важнейший фактор, оказывающий влияние на скорость фазового разделения растворов нПАВ и объем мицеллярной фазы в изотермическом режиме.

Наибольшее влияние на процесс фазового разделения растворов нПАВ при температуре  $(20 \pm 5)^\circ C$  оказывает концентрация щелочи (NaOH). Так, при увеличении  $c(NaOH)$  (рис. 2) температура точки помутнения ( $T_n$ ) раствора ОП-10 может быть значительно снижена. Варьируя соотношение концентраций нПАВ и NaOH, можно достигать фазообразования при температуре  $(20 - 25)^\circ C$ . На рис. 3 представлена зависимость температуры точки помутнения ОП-10 от концентрации солей. Как видно из диаграммы, при увеличении  $c(соли)$  уменьшается температура помутнения, при этом наилучший эффект достигается с  $Na_2CO_3$ . Добавление солей приводит к уменьшению температуры помутнения, объема мицеллярной фазы, а также увеличению вязкости растворов. В присутствии  $Na_2CO_3$  фазовое разделение водных растворов оксиэтилированных алкилфенолов (2 - 12%) возможно и в политермическом режиме при нагревании систем до  $(70 - 90)^\circ C$  (табл. 4).

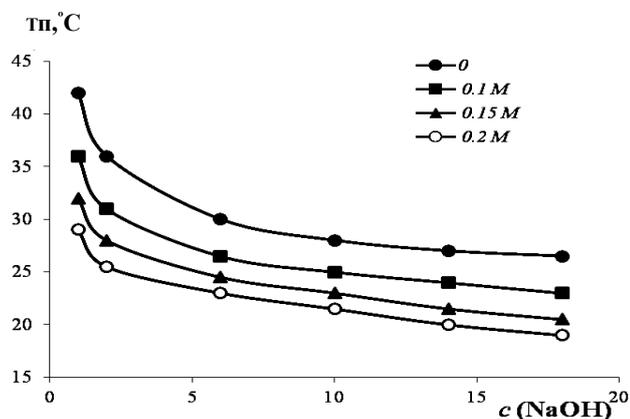


Рисунок 2. Зависимость температуры помутнения ОП-10 от  $c(\text{NaOH})$ .

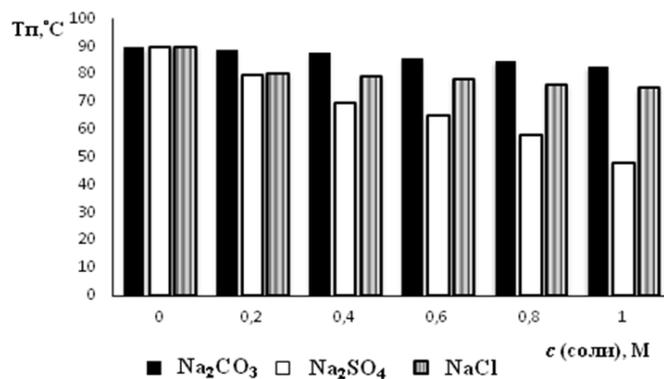


Рисунок 3. Зависимость температуры точки помутнения растворов ОП-10 от  $c(\text{солей})$ .

Таблица 4. Некоторые характеристики исследуемых растворов нПАВ

ПАВ	$\omega(\text{ПАВ}), \%$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$		$\text{NaOH}$	
		$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	Локализация мицеллярной фазы	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	Локализация мицеллярной фазы
ОП-10	2 - 12	80 - 90	внизу	20 - 25	вверху
Тритон X-114	2 - 6	70 - 80	внизу	20 - 25	вверху
Бридж-35	2 - 10	>100	внизу	20 - 25	вверху

Образование фаз при повышенной температуре не допустимо для *тест-методов* и, как правило, приводит к разрушению аналитических форм и способствует протеканию побочных *редокс* процессов, ухудшая аналитический эффект в исследуемых системах. Сочетанием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с другими неорганическими солями ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) или его заменой на  $\text{NaOH}$  возможно получение двухфазных систем в изотермическом режиме (табл. 4). При этом мицеллярно-насыщенные фазы нПАВ образуются при температуре (20 - 25) $^\circ\text{C}$  без или с центрифугированием.

**Варьирование концентрации ПАВ.** Для получения мицеллярных фаз нПАВ при температуре (20 - 25) $^\circ\text{C}$  варьировали их концентрацию в присутствии  $\text{NaOH}$ . Для

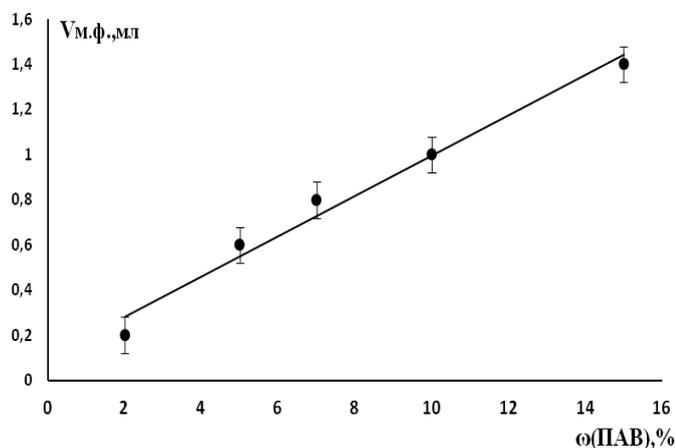


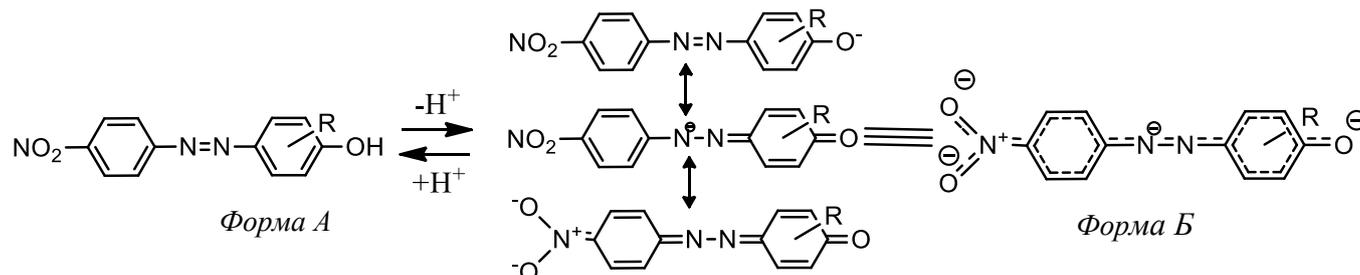
Рисунок 4. Зависимость  $V_{\text{м.ф.}}$  от  $\omega(\text{ПАВ})$ .

всех исследованных нПАВ установлены линейные зависимости объемов мицеллярных фаз ( $V_{\text{м.ф.}}$ ) от концентрации нПАВ (рис. 4), которые могут быть применены для расчетов  $V_{\text{м.ф.}}$  с учетом поставленной аналитической задачи. Аналогичные зависимости (рис. 4) получены и для смесей неионных ПАВ с катионными (табл. 5).

Таблица 5. Зависимости объемов мицеллярных фаз систем нПАВ ( $V_{м.ф.}$ ) – NaOH от  $\omega$ (нПАВ)

ПАВ	Зависимости $V_{м.ф.}$ - $\omega$ (нПАВ)
Тритон X-100	$y = 0,089x + 0,11; R^2=0,98$
Тритон X-114	$y = 0,090x + 0,09; R^2=0,95$
ОП-10	$y = 0,089x + 0,11; R^2=0,98$
ОП-10 + ЦТМАХ	$y = 0,11x - 0,02; R^2=0,99$

Влияние природы нПАВ на степень извлечения аналитов исследовано для четырех представителей нПАВ, а также их смесей с кПАВ (табл. 6). Так, например, для системы I (табл. 6) степень извлечения азосоединений изучена в нейтральной (форма A), кислой ( $AH^+$ ) и щелочной (форма B) средах:



Как видно из табл. 6, степень извлечения формы B выше, чем формы A ( $AH^+$ ). Следует отметить, что на степень извлечения соответствующих форм азосоединений оказывает влияние преимущественно два фактора: гидрофильность формы и ее заряд. Так, для резорцина преобладает второй фактор, который приводит к электростатическому отталкиванию одноименно заряженных формы  $AH^+$  и смешанной мицеллы (положительный заряд ее обусловлен катионным ПАВ). Тогда как для флороглюцина преобладает первый фактор и форма B является максимально гидрофильной, степень извлечения ее снижается по сравнению с формой A.

Таблица 6. Степени извлечения некоторых фенолов (%) в системе 4-нитрофенилдиазоний – фенольный аналит - ПАВ

ПАВ	Фенол		Резорцин		Флороглюцин	
	A	pH >7 (B)	A	B	A	B
ОП-10	-	90,1	88,6	89,7	82,7	74,8
ОП-10 + ЦТМАХ	-	84,7	73,7	83,9	74,9	67,9
Тритон X-114	-	92,5	89,8	90,0	83,9	76,1
Тритон X -114 + ЦТМА	-	89,1	74,1	84,3	79,1	69,3
Бридж-35	-	91,2	88,9	89,9	84,0	75,9
Бридж-35 + ЦТМА	-	87,6	75,2	84,5	78,6	69,8

**Фазообразование растворов ПАВ при варьировании pH.** В исследуемых системах I - III роль pH многофункциональна. С одной стороны, pH – фактор, индуцирующий образование фаз. Ранее такой подход был реализован для растворов аПАВ в кислых средах.<sup>1</sup> В настоящей работе получены pH-индуцированные фазы нПАВ в щелочной среде. Создавать pH можно как растворами щелочей (NaOH,

<sup>1</sup> Доронин С.Ю., Соколова Т.А., Косырева И.В. Способ определения нитрит-ионов. Патент RU 2727879 C1. МПК 51 G01N 21/78 (2020.02)

система I), так и растворами гидролизующихся солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , система II) и/или сочетанием  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с другими не гидролизующимися солями  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (система III). Для каждой из трех исследуемых систем получены наиболее контрастные аналитические формы в щелочной среде и установлены зависимости объемов мицеллярных фаз нПАВ от концентрации  $\text{NaOH}$ . На примере системы ОП-10 –  $\text{NaOH}$  установлено образование фаз при  $c(\text{NaOH})$  в интервале (2,2 - 3) М. Для всех представителей нПАВ найдены оптимальные соотношения  $c_{\text{нПАВ}}/c_{\text{NaOH}}$ , при которых возможно разделение фаз без дополнительного нагревания. Поэтому любая из исследуемых систем нПАВ –  $\text{NaOH}$  может являться прототипом экстракционной системы вода – органический растворитель для концентрирования органических аналитических форм.

С другой стороны, рН оказывает влияние не только на возможность проведения СР-экстракции, но и на получение соответствующей окрашенной аналитической формы. Так, например, изучено состояние азосоединения 4-нитрофенилдиазония и резорцина (Магнезон I) в водно-мицеллярных средах при различных рН. В зависимости от рН (рис. 5) резорцин находится в трех формах: в кислой – форма  $\text{AH}^+$

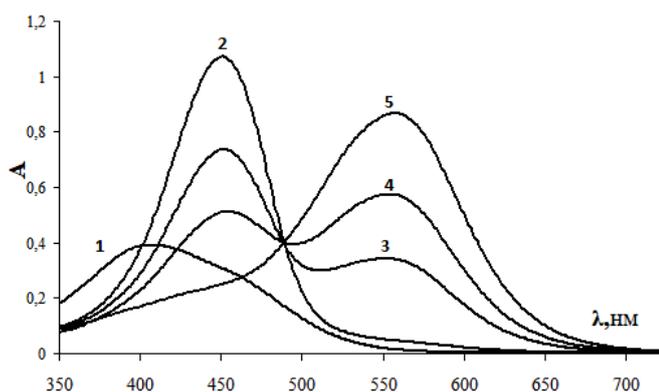


Рисунок 5. Спектры поглощения Магнезона I при различных рН:  $c_{\text{Магнезона I}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М; 1 – 0,1М  $\text{HCl}$ ; 2 –  $5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{NaOH}$ ; 3 – 0,1 М  $\text{NaOH}$ ; 4 – 1 М  $\text{NaOH}$ ; 5 – 2,8 М  $\text{NaOH}$ .

(405 нм), в нейтральной – форма А (450 нм), в щелочной – форма В (560 нм). При увеличении концентрации щелочи форма В преобладает в растворе. Для азосоединений, образованных 4-нитрофенилдиазонием с фенолом и флороглуцином аналогичных эффектов в спектрах поглощения не наблюдалось. Наибольшая степень извлечения фенолов (табл. 6) достигалась при экстракции их азосоединений в мицеллярные фазы Тритона X-114.

Установлено, что применением комбинированных систем на основе смешанных ПАВ (катионных и неионных) можно улучшить метрологические характеристики определения фенольных соединений по сравнению с системами на основе только нПАВ. Так, цетилтриметиламмония хлорид, ЦТМА (кПАВ), с одной стороны, снижал степени извлечения аналитов, с другой, стабилизировал системы во времени (рис. 6), при этом сходимость результатов определения фенолов улучшалась. Увеличение числа –ОН групп (повышение гидрофильности) в исследуемом фенольном анализе приводило к снижению его степени извлечения в мицеллярную фазу нПАВ. Влияние природы и концентрации нПАВ представлено на рис. 7. Наилучшие результаты (максимальный выход аналитической формы азосоединений) достигался для растворов Тритона X-100 с концентрацией > 4% или Тритона X-114 с концентрацией > 1%.

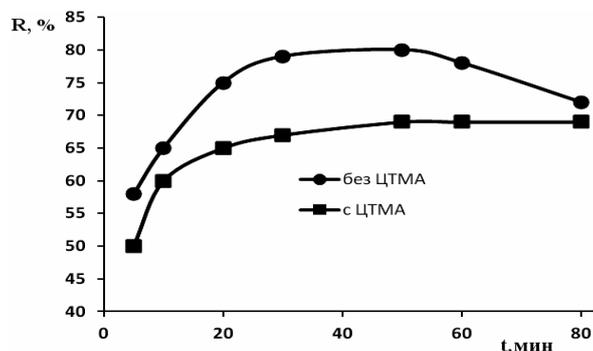


Рисунок 6. Зависимость степени извлечения резорцина во времени без и с ЦТМА.

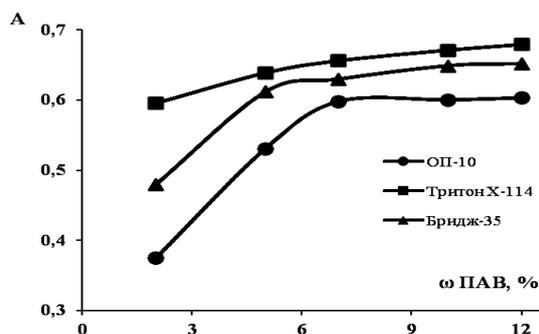


Рисунок 7. Зависимость A - ω(нПАВ) для Магнезона I (аналитическая форма резорцина).

Установленные закономерности (обратно пропорциональные зависимости точки помутнения систем нПАВ – Н<sub>2</sub>О от температуры, концентрации солей и NaOH; линейные зависимости V<sub>м.ф.</sub> от ω(нПАВ) и ω(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН)) применены для выбора условий фазообразования в системах I - III и эффективного концентрирования соответствующих аналитических форм фенолов.

### Цветометрическое определение фенолов с применением математической обработки цифровых изображений окрашенных зон

Для визуально-колориметрического определения фенолов цветные изображения окрашенных фаз нПАВ (из смесей с кПАВ) усредняли, применяя графический редактор AdobePhotoshop CS6 и строили цветовые шкалы (табл. 7).

Таблица 7. Цветовые шкалы для визуально-колориметрического определения фенольных соединений в водных средах

Аналит	c(аналита), М								
	0	1·10 <sup>-8</sup>	5·10 <sup>-8</sup>	1·10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-7</sup>	1·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	5·10 <sup>-5</sup>
<b>Система I</b>									
Фенол									
Резорцин									
Флороглюцин									
Тимол									
1-Нафтол									
2-Нафтол									
<b>Система II</b>									
Фенол									
Тимол									
<b>Система III</b>									
Фенол, резорцин, флороглюцин									

Для цветиметрического определения фенольных соединений цифровые изображения представляли в виде лепестковых диаграмм (ЛД) из шести осей, каждая из которых соответствовала значениям интенсивностей ( $F_i$ ) цветовых координат для модели RGB CMYK (рис. 8).

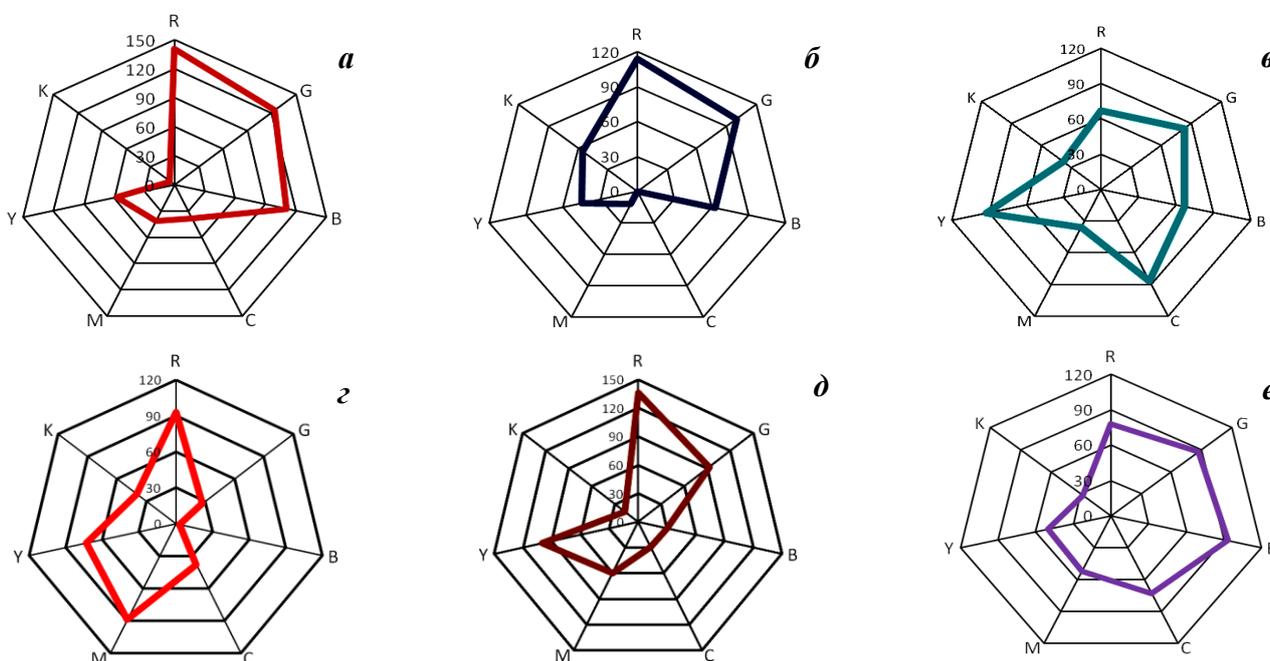


Рисунок 8. Примеры профилей лепестковых диаграмм фенолов ( $1 \cdot 10^{-6}$  М).

Система I: *a* - фенол, *б* - резорцин, *в* – 1-нафтол. Система II: *г* - фенол, *д* – тимол.

Система III: *е* – фенол (резорцин, флороглюцин).

Количественную оценку содержаний фенолов осуществляли как по значениям интенсивностей цветиметрических каналов R, G, B, так и по геометрическим параметрам полученных ЛД: площади (S) и периметру (P). Последние рассчитывали по формулам:

$$P = \sum \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \cdot \cos(ab)} \quad S = \sum \left( \frac{a}{2} + b \cdot \sin(ab) \right)$$

где a, b – стороны треугольника;  $\cos(ab)$ ,  $\sin(ab)$  – косинус и синус угла между сторонами a, b соответственно.

Градуировочные зависимости, полученные в координатах интенсивность каналов (R, G, B), S и P от логарифма концентрации фенолов линейны, их уравнения и значения  $R^2$  представлены в табл. 8.

Профили ЛД исследованных фенолов (рис. 8) для систем I и II индивидуальны, которые позволяют их идентифицировать. Профили ЛД, полученные для системы III на примере фенола, резорцина и флороглюцина одинаковые, что обусловлено образованием в ней одной и той же аналитической формы – «молибдено-вольфрамовой сини». Следует отметить, что при низких концентрациях аналитов профили ЛД для фенольных соединений становятся малоразличимыми, что не позволяет осуществлять достоверную их идентификацию. Решением этой проблемы

может быть применение цветометрических параметров не одной, а двух реакций дериватизации, осуществляемых параллельно для одного и того же аналита.

**Таблица 8. Градуировочные зависимости площадей  $S$  и периметров  $P$  ЛД от  $\rho_s$  для исследованных фенолов**

Аналит	Параметр $R, G, B$	Площадь, $S$	Периметр, $P$
<b>Система I</b>			
Фенол	$Y_G = 52,6x - 216$ $R^2 = 0,98$	$S = 8,18 \cdot 10^3 x - 34,0 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,98$	$P = 171x - 527$ $R^2 = 0,98$
Резорцин	$Y_G = 54,3x - 235$ $R^2 = 0,99$	$S = 9,38 \cdot 10^3 x - 43,4 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 182x - 625$ $R^2 = 0,96$
Флороглюцин	$Y_G = 38,4x - 141$ $R^2 = 0,97$	$S = 6,13 \cdot 10^3 x - 24,7 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,97$	$P = 140x - 392$ $R^2 = 0,99$
1-Нафтол	$Y_B = 37,3x - 143$ $R^2 = 0,99$	$S = 20,2 \cdot 10^3 x - 87,7 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 278x - 960$ $R^2 = 0,97$
2-Нафтол	$Y_R = 49,6x - 185$ $R^2 = 0,98$	$S = 9,45 \cdot 10^3 x - 26,7 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 135x - 193$ $R^2 = 0,96$
Тимол	$Y_G = 54,2x - 267$ $R^2 = 0,99$	$S = 9,45 \cdot 10^3 x - 26,7 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 135x - 325$ $R^2 = 0,99$
<b>Система II</b>			
Фенол	$Y_R = 67,6x - 218$ $R^2 = 0,99$	$S = 7,92 \cdot 10^3 x - 18,6 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 201x - 449$ $R^2 = 0,999$
Тимол	$Y_G = 36,0x - 75,7$ $R^2 = 0,997$	$S = 4,07 \cdot 10^3 x + 7,24 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 64,7x + 333$ $R^2 = 0,98$
<b>Система III</b>			
Фенол	$Y_B = 77,0x - 331$ $R^2 = 0,99$	$S = 17,7 \cdot 10^3 x - 66,9 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 150x - 284$ $R^2 = 0,99$
Резорцин	$Y_B = 75,0x - 373$ $R^2 = 0,99$	$S = 17,2 \cdot 10^3 x - 64,5 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 168x - 413$ $R^2 = 0,97$
Флороглюцин	$Y_B = 68,0x - 292$ $R^2 = 0,99$	$S = 20,6 \cdot 10^3 x - 76,7 \cdot 10^3$ $R^2 = 0,99$	$P = 177x - 377$ $R^2 = 0,99$

Для определения возможности применения ЛД для контроля смесей изомерных нафтолов их получали для смесей, в которых соотношение 1- и 2-нафтолов составило 9 : 1, 1 : 1 и 1 : 9 (рис. 9).

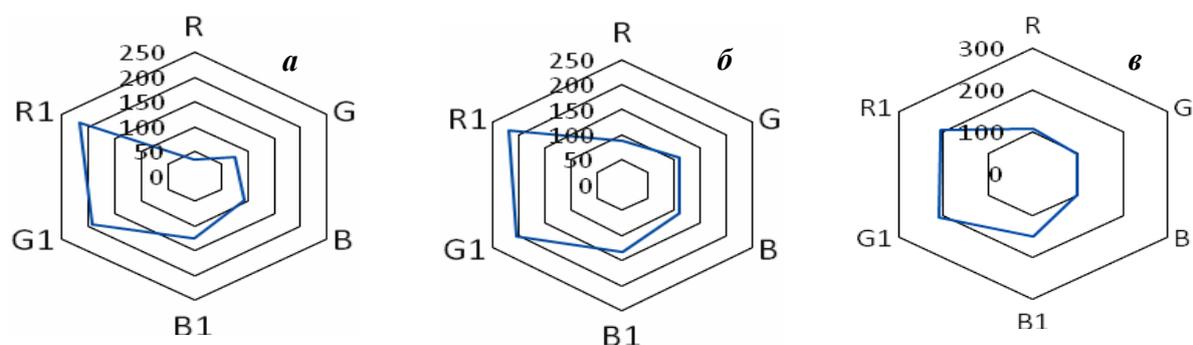


Рисунок 9. Профили лепестковых диаграмм смесей 1-нафтол : 2-нафтол: а) 9 : 1; б) 1 : 1; в) 1 : 1.

Полученные по результатам цветометрических измерений ЛД, сравнивали при помощи коэффициента близости векторных массивов, рассчитанного по формуле:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(a-b, a-b)}{(a, a)}}, \text{ где } a, b - \text{ шестимерные действительные вектора.}$$

Таким образом, задача сравнения профилей ЛД сводится к расчету величины  $\varepsilon$ , чем она меньше, тем больше соответствует ЛД эталонному образцу, для последнего она принимает нулевое значение. Например, выберем 1-нафтол эталоном, тогда для него  $\varepsilon=0$ . Расчет показал, что для ЛД 2-нафтола  $\varepsilon=0,424$ .

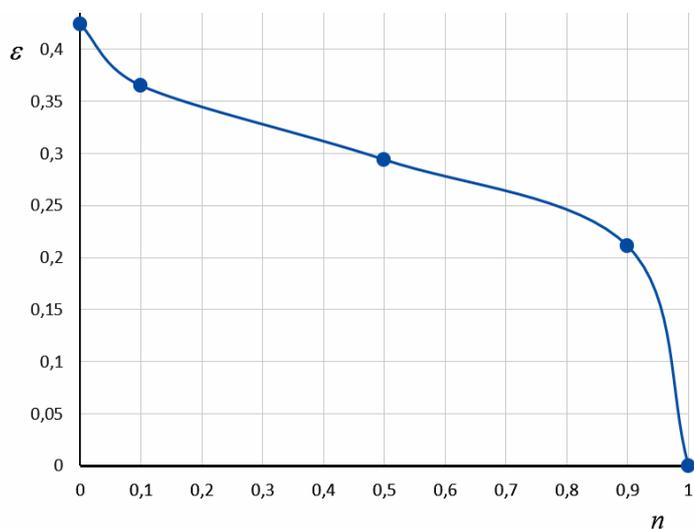


Рисунок 10. Зависимость коэффициента близости векторных массивов  $\varepsilon$  от соотношения 1- и 2-нафтолов,  $n$  - массовая доля 1-нафтола.

Для смесей нафтолов величина  $\varepsilon$  имеет промежуточные значения. Номограмма (рис. 10) позволяет прогнозировать произвольное содержание изомеров в смеси. Геометрические параметры ЛД индивидуальных изомеров нафтолов в полулогарифмических координатах (табл.8) удовлетворительно описываются линейными уравнениями и могут быть использованы для определения их концентраций.

В качестве арбитражного способа для суммарного и отдельного определения 1- и 2-нафтолов применяли ВЭЖХ. Время удерживания для 1- и 2-нафтолов составило 7,9 и 6,9 мин соответственно. Диапазон определяемых методом ВЭЖХ концентраций для исследуемых аналитов составил  $3,9 \cdot 10^{-7} - 3,9 \cdot 10^{-5}$  М. При этих параметрах достигалось удовлетворительное разделение хроматографических пиков этих изомеров. Примеры полученных хроматограмм<sup>2</sup> представлены на рис. 11.

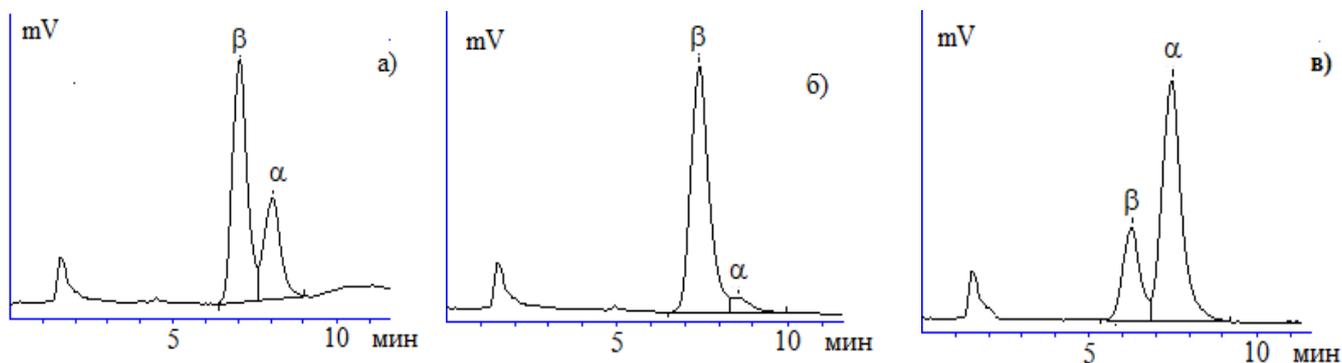


Рисунок 11. Хроматограммы этанольного раствора, содержащего 1- и 2-нафтолы в массовом соотношении: а) 1 : 1; б) 1 : 9; в) 9 : 1.

Оценку правильности результатов определения 1- и 2-нафтолов методом ВЭЖХ осуществляли способом «введено-найдено» по параметру площади пиков ( $S$ ) (табл. 9), относительная погрешность определения не превышала 10%.

<sup>2</sup> Хроматограммы зарегистрированы к.х.н. Юрасовым Н.А.

**Таблица 9. Результаты ВЭЖХ определения 1- и 2-нафтолов ( $t_{\text{табл}} = 2,78$ ,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )**

Аналит	Введено, мкг/мл	Найдено ( $X_{\text{ср}} \pm \Delta X$ ), мкг/мл	$S_r$	$t_{\text{эксп}}$
1-Нафтол	5,76	$5,6 \pm 0,2$	0,03	2,13
	2,88	$2,9 \pm 0,18$	0,05	0,31
	15,0	$15,2 \pm 0,4$	0,02	1,47
	25,2	$25,0 \pm 0,6$	0,02	0,89
2-Нафтол	2,88	$3,0 \pm 0,3$	0,07	1,28
	5,60	$5,5 \pm 0,3$	0,04	1,02
	15,0	$14,8 \pm 0,4$	0,02	1,51
	25,2	$25,4 \pm 0,6$	0,02	0,88

Оценку правильности результатов определения фенолов с предварительным АТРС-концентрированием осуществляли способом «введено-найдено» (табл. 10).

**Таблица 10. Результаты цветометрического определения фенолов в модельных растворах (№№1 – 3, 5 - 10) и в препарате «Резорцинол» (№4) ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )**

№	Аналит	Введено, М	Найдено, М ( $X \pm \Delta X$ )	$S_r$
<i>Система I</i>				
1	Фенол	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	0,07
		$1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,08
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,06
2	Резорцин	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$(5,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	0,05
		$1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,12
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,06
3	Флороглюцин	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$(5,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	0,05
		$1,5 \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,08
		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,07
4	Резорцин*	-	$(1,50 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	0,02
		-	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,06
		-	$(1,40 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	0,05
5	Тимол	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$(4,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	0,06
		$3,0 \cdot 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,04
		$2,0 \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,07
<i>Система II</i>				
6	Фенол	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$(6,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	0,06
7	Тимол	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	0,09
<i>Система III</i>				
8	Фенол	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$(8,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$	0,06
		$3,0 \cdot 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	0,07
		$8,0 \cdot 10^{-6}$	$(7,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	0,05
9	Резорцин	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$(7,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	0,03
		$3,0 \cdot 10^{-6}$	$(3,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	0,07
		$8,0 \cdot 10^{-6}$	$(7,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	0,03
10	Флороглюцин	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$(8,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	0,04
		$3,0 \cdot 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	0,05
		$8,0 \cdot 10^{-6}$	$(8,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	0,03

\*Препарат «Резорцинол»

Предложенный цветометрический способ апробирован для определения резорцина в лекарственном препарате "Резорцинол". Полученный результат хорошо согласуется с содержанием, указанным производителем.

Концентрирование фенолов в мицеллярные фазы нПАВ (табл. 11) понижает их ПрО по сравнению с системами без концентрирования аналитических форм в 3,3 и 9 раз для *системы II* и *системы III* соответственно. Кроме того, реализация такого подхода дает возможность применения *системы I* для СФМ и цветометрического определения фенолов. Так, пределы СФМ-определения фенола с предварительным его АТРС-концентрированием в *системах I, II* и *III* составили соответственно  $6,0 \cdot 10^{-7}$  М,  $9,0 \cdot 10^{-7}$  М и  $9,0 \cdot 10^{-7}$  М. Наименьшие значения ПрО СФМ-определения фенолов установлены для тимола и *I*-нафтола, что обусловлено их наибольшей гидрофобностью ( $lgP(\text{тимола}) = 3,42$ ,  $lgP(\text{I-нафтола}) = 2,76$ ) и, как следствие, максимальными значениями степеней извлечения в мицеллярно-насыщенные фазы нПАВ (их смеси с кПАВ).

**Таблица 11. Сравнительная характеристика ДОС и ПрО для систем I – III в водной и мицеллярной средах**

№	Фенолы	ДОС		ПрО		
		СФМ (СР)	Цветометрия	СФМ	СФМ (СР)	Цветометрия
<b>4-Нитрофенилдиазоний - фенол (система I)</b>						
1	Фенол	$1,8 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
2	Резорцин	$5,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
3	Флороглюцин	$4,5 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
4	Тимол	$7,0 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
5	<i>I</i> -Нафтол	$1,3 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
6	2-Нафтол	$3,0 \cdot 10^{-6} - 1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	-	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
<b>4-Аминоантипирин – <math>K_3Fe(CN)_6</math> – фенол (система II)</b>						
7	Фенол	$2,7 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-7} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$
8	Тимол	$5,1 \cdot 10^{-6} - 5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
<b>Реактив Фолина–Чокальтеу – фенол (система III)</b>						
9	Фенол	$2,7 \cdot 10^{-6} - 6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
10	Резорцин	$1,8 \cdot 10^{-6} - 6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
11	Флороглюцин	$2,0 \cdot 10^{-6} - 6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Цветометрическое определение исследуемых аналитов позволило на два порядка снизить их ПрО, по сравнению с результатами их СФМ-определения после СР-концентрирования, что обусловлено отсутствием необходимости разбавления мицеллярных фаз нПАВ (их смесей с кПАВ) для регистрации аналитического сигнала. Коэффициенты концентрирования фенолов имели порядок  $\times 10^2$ , что позволило ~ в 100 раз снизить ПрО для их цветометрического определения. Для внелабораторного анализа разработан компаратор, позволяющий интегрально фиксировать превышение уровня ПДК фенолов «on-site».

## ВЫВОДЫ

1. Показана возможность предварительного концентрирования и последующего *тест*-определения фенола и некоторых его производных (резорцина, флороглюцина, тимола, 1-, 2-нафтолов) на уровне долей ПДК мицеллярно-насыщенными фазами неионных (их смесей с катионными) ПАВ в варианте гомогенной жидкостной микроэкстракции аналитических форм, образованных реакциями аналитов с 4-нитрофенилдиазонием, 4-аминоантипирином и реактивом Фолина-Чокальтеу при температуре (20 - 25)°С в присутствии различных высаливателей.

2. Спектрофотометрическим и цветометрическим методами изучены реакции азосочетания исследованных фенолов с 4-нитрофенилдиазонием, редокс процессы с 4-аминоантипирином и реактивом Фолина-Чокальтеу в водной среде и в присутствии дифильных соединений на основе неионных (Тритон X-110, ОП-10, Тритон X-114, Бридж-35) и катионных (цетилтриметиламмония хлорид) ПАВ. Дана сравнительная оценка некоторых метрологических характеристик исследуемых систем, обоснована эффективность реализации методологии «cloud point» концентрирования (СР-экстракция), способствующая понижению пределов обнаружения фенолов.

3. Оптимизированы условия получения мицеллярно-насыщенных фаз неионных ПАВ (их смесей с катионными ПАВ) в отсутствие и в присутствии реагентов и аналитов, высаливателей ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и др.), органических растворителей (этанол), компонентов рН-индуцирования фаз ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в политермическом и изотермическом режимах. Установлены универсальные закономерности: увеличение объема мицеллярной фазы ( $V_{\text{м.ф.}}$ ) с ростом  $c(\text{ПАВ})$  и  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ , уменьшение температуры помутнения и  $V_{\text{м.ф.}}$  от  $c(\text{высаливателя})$ , уменьшение радиуса частиц и увеличение агрегативной устойчивости систем ( $\Gamma_{\text{частиц}} - c_{\text{ПАВ}}$ ). Установленные закономерности позволяют эффективно управлять аналитическими эффектами в исследованных системах.

4. Для цветометрической идентификации и определения близких по свойствам фенолов (1- и 2-нафтолов) предложено применение двух хромофорных реакций их дериватизации и построение геометрических профилей лепестковых диаграмм в координатах цвета  $R_1G_1B_1R_2G_2B_2$ . По величине коэффициента близости векторных массивов  $\epsilon$  и независимым методом (ВЭЖХ) показана принципиальная возможность разделения близких фенольных гомологов в их смесях.

5. Мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ (их смеси с катионными ПАВ) предложены в качестве *тест*-средств, позволяющих эффективно концентрировать аналитические формы фенолов ( $R = 85 - 97\%$ ) и определять их (индивидуально и суммарно) на уровне десятых и сотых долей ПДК в водных средах и лекарственных формах при концентрациях порядка  $n \times 10^{-8}$  М методами колориметрии с применением цифровых технологий.

## Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

### Статьи в журналах ВАК

1. Доронин С.Ю., Жестовская Е.С., Цыгулёва Э.И. Мицеллярно-экстракционное концентрирование и цветометрическое определение некоторых фенолов // Журнал аналитической химии. 2020. Т.75, № 6. С.502-509. DOI: 10.31857/S0044450220060079.
2. Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю. Спектрофотометрическое и цветометрическое определение фенола с 4-аминоантипирином // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т.64, № 8. С.25-41. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6436.
3. Цыгулёва Э.И., Доронин С. Ю. Определение тимола с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т.21, № 3. С.267-273. DOI: 10.18500/1816-9775-2021-21-3-267-273.
4. Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю., Рудаков О.Б. Определение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов в их смесях с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т.22, № 1. С.79-88. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9034>.
5. Чеботарева Е. А., Цыгулёва Э. И., Доронин С. Ю. Микроэкстракционное концентрирование неионными ПАВ и цветометрическое определение фенола // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 3. С. 289-298. DOI: 10.18500/1816-9775-2023-23-3-289-298, EDN: UPNXYX.

### Статьи в сборниках

6. Такшайтова (Цыгулёва) Э.И., Доронин С.Ю., Косырева И.В., Фомина Е.С. Тест-средства на основе мицеллярно-насыщенных фаз ПАВ для определения некоторых фенолов // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения. Сборник статей. Вып. 19. Саратов, 2016. С. 67-70.
7. Такшайтова (Цыгулёва) Э.И., Доронин С.Ю., Косырева И.В. Применение системы *n*-нитроанилин – NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – ОП-10 для фотометрического и цветометрического определения  $\beta$ -нафтола в водах // Межвузовский сборник научных трудов XI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016. С.70-72.
8. Такшайтова (Цыгулёва) Э.И., Доронин С.Ю., Косырева И.В. Мицеллярно-экстракционное концентрирование и цветометрическое тест-определение  $\alpha$ ,  $\beta$ -нафтолов // XII Всероссийской (с междун. участием) конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2017. С.117-119.
9. Такшайтова (Цыгулёва) Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю. Раздельное тест-определение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения. Сборник научных статей. Выпуск 19. Саратов: Изд-во ООО «Амирит». 2017. С.60-62.
10. Такшайтова (Цыгулёва) Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю., Жестовская Е.С. Мицеллярно-экстракционное концентрирование и тест-определение фенола, резорцина, флороглюцина // XIII Всероссийская (с междун. участием) конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2018. С.88-90.
11. Цыгулёва Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю. Тест-средства на основе мицеллярных фаз ПАВ для определения биологически активных фенолов // II Всероссийская конференция "Химия биологически активных веществ" с междун. участием (ХимБиоАктив-2019). Саратов. 2019. С 57-58.
12. Цыгулёва Э.И., Юрасов Н.А., Доронин С.Ю. Цветометрическое и ВЭЖХ определение некоторых нафтолов // XIV Всероссийской (с междун. участием) конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2020. С.107-110.

13. Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю. Определение некоторых фенолов с их предварительной мицеллярной экстракцией // XV Всероссийская (с междуна. участием) конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2021. С. 169-171.

14. Чеботарёва Е.А., Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю. Спектрофотометрическое исследование системы фенол - 4-аминоантипирин -  $K_3[Fe(CN)_6]$  -  $Na_2CO_3$  - Тритон Х-100 в изотермическом и политермическом режимах // XV Всероссийская (с междуна. участием) конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2021. С.172-175.

15. Такшаитова (Цыгулёва) Э.И., Доронин С.Ю., Косырева И.В. Тест-средства для определения  $\beta$ -нафтола в водах // Межвузовский сборник научных трудов XI Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016. С. 69-71.

### **Тезисы докладов**

16. Такшаитова (Цыгулёва) Э.И., Доронин С.Ю., Косырева И.В. Мицеллярно-насыщенные фазы неионных ПАВ – как основа создания тест-средств для определения  $\beta$ -нафтола в водах // Материалы X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2016», Углич: Филигрань, 2016. С. 168.

17. Доронин С.Ю., Жестовская Е.С., Такшаитова (Цыгулёва) Э.И., Соколова Т.А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование и цветометрическое определение некоторых фенолов // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. Москва. 2017. С.428.

18. Такшаитова (Цыгулёва) Э.И., Косырева И.В., Доронин С.Ю. Раздельное тест-определение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов // Тезисы докладов Третьего съезда аналитиков России. Москва. 2017. С.425.

19. Габидулина М.К., Говорухин В.А., Доронин С.Ю., Косырева И.В., Ли Е.П., Маракаева А.В., Такшаитова (Цыгулёва) Э.И. Программа для обработки цветометрических параметров тест-средств в химическом анализе // Материалы междунар. науч. конф. «Компьютерные науки и информационные технологии». Саратов: Издат. центр «Наука». 2018. С. 93-95.

20. Такшаитова (Цыгулёва) Э.И., Доронин С.Ю., Косырева И.В. Мицеллярно экстракционное концентрирование и тест-определение некоторых фенолов // Тезисы докладов Пятого симпозиума по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии. Туапсе. 2018. С. 83.

21. Такшаитова (Цыгулёва) Э.И., Юрасов Н.А., Доронин С.Ю. Суммарное и раздельное определение  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов методами ВЭЖХ и цветометрии // IV Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с междуна. участием. Туапсе. 2021. С. 106.

22. Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю. – Мицеллярные фазы ПАВ как эффективные экстрагенты некоторых фенолов // VI Всероссийский симпозиум по разделению и концентрированию в аналитической химии и радиохимии. Туапсе. 2022. С.193.

23. Чеботарёва Е.А., Цыгулёва Э.И., Доронин С.Ю. Цветометрическое определение фенолов с предварительным микроэкстракционным концентрированием // IV Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Туапсе. 2023. С.95.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, доктору химических наук, профессору кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ – Доронину Сергею Юрьевичу за помощь в постановке задач и обсуждение полученных результатов, ценные советы и вдохновение; кандидату химических наук, доценту кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии СГУ – Косыревой Ирине Владимировне за поддержку и рекомендации при выполнении диссертационного исследования.*