

МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ И НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ

Л. В. Рудакова¹, Р. В. Савушкин², В. В. Хрипушин³, В. Ф. Селеменев²

¹Воронежская государственная медицинская академия,

²Воронежский государственный университет,

³Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 28.01.2008 г.

Аннотация. С помощью обобщенного критерия, включающего 9 частных критериев (стоимость, предельно допустимую концентрацию, температуры вспышки, самовоспламенения и кипения, давление пара над растворителем, предел прозрачности в УФ-свете, растворимость воды и аналитов в растворителе) проведен рейтинг 40 индивидуальных и смешанных растворителей в качестве экстрагентов аскорбиновой и никотиновой кислот из водно-солевых сред. Результаты исследования использованы при оптимизации спектрофотометрической методики контроля аскорбиновой и никотиновой кислот в пищевых продуктах, содержащих воду.

Ключевые слова: растворитель, экстрагент, аскорбиновая кислота, никотиновая кислота, спектрофотометрия

Abstract. By means of the combined parameter including 9 private criteria (cost, maximum permissible concentration, temperatures of flash, an autoignition and boiling, pressure pair above solvent, the limit of a transparency in UV light, a solubility of water and analytes in solvent) 40 individual and mixed solvents are estimated as extragents of ascorbic and nicotinic acids from water-salt systems. Results of research are used for optimization spectrophotometric techniques of control of ascorbic and nicotinic acids in the foodstuff containing water.

Key words: solvent, extragent, ascorbic acid, nicotinic acid, spectrophotometry

При выборе растворителей, пригодных к применению в качестве экстрагентов водорастворимых витаминов (С и РР) для последующего массового анализа с помощью рутинных спектрофотометрических методик, требуется выполнить целый набор граничных условий. Во-первых, растворитель должен иметь сравнительно невысокую стоимость, так как при жидкостно-жидкостной экстракции расход экстрагента достаточно велик. Растворитель должен быть прозрачен в диапазоне, близком к аналитическим длинам волн (в нашем случае 254 и 265 нм). С одной стороны он должен ограниченно смешиваться с водой, с другой стороны — в нем достаточно хорошо должны растворяться аналиты.

Немаловажным фактором является химическая и пожарная безопасность экстрагента. Этот фактор можно охарактеризовать величинами предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны (ПДК), температурами вспышки ($T_{всп}$), самовоспла-

менения ($T_{свп}$) и кипения ($T_{кип}$), давлением пара над растворителем ($P_{пар}$).

За редким исключением экстрагентами служат легковоспламеняющиеся и весьма токсичные органические жидкости. С повышенной пожарной опасностью и токсичностью экстрагентов аналитики вынуждены мириться из-за хорошей растворимости в них органических аналитов. Природа не создала «универсального» индивидуального растворителя, сочетающего в себе безвредность и хорошие технико-эксплуатационные свойства, поэтому для решения поставленной задачи оценивали не только индивидуальные, но и смешанные сольвенты.

Сопоставлять одновременно несколько параметров и оценивать преимущества или недостатки разных сольвентов сложно даже на качественном уровне. В данной работе использовали известный алгоритм поиска оптимального решения с помощью обобщенного критерия [1], в который включили 9 наиболее значимых по нашему мнению параметров, приведенных в табл. 1.

© Рудакова Л. В., Савушкин Р. В., Хрипушин В. В., Селеменев В. Ф., 2008

Частные критерии рейтинга растворителей для экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот из водно-солевых сред

Частные критерии	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м ³	$T_{всп}, ^\circ\text{C}$	$T_{свп}, ^\circ\text{C}$	$P_{пар},$ мм рт. ст.	$T_{кпп}, ^\circ\text{C}$	Предел в УФ, нм	Растворимость	
								воды, г/л	аналита
Граничные условия	<50	>5	>-20	>200	<100	>70	<250	<50	МР
Норма, x_i^w	30	200	25	440	10	100	220	30	ХР
Вектор оптимизации	min	max	max	max	min	max	min	min	max
Коэффициент веса, a_i	0,15	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,50	0,25	0,03

Чем ниже соответствующие температуры, чем ниже ПДК и выше давление пара, тем более опасен экстрагент с точки зрения техники безопасности; чем он дешевле, чем лучше растворяет аналит и хуже смешивается с водой, тем более пригоден для экстракции; чем он более прозрачен в УФ-свете, тем лучше для спектрофотометрического детектирования. Обобщенный критерий позволяет количественно сравнивать совокупность указанных параметров при выборе растворителей, проводить рейтинг их технико-эксплуатационных свойств.

Для изучения выбрали 30 индивидуальных и 10 смешанных растворителей. Данные о свойствах индивидуальных растворителей взяли в работах [2—4]. Менее доступна информация о физико-химических свойствах смешанных растворителей. Известно, что в целом они изменяются не аддитивно в зависимости от состава. Зависимости могут быть с положительными и отрицательными отклонениями, с экстремумами, s-образной формы [4]. Вместе с тем, при отсутствии химических реакций и сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами смешанного растворителя, эти отклонения, как правило, не превышают нескольких процентов. Поэтому в расчетах параметров двух- и многокомпонентных растворителей приняли допущение, что в первом приближении они изменяются аддитивно от объемной доли компонентов. Например, давление пара рассчитывали по закону Дальтона, согласно которому общее давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений компонентов. Расчет обобщенного критерия выполняли по формуле:

$$R_E = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^w), \quad (1)$$

где R_E — значение критерия для s-го растворителя, a_i — коэффициент веса для i-го показателя, x_i^s — величина i-го показателя для s-го варианта растворителя, x_i^w — нормирующее значение для i-го показателя (свойства гипотетического растворителя, имеющего оптимальное значение i-го показателя), m — количество показателей. В качестве нормирующего значения для i-го параметра x_i^w в уравнении (1) на основе экспертного заключения взяли оптимальные значения, характерные для некоторых растворителей из анализируемой выборки.

Поскольку в многопараметрической оптимизации, называемой так же векторной, одни критерии максимизируются, другие, наоборот, минимизируются, следует учитывать эти векторы. Перед частными критериями, которые максимизируются, в уравнении (1) ставится знак плюс, а перед минимизируемыми критериями — минус.

Растворимость аналитов в растворителях измеряли следующим образом. В бюкс помещали примерно 0.02 г вещества, затем вносили 2 мл растворителя, перемешивали пробу, если вещество не растворялось при комнатной температуре, нагревали бюкс в водяной бане. По итогам наблюдений делали заключение о растворимости образца — хорошо растворим, мало растворим (растворим только при нагревании) или практически нерастворим (ХР, МР, НР). Для проведения расчетов в электронных таблицах для хорошей растворимости приняли значение 1, малой растворимости — 0,5, а для плохой растворимости — 0 (ноль). Коэффициенты веса a_i определяли с помощью 5-ти экспертов балльным методом [1]. В этом методе каждый k-ый эксперт оценивает все параметры по десятибалльной системе. При этом оценка, назначаемая каждым экспертом каждому параметру, не связана с оцен-

ками, которые он же назначает другим параметрам. Например, всем параметрам можно назначить одинаковую оценку. Определение экспертных оценок в баллах производится по следующему алгоритму. Формируется таблица, в которую вносятся оценки всех параметров в баллах, сделанные каждым экспертом. Рассчитывается отношение балла к сумме баллов $N_i/\sum N_i$ для каждого параметра и эксперта, что обеспечивает переход от оценок параметров в баллах к значениям коэффициентов веса, сумма которых для всех параметров равна единице у любого эксперта. В итоге получают средние значения a_i , которые применяют в дальнейших расчетах. Чтобы определить, насколько согласованы оценки экспертов, находят коэффициент вариабельности, равный отношению стандартного отклонения к величине среднего a_i :

$$V = S_i / \bar{a}_i, \quad (2)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{n\sum a_i^2 - (\sum a_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (3)$$

Значения коэффициента вариабельности показывают величину разброса экспертных оценок. При $V \leq 0,2$ оценки экспертов можно считать согласованными. В случае $V > 0,2$ целесообразно повторить экспертизу.

Как видно из табл. 1, максимальные коэффициенты веса присвоены пределу прозрачности в УФ-свете и низкой смешиваемости сольвента с водой. Критерии безопасности в сумме также имеют заметный вес, но меньший, чем стоимость сольвента.

В табл. 2 даны итоги расчетов обобщенного критерия для растворителей с максимально высокими значениями R_E . Выборка приведена с учетом граничных условий (табл. 1). Растворители, помеченные «звездочкой» выпадают из выборки по величине оптической прозрачности. Все расчеты проводили с помощью разработанной в табличном процессоре MS Excel XP рабочей книге. Чтобы отсеять заведомо неприемлемые свойства, в базе данных производили выборку растворителей по граничным условиям, используя опцию автофильтра. Граничные условия устанавливали также экс-

Таблица 2

Лучшая выборка из рейтинга растворителей для экстракции аскорбиновой и никотиновой кислот из водно-солевых сред

Экстрагент	Стоимость, у.е./кг	ПДК, мг/м ³	$T_{всп}^{\circ}C$	$T_{свп}^{\circ}C$	$P_{пар}^{\circ}C$, мм.рт. ст.	$T_{кип}^{\circ}C$	Предел в УФ, нм	Растворимость воды г/л	$2 + R_E$
1-Пентанол	30	10	49	300	2,5	138	210	2,2	1,414
1-Бутанол	23	10	29	363	4,1	118	215	7,8	1,412
1-Бутанол-этилацетат (0,9:0,1)	23,8	29	28,6	363,7	5,49	114	219	7,12	1,405
1-Гексанол	25	10	0	443,5	32,84	157	220	0,59	1,386
1-Бутанол-этилацетат (0,7:0,3)	25,4	67	27,8	365,1	8,27	106	227	5,76	1,379
1-Бутанол-этилацетат (0,5:0,5)	27	105	27	366,5	11,05	97	235	4,4	1,367
1-Бутанол-этилацетат (0,3:0,7)	28,6	143	26,2	367,9	13,83	89	242	3,04	1,355
1-Бутанол-этилацетат (0,1:0,9)	30,2	190	25,4	369,3	16,61	81	250	1,68	1,345
Бутилацетат	32	200	25	370	18	126	256	1	1,333
Пентилацетат	40	200	25	370	18	149	256	2,4	1,269
Этилацетат	31	200	4	426	74	77	256	80,3	0,62

пертным путем. Выяснилось, что при подборе наилучшего ассортимента экстрагентов первостепенное значение имеет даже не величина обобщенного критерия, а граничные условия. Если в базе данных по пожароопасным и химическим свойствам растворителей провести отсев по граничным условиям, приведенным в табл. 1, из 40 сольвентов останется только 20. Все полученные величины R_E имели отрицательные значения, что указывает на большие сложности в поиске оптимального решения среди выбранных критериев. Обычно в аналогичных расчетах образец с высоким рейтингом имеет положительные значения обобщенного критерия. Для наглядности сопоставления в табл. 2 итоговый рейтинг приведен в виде значений $(2 + R_E)$.

Найдено, что установленная последовательность сольвентов (табл. 2) сохраняется при широкой вариации весовых коэффициентов. Наилучшим рейтингом среди индивидуальных растворителей являются 1-пентанол и 1-бутанол. Многопараметрическая оптимизационная процедура на количественно формализованном уровне показала, что для рутинных аналитических задач предпочтение следует отдавать смешанным сольвентам. Высокий рейтинг показал 1-бутанол с добавкой этилацетата. Небольшие добавки сложных эфиров к спиртам существенно улучшают практически все свойства экстрагентов, кроме прозрачности в области аналитических длин волн.

Данный подход с использованием рейтинговой оценки растворителей был использован для подбора оптимального экстракционного агента аскорбиновой и никотиновой кислот из водно-солевых растворов. Были выбраны растворители, имеющие максимальный рейтинг по предложенному обобщенному критерию (табл. 2).

ПРОБОПОДГОТОВКА

Аскорбиновую и никотиновую кислоты экстрагировали из водно-солевых растворов [5]. Готовили насыщенные растворы высаливателей — галогенидов и сульфатов натрия. Экстракцию витами-

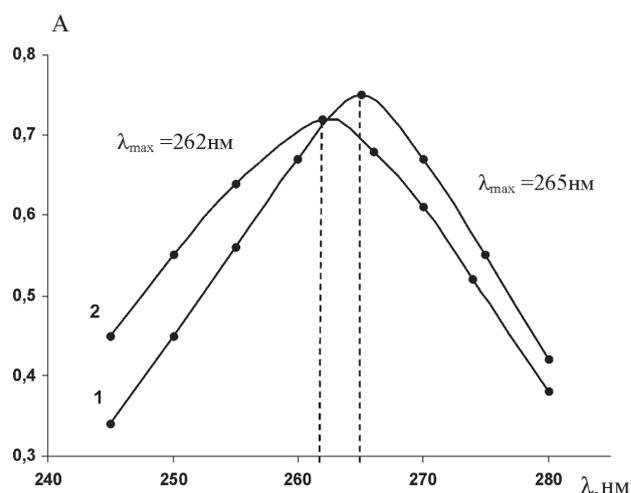


Рис. 1. Спектры поглощения в водных растворах аскорбиновой кислоты при pH~5-6 (1) и никотиновой кислоты при pH ~6—7 (2)

ХОД АНАЛИЗА

Концентрации витаминов определяли на спектрофотометре СФ-46 по собственному поглощению в УФ-области спектра (в кварцевых кюветах толщиной 1 см). Предварительно установлены характеристические длины волн индивидуальных витаминов. Для определения аналитической длины волны $\lambda_{анал}$ получали полный спектр поглощения водного раствора исследуемого вещества. На рис. 1 представлены спектры поглощения анализируемых витаминов. Максимум поглощения для аскорбиновой кислоты составил 265 нм, для никотиновой кислоты 262 нм.

Результаты определения аналитов приведены в табл. 3. Степень извлечения составила 97 % и 96 % для витаминов С и РР соответственно.

Разработанная методика экстракционно-спектрофотометрического определения аскорбиновой и никотиновой кислот может быть рекомендована для контроля содержания этих витаминов в пищевых продуктах, содержащих воду.

Авторы выражают благодарность проф. Рудакову О.Б. за ценные рекомендации.

Таблица 3

Результаты экстракционно-спектрофотометрического определения аскорбиновой и никотиновой кислот, высаливатель NaCl ($n = 4, P = 0,95$)

Анализируемый витамин	Введено, мг	Найдено, мг	Степень Извлечения, %	S_n
Витамин С	1,00	0,97±0,03	97	0,05
Витамин РР	2,00	1,92±0,05	96	0,03

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-08-00448-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. — СПб.: ВHV-Санкт-Петербург, 1997. — 384 с.

2. Химия. Большой энциклопедический словарь. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. — 792 с.

3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия. 1991. — 432 с.

4. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. — Воронеж: Изд-во ВорГУ, 2003. — 300 с.

5. Мокина Н.Я., Савушкин Р.В., Орос Г.Ю., Ерина О.В. Экстракция никотиновой кислоты из водно-солевых сред // Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. т. 6. вып. 2. С. 332.

Рудакова Л. В. — доцент Воронежской государственной медицинской академии; тел.: (4732) 208-185; e-mail: robi@vmail.ru

Савушкин Р. В. — инженер Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 424-704; e-mail: sava_r81@mail.ru

Хрипушин В. В. — доцент Воронежской государственной технологической академии; тел.: (4732) 424-704, e-mail: common@chem.vsu.ru

Селеменев В. Ф. — профессор, зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 424-704, e-mail: common@chem.vsu.ru

Rudakova L. V. — senior lecturer, Voronezh State Medical Academy; tel.: (4732) 208-185; e-mail: robi@vmail.ru

Savushkin R. V. — engineer, Voronezh State University; tel.: (4732) 424-704; e-mail: sava_r81@mail.ru

Hripushin V. V. — senior lecturer, Voronezh State Technological Academy; tel.: (4732) 759-471; e-mail: hvv_@box.vsi.ru

Selemenev V. F. — professor, head of analytical chemistry faculty, Voronezh State University; tel.: (4732) 424-704, e-mail: common@chem.vsu.ru