

## ЭКСТРАКЦИОННО-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

П. Т. Суханов<sup>1</sup>, Е. В. Чурилина<sup>1</sup>, Г. В. Шаталов<sup>2</sup>, А. Н. Ильин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 14.06.2016 г.

**Аннотация.** Разработан способ определения фенола, танина и галловой кислоты в концентрате амперометрическим методом. Для получения концентратов фенолов применены водорастворимые сополимеры на основе циклических N-виниламидов. Эти высокомолекулярные соединения характеризуются высокой гидрофильностью, комплексообразующей способностью, нетоксичны. Полимеры получены методом радикальной сополимеризации N-винилкапролактама с N-винилпирролидоном в растворе этанола. Наиболее эффективным экстрагентом является сополимер, содержащий 0.69 мол. доли N-винилкапролактама. Максимальная степень извлечения фенолов полимерами достигается при pH 3. Концентраты анализировали на приборе «ЦветЯуза-01-АА» с амперометрическим детектором. Правильность способа проверяли методом «введено-найдено». Способ апробирован на примере анализа зеленого чая.

**Ключевые слова:** фенол, танин, галловая кислота, амперометрическое детектирование, экстракция, водорастворимый сополимер.

**Abstract.** The technique of determination of phenol, tannin and gallic acid in the concentrate by means of amperometric method was devised. Water-soluble copolymers based on cyclic N-vinylamides have been applied for obtaining of concentrates of phenols. These high-molecular compounds are characterized by high hydrophilicity and complexing ability, are not toxic. The polymers were synthesized by free radical copolymerization of N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone in ethanol in the presence of dinitrile of azobisisobutyric acid (initiator). The most effective extractant is a copolymer containing 0.69 mol. of the parts of N-vinylcaprolactam. The maximum degree of extraction of phenols by the polymers is achieved at pH 3. The concentrates were analyzed by on the device “Colour Jauza-01-AA” with amperometric detector. The accuracy of the determination results was assessed by the method “introduced-found”. The method was tested for real samples on the example of analysis of green tea.

**Keywords:** phenol, tannin, gallic acid, amperometric detection, extraction, water-soluble copolymer.

Танин (ТН) и галловая кислота (ГК) – природные полифенолы, содержащиеся в различных частях растений, пищевых и фармацевтических продуктах, характеризующихся дубильными и антиоксидантными свойствами. Избыточное содержание свободных радикалов в организме способствует возникновению различных заболеваний. Антиоксиданты являются биологически активными веществами, которые, связывая свободные радикалы, препятствуют увеличению активности

процессов свободно-радикального окисления и образования нежелательных продуктов окисления в организме. Определение антиоксидантов в различных продуктах питания и лекарственных травах представляет практический интерес.

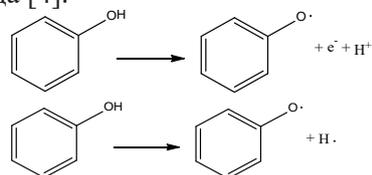
Фенол (Ф) – применяется в технологических процессах органического синтеза и относится к опасным, промышленным токсикантам.

Для определения микроколичеств фенолов в водных растворах применяется предварительное концентрирование водорастворимыми полимерами на основе N-виниламидов

[1]. Наиболее эффективным экстрагентом является сополимер N-винилпирролидона (**ВП**) и N-винилкапролактама (**ВК**), содержащий 0.69 мол. доли **ВК** [2].

Для анализа полимерных концентратов применяют различные физические и физико-химические методы анализа. В литературе отсутствуют способы определения фенолов в водно-полимерных растворах методом амперометрии. Для анализа целесообразно применять амперометрический детектор (АД) «ЦветЯуза-01-АА» (НПО «Химваوماتика», Россия) [3].

Амперометрическое определение фенолов в концентратах основано на электрохимическом окислении гидроксильных групп бензольного кольца на индикаторном электроде из стеклоуглерода [4].



При этом электрический ток возрастает при постоянном приложенном потенциале. От выбора приложенного потенциала зависит площадь пика на амперограмме, а регистрируемое изменение тока, протекающего через ячейку, – от концентрации фенола.

Цель работы состояла в разработке способа определения фенола, танина и галловой кислоты в концентрате на основе сополимера **ВП – ВК** амперометрическим методом.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимерный экстрагент получали методом радикальной сополимеризации **ВК** с **ВП** в растворе этанола по известной методике [5], его состав устанавливали ИК-спектроскопически (Фурье спектрометр Bruker Vertex 70).

Образование водно-полимерной фазы достигается введением в водные растворы фенолов с известными концентрациями сульфата аммония (ЧДА) до насыщения. Для обеспечения нахождения фенолов в молекулярной форме анализируемый раствор подкисляли хлороводородной кислотой до pH ≈ 3 [5]. К 10 см<sup>3</sup> полученного раствора добавляли 1 см<sup>3</sup> 2 % мас. раствора сополимера **ВП – ВК**. Фенолы экстрагировали до достижения межфазного равновесия. После расслаивания водно-полимерной и водно-солевой фаз концентрат отделяли фильтрованием.

Концентрат растворяли в 1 см<sup>3</sup> ацетона. Отбирали 1 см<sup>3</sup> полученного раствора и вводили в петлю-

дозатор анализатора. Результат анализа выводится на компьютере в качестве амперограммы. Расчет массовой концентрации фенолов проводится автоматически при среднеквадратичном отклонении показаний прибора не более 5 %. Перед вводом пробы детектор градуировали по стандартным растворам кверцетина при потенциале 1.4 В [3].

Сигналы на амперограмме ацетоновых растворов сополимера практически отсутствуют (менее 1300 нАс), но, тем не менее, они учитывались при расчете содержания фенолов (рис. 1).

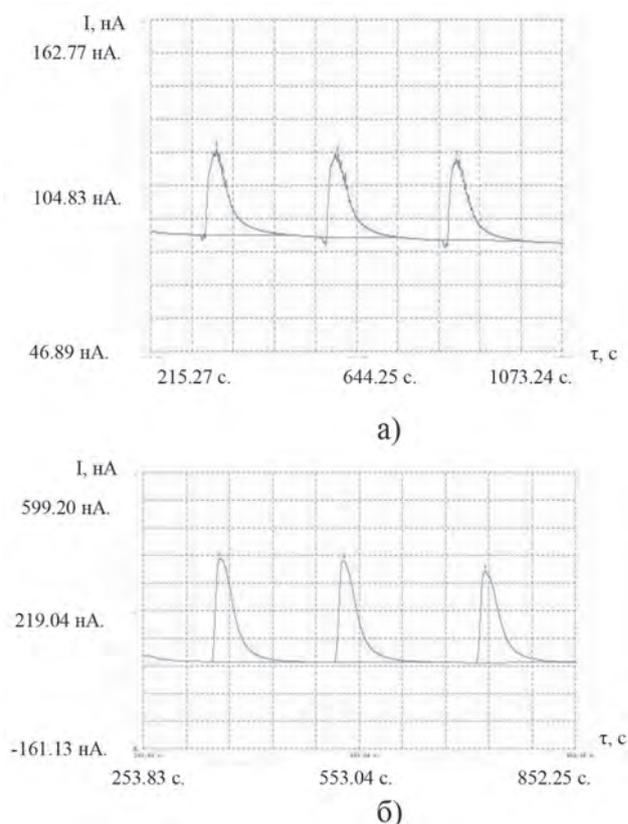


Рис. 1. Сигналы детектора «Цвет Яуза-01-АА», зарегистрированные при трех последовательных изменениях: а) раствор ацетон-сополимер, б) ацетон-сополимер-танин.

Содержание фенолов устанавливали по площади пика амперограммы. Результат получали из расчета среднего значения из 3–5 последовательных измерений.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количество фенолов в пробе устанавливали по градуировочным графикам, построенным по стандартным растворам, в координатах: содержание (x) – площадь пика (y). Для построения градуировочных графиков готовили серию растворов с содержанием фенолов в интервале концентраций

Таблица 1.

Уравнения градуировочных графиков

Фенол	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции, $r^2$	Диапазон концентраций (мг/см <sup>3</sup> )	Предел обнаружения (мкг/см <sup>3</sup> )
ТН	$y = 31.8 \cdot 10^3 x + (120 \pm 20)$	0.9949	0.01 – 0.10	3
ГК	$y = 273 \cdot 10^3 x + (120 \pm 20)$	0.9880	0.001 – 0.010	0.8
Ф	$y = 66.8 \cdot 10^3 x + (120 \pm 20)$	0.9694	0.01 – 0.05	11

Таблица 2.

Определение фенолов водных растворах ( $n=3, P = 0.95$ )

Фенолы	Введено, мг·10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Дистиллированная вода		Водопроводная вода		Вода реки Дон	
		Найдено, мг·10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$s_r$	Найдено, мг·10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$s_r$	Найдено, мг·10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$s_r$
ТН	5.00	4.83±0.32	0.08	4.76±0.26	0.07	4.92±0.38	0.10
ГК	50.0	47.6±4.1	0.09	46.2±4.3	0.09	48.4±3.1	0.09
Ф	50.0	48.7±2.1	0.09	47.1±4.8	0.10	51.4±2.6	0.09

0.001 – 0.1 мг/см<sup>3</sup>. Градуировочные графики описываются уравнениями прямых с коэффициентами корреляции 0.960 – 0.995 (табл. 1).

Предел обнаружения рассчитывали по формуле [6]:

$$C_{min} = 3S_0 / S, \quad (1)$$

где  $S$  – тангенс угла наклона градуировочного графика;  $s_0$  – стандартное отклонение фонового сигнала.

Правильность способа устанавливали методом введено-найденно (табл. 2).

Помимо определения индивидуальных веществ, возможно определение общего количества фенолов. Суммарное содержание фенолов, обладающих антиоксидантной активностью, представляет практический интерес для сравнения антиоксидантных свойств продуктов питания. Общее количество антиоксидантов выражается величиной суммарного содержания антиоксидантов (ССА).

В реальных объектах ССА оценивали по величине антиоксидантной активности (АОА, мг/г), которую рассчитывали по формуле [7]:

$$АОА = \frac{C_A \cdot V \cdot N}{m \cdot 1000}, \quad (2)$$

где  $C$  – значение антиоксидантной активности кверцетина, соответствующее его концентрации по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;  $m$  – навеска анализируемого вещества, г;  $N$  – разбавление анализируемого образца.

Способ экстракционно-амперометрического определения ССА в реальных объектах апробирован на примере анализа 3 сортов зеленого чая: к 1.500 г анализируемого образца чая добавляли

100 см<sup>3</sup> воды, нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 20 мин [8]. Далее процедуру проводили аналогично анализу модельных растворов.

Суммарное содержание устанавливали по градуировочному графику: содержание кверцетина ( $x$ ) – площадь пика ( $y$ ):

$$y = 0.0006x - 0.214 \quad (3)$$

Таблица 3.

Суммарное содержание антиоксидантов в чае ( $n=3, P = 0.95$ ).

Наименование чая	ССА мг/г
Ahmad Green Tea	48.4±3.9
Basilur, White moon green tea	45.2±3.4
Tess Style	37.4±3.1

В табл. 3 представлены результаты ССА чая китайского производства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный способ определения фенолов характеризуется высокой селективностью, чувствительностью, экспрессностью получения результатов измерения (10-15 мин), исключает мешающее влияние растворителя и полимера. Стадия пробоподготовки отличается отсутствием вредодействующих органических растворителей за счет применения водорастворимых полимеров на основе циклических N-виниламидов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства водных растворов термочувствительных сополимеров N-винилкапролактама

с N-винилпирролидоном / Е.В. Чурилина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — Т. 12, № 4. — С. 411-414.

2. Экстракция танина, галловой кислоты и пирогаллола из водных сред водорастворимыми полимерами и их определение в концентратах методом тонкослойной хроматографии / П.Т. Суханов [и др.] // Аналитика и контроль. — 2015. — Т. 19, № 3. — С. 268-273.

3. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках / А.Я. Яшин // Российский химический журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). — 2008. — Т. 1, № 2. — С. 130-135.

4. Федина А.П. Определение антиоксидантов в продуктах растительного происхождения амперометрическим методом / А.П. Федина, А.Я.

Яшин, Н.И. Черноусова // Химия растительного сырья. — 2010. — № 2. — С. 91-97.

5. Экстракционные и сорбционные способы выделения фенолов из водных сред полимерами на основе N-виниламидов / Е.В. Чурилина [и др.] // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2012. — № 2. — С. 101-105.

6. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. — 47 с.

7. Рябина Е.И. Танины чая и травяных экстрактов: природа, содержание, активность / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2014. — № 4. — С. 47-51.

8. Рябина Е.И. Исследование процесса экстракции таннидов из MELISSA OFFICINALIS L. / Е.И. Рябина // Прикладные информационные аспекты медицины. — 2009. — Т. 12, № 1. — С. 78-85.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Суханов П. Т., доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии*

*Тел.: (473) 255-53-07*

*E-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

*Чурилина Е. В., кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров*

*Тел.: (473) 249-92-37*

*E-mail: cdv2311@yandex.ru*

*Ильин А. Н., аспирант кафедры физической и аналитической химии*

*Тел.: 8 (951) 547-61-14*

*E-mail: santilla88@gmail.com*

*Воронежский государственный университет*

*Шаталов Г. В., доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов*

*Тел.: (473) 22-08-956*

*E-mail: chhmi158@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University of Engineering Technologies*

*Sukhanov P. T., Ph.D (Chemistry), Full Professor, department of physical and analytical chemistry*

*Ph.: (473) 255-07-62*

*E-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

*Churilina Elena V., Ph.D (chemistry), associate professor, department of Chemistry and Chemical Technology of organic compounds and polymer processing*

*Ph.: (473) 249-92-37*

*E-mail: cdv2311@yandex.ru*

*Il'yin A. N., postgraduate student, department of physical and analytical chemistry*

*Ph.: 8 (951) 547-61-14*

*E-mail: santilla88@gmail.com*

*Voronezh State University*

*Shatalov G. V., Ph.D (chemistry), Full Professor, department of chemistry of high molecular compounds and colloids*

*Ph.: (473) 22-08-956*

*E-mail: chhmi158@chem.vsu.ru*