

УДК 543.38

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-314-321

Э.В. Погорельцев, Е.Н. Аликина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1-НАФТИЛАМИНА В СТОЧНЫХ ВОДАХ
МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА**

Работа посвящена исследованию возможности определения 1-нафтиламина методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-103Р». Обнаружены оптимальные условия определения, проведено количественное определение 1-нафтиламина в модельных растворах.

Ключевые слова: ароматические амины; 1-нафтиламин; капиллярный электрофорез

E.V. Pogorel'tsev, E.N. Alikina

Perm State University, Perm, Russia

**THE DETERMINATION OF 1-NAPHTHYLAMINE IN WASTEWATER
BY THE METHOD OF CAPILLARY ELECTROPHORESIS**

The work is devoted to the investigation of the possibility of 1-naphthylamine determination by the method of capillary electrophoresis on the "Kapel-103R". Optimal conditions of determination were found, quantitative determination of 1-naphthylamine in model solutions was carried out.

Keywords: aromatic amines; 1-naphthylamine; capillary electrophoresis

Введение

В объектах окружающей среды содержится большое количество органических соединений как антропогенного, так и природного происхождения, многие из которых имеют высокую канцерогенность и мутагенность, устойчивы к химическому и биологическому разложению и способны накапливаться в живых организмах [1]. Это, к примеру ароматические амины (АА). Вследствие высокой токсичности ароматические амины относят к группе приоритетных загрязнителей окружающей среды, содержание которых в атмосфере и водах различных типов регламентировано ПДК.

1-Нафтиламин имеет важное значение в синтезе азокрасителей в качестве диазо- и азосоставляющей, служит исходным веществом в производстве аминафталин-сульфокислот, 1-нафтола, некоторых гербицидов и пигментов [1]. Нарушение технологических процессов в текстильной промышленности или в химических производствах, недостаточная очистка сточных вод предприятий приводит к загрязнению этим веществом объектов окружающей среды. Другой источник его поступления – метаболизм пестицидов, используемых в сельском хозяйстве, например нафталама, в результате чего 1-нафтиламин накапливается в почвах, откуда попадает либо в воду природных водоемов, либо в воздушную среду вследствие ветровой эрозии почвы. Кроме того, 1-нафтиламин содержится в выбросах автотранспорта и металлургических производств. Существующие нормы ориентировочных безопасных уровней воздействия

(ОБУВ) 1-нафтиламина составляют $0,003 \text{ мг/м}^3$ в атмосфере воздуха населенных мест и $0,002 \text{ мг/дм}^3$ в питьевой воде [2].

Поэтому актуальной задачей является совершенствование и оптимизация инструментальных методов определения аминов, которые позволяют минимизировать пробоподготовку, уменьшить время анализа, повышают точность определения, а также дают возможность автоматизации анализа.

Экспериментальная часть

Раствор 1-нафтиламина гидрохлорида $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ («чда») с концентрацией $1,00 \text{ г/дм}^3$ готовили растворением навески в бидистиллированной воде. Разбавленные растворы 1-нафтиламина готовили последовательным разбавлением [3].

Раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 («чда») с концентрацией $0,010 \text{ моль-экв/дм}^3$ готовили последовательным растворением концентрированного раствора в бидистиллированной воде [4].

Раствор аминокеусной кислоты $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ («чда») с концентрацией $1,0 \text{ г/дм}^3$ готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде [5].

Раствор этиламина гидрохлорида $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ («чда») с концентрацией $1,0 \text{ г/дм}^3$ готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде [6].

Раствор хлорной кислоты HClO_4 («чда») с концентрацией $0,0100 \text{ моль/дм}^3$ готовили разбавлением концентрированного раствора в дистиллированной воде. Определяли коэффициент поправки по карбонату натрия Na_2CO_3 («хч») [7].

Раствор сульфаниловой кислоты $C_6H_7NO_3S$ («ч») с концентрацией $10,0 \text{ мг/дм}^3$ готовили растворением точной навески в дистиллированной воде [8].

1 %-ный раствор нитрита натрия $NaNO_2$ («ч») готовили растворением точной навески в дистиллированной воде [9].

Раствор хлороводородной кислоты HCl ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) с концентрацией 1 моль/дм^3 готовили разбавлением концентрированного раствора в бидистиллированной воде.

Раствор гидроксида натрия $NaOH$ («ч») с концентрацией 1 моль/дм^3 готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде.

Растворы неорганических солей (хлорида аммония, хлорида натрия, хлорида калия, хлорида кальция) из точных навесок [10–13]. Растворы с меньшей концентрацией готовили методом последовательного разбавления. Перед анализом все растворы центрифугировали в течение 5 мин.

Ведущий электролит (рабочий буферный раствор) с концентрацией $0,010 \text{ моль-экв/дм}^3$ готовили методом последовательного

разбавления раствора ортофосфорной кислоты, стандартизированного по рабочему раствору гидроксида натрия. Разбавленный раствор тщательно перемешивали и фильтровали через целлюлозно-ацетатный фильтр. Значение pH раствора равно 2,06.

Перед использованием буферный раствор дегазировали центрифугированием в течение 5 мин при скорости вращения 5000 об/мин .

Определение 1-нафтиламина методом капиллярного электрофореза проводили на приборе системы капиллярного электрофореза «Капель-103Р». Предварительно были определены оптимальные условия для проведения анализа (длина волны, λ , нм; время анализа, τ , мин; напряжение, U , кВ; давление ввода пробы, P , мбар).

Для определения подходящих условий в качестве стандартного раствора 1-нафтиламина был взят раствор с концентрацией $5,00 \text{ мг/дм}^3$.

Для построения градуировочного графика для 1-нафтиламина был использован метод внешнего стандарта (абсолютной градуировки), для которого необходимо иметь

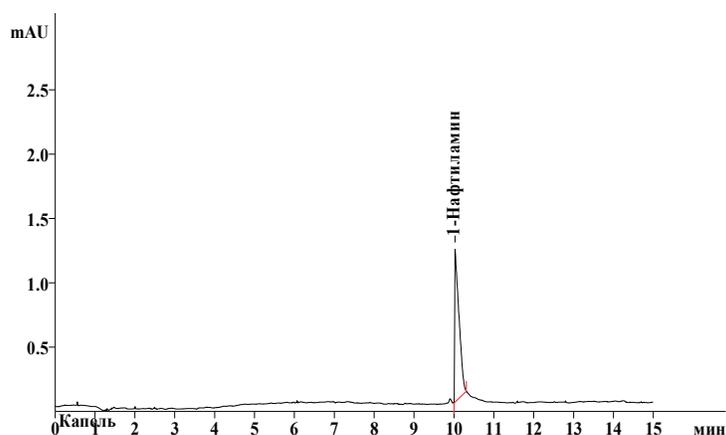


Рис. 1. Электрофореграмма раствора 1-нафтиламина («Капель-103Р»), $\lambda = 254 \text{ нм}$, $U = 15 \text{ кВ}$,

ГСО или химически чистые стандарты. Были взяты следующие концентрации 1-нафтиламина: 0,500; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 10,0 мг/дм³. Исходным веществом для построения градуировочного графика служил разбавленный раствор 1-нафтиламина, приготовленный из навески [3].

Результаты и обсуждение

Предварительно для разработки способа определения того или иного вещества методом капиллярного электрофореза необходимо подобрать эффективный рабочий электролит (буферный раствор).

Буфер должен удовлетворять нескольким обязательным условиям. Во-первых, он должен быть кислым, так как амины определяются в виде катионов, существующих только в кислых средах. Во-вторых, ведущий электролит не должен содержать вещество, с помощью которого можно обратить направление электроосмотического потока, так как в противном случае ЭОП, направленный к аноду, резко замедлит, а во многих случаях сделает невозможной, электромиграцию катионов к детектору. Этим условиям, на наш взгляд, удовлетворяет раствор фосфорной

кислоты с концентрацией 0,010 моль/дм³ (рН 2,06).

Предварительно были определены оптимальное напряжение (15 кВ), температура (20°C) и давление для ввода пробы (30 мбар). Электрофореграмма, полученная в данных условиях, представлена на рис. 1.

На электрофореграмме видно, что пик появляется на 10 минуте. Методом добавок было доказано, что этот пик принадлежит 1-нафтиламину. В оптимальных условиях базовая линия имеет ровный вид, без заметных «шумов». Форма пика несимметрична: передний край оказался крутым, а задний – размытым. Это связано с тем, что зона растворенного вещества характеризуется меньшей подвижностью, чем буфер, используемый при анализе.

В оптимальных условиях был построен градуировочный график для определения 1-нафтиламина (рис. 2). Экспериментальным путем были установлены концентрации, подходящие для анализа: 0,500; 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 10,0 мг/дм³, которые отчетливо показывали отклики детектора на электрофореграмме.

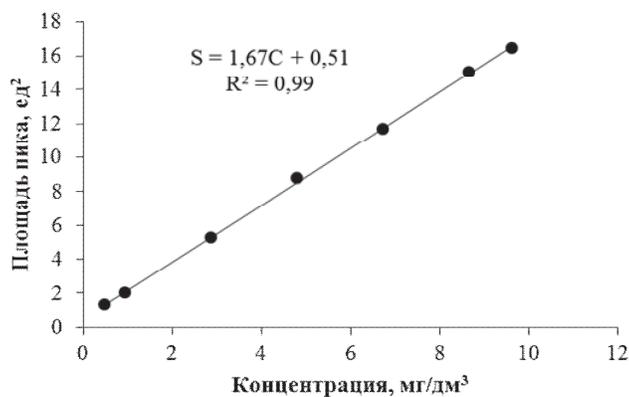


Рис. 2. Градуировочный график для определения 1-нафтиламина методом капиллярного электрофореза («Капель-103Р», $\lambda = 254$ нм, $U = 15$ кВ, $t = 20^\circ\text{C}$, Р)

Таблица 1

Результаты определения 1-нафтиламина двумя методами

| Метод | Введено 1-нафтиламина, мг/дм ³ | Найдено 1-нафтиламина, мг/дм ³ |
|------------------------|--|--|
| Электрофоретический | 8,0 | 8,03 ± 0,06 |
| Титриметрический | 8,0 | 7,97 ± 0,07 |
| Спектрофотометрический | 8,0 | 8,13 ± 0,09 |

Для проверки правильности определения 1-нафтиламина разработанным способом было проведено определение его в пробе титриметрическим [14] (титрант – хлорная кислота, растворитель – уксусная кислота, потенциометрический способ индикации конечной точки титрования) и спектрофотометрическим [15] (с нитритом натрия и сульфаниловой кислотой) методами. Результаты анализа, проведенного тремя способами, представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что результаты сопоставимы, а это свидетельствует об отсутствии систематической погрешности

предложенного электрофоретического способа.

После нахождения и проверки оптимальных условий для электрофоретического определения 1-нафтиламина, был проведён анализ его смесей с другими ионами: NH₄⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺; а также с органическими веществами: NH₂CH₂COOH, C₂H₅NH₂. Данные соединения были выбраны как наиболее часто встречающиеся в сточных водах промышленных предприятий Перми и Пермского края. Кроме этого, они, существуя в растворе в катионной форме, могут мешать определению 1-нафтиламина.

Таблица 2

Состав модельных растворов, концентрации компонентов и определение в них 1-нафтиламина

| Модельный раствор | Состав раствора | Концентрация компонентов, мг/дм ³ | Введено 1-нафтиламина, мг/дм ³ | Найдено 1-нафтиламина, мг/дм ³ |
|-------------------|---|--|---|---|
| I | K ⁺ C ₂ H ₅ NH ₂ | 15 | 8,0 | 7,95 ± 0,07 |
| | | 15 | | |
| II | Ca ²⁺ NH ₂ CH ₂ COOH | 10 | 8,0 | 7,99 ± 0,09 |
| | | 10 | | |
| III | Ca ²⁺ Na ⁺ NH ₂ CH ₂ COOH | 10 | 8,0 | 7,93 ± 0,07 |
| | | 10 | | |
| IV | NH ₄ ⁺ | 3,5 | 8,0 | 11,30 ± 0,06 |

Сначала были получены электрофореграммы смесей 1-нафтиламина с катионами и органическими веществами в отдельности. После этого были приготовлены модельные растворы (табл. 2), содержащие смесь ионов, и получены следующие электрофореграммы 1-нафтиламина в этих растворах.

Например, для модельного раствора II была получена следующая электрофореграмма (рис. 3). Результаты анализа свидетельствуют, что на площадь пик 1-нафтиламина не влияют катионы и органические вещества, а концентрация его изменяется в допустимых пределах. Это связано с тем, что введенные вещества не поглощают при длине волны 254 нм. Введение больших количеств веществ незначительно уменьшает определяемое содержание 1-нафтиламина. Возможно, это связано с неточными разметкой и определением площади пика. А это, в свою очередь, связано с увеличением «шума» на базовой линии.

Кроме того, обнаружено мешающее влияние катиона аммония. Но, в отличие от

других катионов, уменьшающих содержание 1-нафтиламина, введение солей аммония сильно завышает содержание определяемого амина.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность определения 1-нафтиламина в присутствии как органических веществ, так и неорганических ионов.

Определены оптимальные условия: оптимальное напряжение (15 кВ), температура (20°C) и давление для ввода пробы (30 мбар). Для определения 1-нафтиламина методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-103Р» в качестве рабочего раствора электролита был выбран раствор ортофосфорной кислоты (0,010 моль/дм³).

Отметим, что определению 1-нафтиламина не мешает большое количество катионов и органических веществ; но, помимо этого обнаружено мешающее влияние катиона аммония.

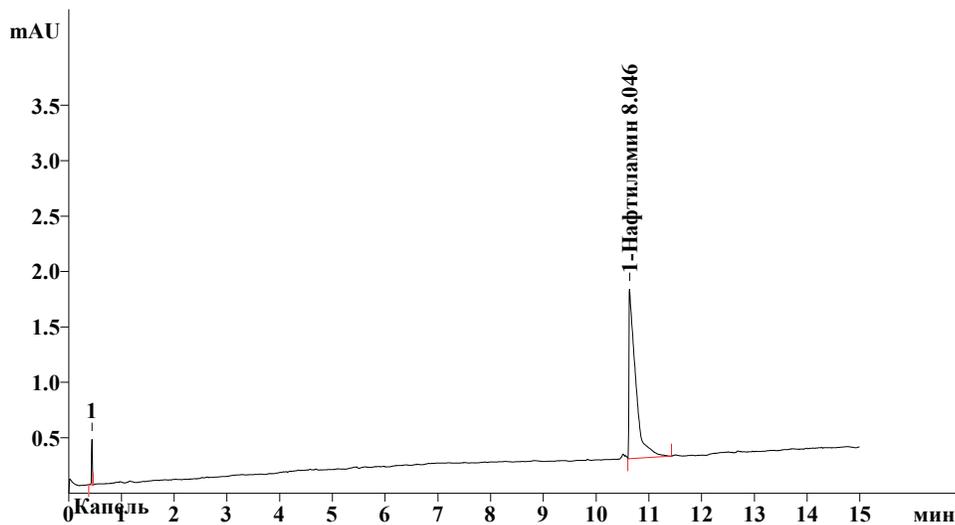


Рис. 3. Электрофореграмма модельного раствора II («Капель-103Р»), $\lambda = 254$ нм, $U = 15$ кВ, $t = 20^\circ\text{C}$, $P = 30$ мбар, $\tau = 15$ мин)

Очевидно, что полученные результаты обнаруживают поле для дальнейших исследований. И все же полагаем, что необходимо найти способ устранения мешающего влияния катиона аммония, который часто сопутствует аминам в сточных водах.

Библиографический список

1. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: справочник. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 216 с.
2. Исаев Л.К. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Л.К. Исаева. СПб.: Экометрия, 1998. 896 с.
3. ГОСТ 8827-74. Реактивы. 1-Нафтиламин, чда.
4. ГОСТ 5860-75. Реактивы. Кислота аминоксусная. Технические условия.
5. ГОСТ 6552-80. Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия.
6. ГОСТ 19234-87. Реактивы. Моноэтиламин (этиламин). Технические условия.
7. ГОСТ 25794.3-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов.
8. ГОСТ 5821-78. Реактивы. Кислота сульфаниловая. Технические условия.
9. ГОСТ 4197-74. Реактивы. Натрий азотисто-кислый. Технические условия.
10. ГСО состава раствора на ион аммония, 1,0 г/дм³, № Госреестра 7015-93.
11. ГСО состава раствора на ион натрия, 1,0 г/дм³, № Госреестра 8062-94.
12. ГСО состава раствора на ион калия, 1,0 г/дм³, № Госреестра 8092-94.
13. ГСО состава раствора на ион кальция, 1,0 г/дм³, № Госреестра 8065-94.
14. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах / под ред. А.П. Крешкова. М.: Химия, 1967. 191 с.
15. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / М.: Химия, 1970. 343 с.

References

1. Grushko Ya.M. (1982), *Vrednyye organicheskiye soyedineniya v promyshlennykh stochnykh vodakh: spravochnik* [Harmful organic compounds in industrial wastewater: a reference book], 2nd ed., Khimiya, Leningrad, SU (in Russ.).
2. Isaev L.K. (1998) *Kontrol' khimicheskikh i biologicheskikh parametrov okruzhayushchey sredy* [Control of chemical and biological parameters of the environment], St. Petersburg, Ecometria, SU (in Russ.).
3. GOST 8827-74. Reagents. 1-Naphthylamine, p.s.
4. GOST 5860-75. Reagents. Acetic acid is aminoacetic. Technical conditions.
5. GOST 6552-80. Reagents. The acid is orthophosphoric. Technical conditions.
6. GOST 19234-87. Reagents. Monoethylamine (ethylamine). Technical conditions.
7. GOST 25794.3-83 Reagents. Methods for preparing titrated solutions for precipitation titration, non-aqueous titration and other methods.
8. GOST 5821-78. Reagents. Sul-phenyl acid. Technical conditions.
9. GOST 4197-74. Reagents. Sodium nitrogen is a hundred-sour. Technical conditions.
10. GSO of the composition of the solution per ammonium ion, 1.0 g/dm³, State Registry No. 7015-93.
11. GSO composition of the solution per sodium ion, 1.0 g/dm³, State Registry No. 8062-94.
12. GSO of the composition of the solution per potassium ion, 1.0 g/dm³, State Registry No. 8092-94.
13. GSO of the composition of the solution for calcium ion, 1.0 g/dm³, State Registry No. 8065-94.
14. Kreshkov A.P. (1967), *Kislotno-osnovnoye titrovaniye v nevodnykh rastvorakh* [Acid-base titration in non-aqueous solutions], Khimiya, Moscow, SU (in Russ.).
15. Korenman I.M. (1970) *Fotometricheskii analiz. Metody opredeleniya organicheskikh soyedineniy* [Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds], Khimiya, Moscow, SU (in Russ.).

Об авторах

Погорельцев Эдуард Владимирович,
студент
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Премь, ул. Букирева, 15
pogorelcev1995@gmail.com

Аликина Екатерина Николаевна,
кандидат химических наук, доцент
кафедра аналитической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Премь, ул. Букирева, 15
alિકina-en@yandex.ru

About the authors

Pogorel'tsev Eduard Vlidimirovich,
student,
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia.
pogorelcev1995@gmail.com

Alikina Ekaterina Nikolaevna,
candidate of chemistry, associate professor
of the Department of analytical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia
alિકina-en@yandex.ru

Информация для цитирования

Погорельцев Э.В., Аликина Е.Н. Определение 1-нафтиламина в сточных водах методом капиллярного электрофореза // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 314–321. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-314-321

Pogorel'tsev E.V., Alikina E.N. *Opredeľeniye 1-naftilamina v stochnykh vodakh metodom kapillyarnogo elektroforeza* [Analysis of 1-naphthylamine in wastewater by means of capillary electrophoresis] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 314–321 (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-314-321