

И.Н. Ташкинова

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

**ОСОБЕННОСТИ
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АНИЛИНА И НИТРОБЕНЗОЛА В ТВЕРДЫХ СРЕДАХ**

Дан подробный анализ методов определения анилина и нитробензола в твердых средах: природных и техногенных почвах, твердых отходах различного происхождения.

Ключевые слова: анилин, нитробензол, количественный химический анализ, фотометрия, газовая хроматография, титриметрический анализ, твердые среды.

При реализации Федеральной целевой программы «Ликвидация накопленного экологического ущерба» (2014–2025 гг.) объектами исследования становятся загрязненные токсичными веществами территории с полуразрушенными корпусами производственных объектов, почвогрунты и строительные конструкции, содержащие токсичные вещества и другие химически загрязненные отходы. Такие объекты оказывают негативное воздействие на десятки квадратных километров прилегающей территории, включая городскую среду. В России имеются выведенные из эксплуатации промышленные производства синтеза amino- и нитроароматических соединений (анилин, нитробензол и др.). Для оценки химического загрязнения территории анилиновых производств требуются доступные методы количественного химического анализа твердых сред – анализа твердых промышленных отходов, почвы и грунтов производственных территорий.

Как правило, с анализом содержания ароматических amino- и нитросоединений сталкиваются при оценке загрязнения атмосферы и сточных вод, а также при оценке качества вод хозяйственно-питьевого и рыбохозяйственного назначения. Содержание данных веществ в атмосфере и различных видах вод регламенти-

ровано нормами ПДК и определяется по утвержденным методикам. Регламентированные методики количественного химического анализа анилина и нитробензола в твердых средах (природных и техногенных почвах, твердых отходах различного происхождения) отсутствуют.

Анализ содержания анилина в атмосфере производственных помещений обычно проводят, пропуская воздух через растворы соляной кислоты. Затем определяют содержание солянокислого анилина в растворе потенциметрическим или кулонометрическим методом. Менее трудоемким является способ, основанный на пропускании проб воздуха через индикаторную трубку, заполненную смесью пероксодисульфата (персульфата) калия и комплексного нитрата церия, нанесенного на фарфоровый порошок. Концентрацию паров анилина определяют по длине слоя индикаторной массы, изменившей свою окраску после пропускания пробы воздуха. На этом принципе основаны пассивные дозиметры анилина, устанавливаемые в производственных помещениях.

Нитробензол в воздушной среде определяется методом, основанным на нитровании отобранной пробы и последующем фотометрическом измерении окрашенного в фиолетовый цвет продукта, образующегося при реакции динитробензола со щелочью в толуольно-ацетоновом растворе. Отбор проб проводят с концентрированием в поглотительный раствор (см.: Методические указания по фотометрическому измерению концентраций бензола и нитробензола в воздухе рабочей зоны (утв. Минздравом СССР 10.09.1991 № 5817–91)).

В России и за рубежом для определения amino- и нитросоединений в водной среде преимущественно используются следующие аналитические методы: метод газовой хроматографии (ГХ) и фотометрический метод количественного анализа. Также к методам количественного определения анилина и нитробензола относят метод титрования растворами кислот в водной и неводной средах [1].

Особенностью анализа твердых сред становится предварительная подготовка пробы – приготовление вытяжки из проб. Важным критерием дальнейших исследований становится процент извлечения анилина или нитробензола из твердой среды. При получении вытяжек необходимо учитывать цель анализа,

например: если требуется определить потенциальное вредное воздействие твердых отходов на окружающую среду, можно получить водную вытяжку и проанализировать возможность поступления загрязнения от данных отходов в окружающую среду под действием атмосферных осадков. Если интересует фактическое (максимально извлекаемое) количество анилина (нитробензола) в твердом компоненте, целесообразно получить и проанализировать органическую вытяжку из пробы (с использованием этанола, гексана или других органических растворителей).

На основе результатов проведенных исследований и в соответствии с известными данными определены свойства анилина и нитробензола (табл. 1).

Таблица 1

Параметры извлечения анилина и нитробензола из твердых сред

Параметр	Анилин	Нитробензол
Растворимость в воде, мас. %	3,3–6,4	0,19–0,80
Растворимость в органических растворителях	Легко растворим	Легко растворим
Извлечение вещества из твердой среды (в водную и органическую среду), %	25–85	10–85
Переход вещества в водную среду, мас. %	До 17,54	До 1,02
Переход вещества в органический растворитель, мас. %	До 100	До 98

Для получения вытяжек твердую пробу необходимо предварительно измельчить до дисперсности частиц не более 0,5–1,0 мм, а затем залить экстрагентом в соотношении сухой массы пробы и жидкости 1:10 и подвергнуть последующему 8-часовому взбалтыванию. Далее выполняется фильтрование полученной вытяжки через бумажный фильтр.

При выборе метода количественного анализа анилина и нитробензола в твердых средах необходимо учитывать следующие параметры:

- ориентировочный уровень содержания анилина и нитробензола в анализируемых пробах твердых сред;
- чувствительность аналитического метода;
- спектр соединений, присутствующих в пробе;

- оснащенность лаборатории (стоимость аналитического оборудования, расходных материалов);
- количество единовременных исследований;
- расход и сложность приготовления реактивов;
- надежность способов измерения;
- квалификация лаборанта.

Основные требования к реакции в количественном химическом анализе:

- 1) реакция должна быть стехиометрической, и результат реакции должен отражать количество анализируемого вещества;
- 2) для количественного анализа используют реакции с выраженным и устойчивым аналитическим эффектом;
- 3) окончание реакции в количественном анализе должно определяться точно и легко;
- 4) при проведении количественного анализа используют растворы с точно известной концентрацией.

Немаловажным аспектом является квалификация лаборанта, выполняющего измерения. Она должна быть высокой. Точность полученных данных во многом зависит от опыта лаборанта. Все процедуры проводят с особой аккуратностью. Перед проведением измерений в мерной посуде на аналитических весах осуществляют калибровку мерной посуды и поверку всех приборов. При проведении инструментального количественного анализа используют интенсивные свойства веществ, которые позволяют выявить ошибку, или используют реакцию, в результате которой образуются продукты с интенсивными свойствами. Результаты количественного определения подвергают статистической обработке, устанавливая воспроизводимость и правильность анализа.

Рассмотрим более подробно известные методы количественного химического анализа данных веществ: газохроматографический, фотометрический и титриметрический.

Газохроматографический метод. Измерения концентраций анилина и нитробензола выполняют методом газовой хроматографии (ГХ) с использованием азотно-фосфорного детектора (АФД) (МУК 4.1.1207–03. Газохроматографическое определение анилина, нитробензола, м-нитробензола и м-толуидина в воде / Минздрав России. М., 2004). Метод основан на извлечении соеди-

нений из воды экстракцией органическим растворителем, его последующем упаривании и анализе сконцентрированного экстракта [2]. Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты. Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей 17,6 % ($\delta_{отн}$).

Содержание примесей в готовом техническом анилине (нитробензоле) также определяют методом газожидкостной хроматографии.

При использовании метода ГХ в качестве детектора чаще всего применяют пламенно-ионизационный детектор (ПИД) или масс-спектрометр. Пламенно-ионизационный детектор является неселективным детектором и может служить только для количественных измерений после идентификации соединения другим, независимым методом. Масс-спектрометр, сопряженный с газовым хроматографом, дает качественную информацию (масс-спектр) для исследуемой субстанции [3]. Однако в большом количестве случаев специфичность этой информации ограничена вследствие совпадения масс некоторых соединений, различающихся строением и токсичностью.

Следовательно, использование газовой хроматографии может допускаться только для количественного анализа проб с хорошо известным составом (предварительно установленным при помощи других методов анализа). В сомнительных случаях результаты анализов ГХ могут быть сравнительно легко оспорены. Также ГХ используется для определения микроконцентраций анилина или нитробензола [4]. В табл. 2 представлены основные недостатки и преимущества метода ГХ при анализе твердых сред.

Таблица 2

Преимущества и недостатки метода газовой хроматографии при анализе содержания анилина и нитробензола

Параметр	Значение, характеристика	Примечание
Чувствительность	$10^{-9} - 10^{-15}$ г	–
Возможность метода автоматизации	–	Высокая степень автоматизации отдельных этапов анализа
Скорость анализа	Высокая	Только на этапе анализа уже готового экстракта

Окончание табл. 2

Параметр	Значение, характеристика	Примечание
Селективность	Высокая	Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты
Наличие дополнительных процедур	2	1. Предварительная идентификация присутствующих соединений другим независимым методом. 2. Предварительная экстракция и упаривание пробы
Извлечение анализируемого вещества	Максимальное (до 75%)	С помощью органического растворителя, извлекается максимальное количество вещества из твердой среды
Длительность метода	55–80 мин	Перед проведением анализа требуется 2-часовое кондиционирование газохроматографической колонки
Погрешность метода	< 17,6%	При доверительной вероятности 0,95
Тип анализируемой вытяжки из твердой среды	Водная или органическая	–

Фотометрический метод. Фотометрический анализ, как мы знаем, основан на переводе реагента в окрашенное соединение, способное поглощать электромагнитное излучение и измерении интенсивности поглощения излучения.

Требования к реакциям, используемым в фотометрическом анализе:

- а) в ходе реакции должен получаться окрашенный продукт;
- б) продукт фотометрической реакции должен иметь постоянный состав;
- в) продукт должен иметь высокую интенсивность окраски;
- г) все фотометрические измерения проводят в абсолютно одинаковых условиях;
- д) реакция должна быть избирательной.

Для проведения фотометрического анализа из твердой пробы предварительно получают водную вытяжку. Данный метод позволяет оценить количество вещества, способного мигрировать из твердой в водную среду.

Может быть также добавлен этап извлечения анилина (нитробензола) органическим растворителем, с последующим упариванием и разбавлением сухого остатка водой – с получением вод-

ной вытяжки. Таким образом, степень извлечения вещества из твердой среды будет значительно выше.

Измерение массовой концентрации аминосоединений (в пересчете на анилин) выполняется методом, основанным на способности аминосоединений перегоняться с водяным паром и образовывать окрашенные соединения после проведения диазотирования аминов азотистокислым натрием в кислой среде и последующего сочетания в щелочной среде с R-солью (ПНД Ф 14.1:2.252–08. Методика выполнения измерений массовой концентрации анилина в природных поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с динатриевой солью 2-нафтол-3,6 дисульфокислоты (R-соль)). При анализе водной вытяжки на нитробензол проводят предварительное восстановление нитробензола цинковой пылью до анилина. Далее используют приведенный выше метод фотометрического анализа на анилин.

Основные параметры фотометрического метода определения концентраций анилина и нитробензола в твердых средах представлены в табл. 3.

Таблица 3

Преимущества и недостатки фотометрического метода анализа на содержания анилина и нитробензола

Параметр	Значение, характеристика	Примечание
Чувствительность метода	Для анилина $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ г, для нитробензола $5 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-3}$ г	Достаточная
Возможность автоматизации	Незначительная	Большинство операций выполняется ручным методом
Скорость анализа	Низкая	Длительный многоэтапный анализ
Селективность	Достаточная	Влияние большинства мешающих факторов устраняется при проведении перегонки из щелочной среды
Наличие дополнительных процедур	Есть	Необходимо предварительное построение градуировочной зависимости

Окончание табл. 3

Параметр	Значение, характеристика	Примечание
Длительность метода	Для анилина 110–140 мин, для нитробензола 160–210 мин	Из-за длительности анализа одной пробы, количество проб, анализируемых в 1 день, ограничено. Анализ на нитробензол более длительный за счет дополнительного этапа восстановления нитробензола до анилина
Погрешность метода	Для анилина < 30–50 %, для нитробензола < 20–60 %	При доверительной вероятности 0,95
Тип анализируемой вытяжки из твердой среды	Водная	–

Титриметрический метод. Количественное определение анилина методом титрования проводят растворами кислот в водной и неводной средах. Самым распространенным условием количественного определения аминсоединений методом N-нитрозирования является титрование раствором нитрита натрия в присутствии сильных минеральных кислот. Чаще всего с этой целью применяют соляную кислоту, в среде которой диазотирование протекает быстрее, чем в среде серной кислоты. Кроме минеральных кислот при определении ароматических аминов известно применение карбоновых кислот.

При титриметрическом анализе на нитробензол водную пробу обрабатывают нитратом аммония в кислой среде, экстрагируют продукт реакции диэтиловым эфиром с последующим растворением сухого экстракта в ацетоне и обработкой его щелочью в метаноле. Также известен метод, основанный на обработке нитратом калия в концентрированной серной кислоте с дальнейшим экстрагированием гексаном и обработкой сухого остатка диметилформамидом и гидроксидом натрия [5]. Последний способ отличается более высокой скоростью и точностью анализа.

Основные параметры метода титрования приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Преимущества и недостатки фотометрического метода
анализа на содержания анилина и нитробензола**

Параметр	Значение, характеристика	Примечание
Чувствительность метода	10^{-2} – 10^{-3} г	Средняя
Возможность автоматизации	Незначительная	Большинство операций выполняется ручным методом
Скорость анализа	Низкая	Длительный многоэтапный анализ
Селективность	Достаточная	–
Наличие дополнительных процедур	Нет	–
Длительность метода	Для анилина 90–110 мин, для нитробензола 20–150 мин	Из-за длительности анализа одной пробы количество проб, анализируемых в 1 день, ограничено
Погрешность метода	Для анилина < 25 %, для нитробензола < 4,7–15 %	При доверительной вероятности 0,95
Тип анализируемой вытяжки из твердой среды	Водная или органическая	–

По результатам сравнительного анализа известных методов количественной оценки содержания анилина и нитробензола можно сделать следующие выводы: метод газовой хроматографии определен как высокоточный, автоматизированный метод для количественного анализа анилина и нитробензола в органических вытяжках твердых сред. Методом, требующим меньшие финансовые затраты, но обладающим более высокой погрешностью, является фотометрический. На третьем месте по рангу находится достаточно простой, но не всегда точный метод титрования. Так как для оценки реального содержания нитробензола и анилина в твердых средах требуется органическая вытяжка, это уменьшает количество подходящих способов анализа и делает возможным использование лишь газохроматографического или титриметрического методов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-05-96025 р_урал_а.

Библиографический список

1. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
2. Пат. 2128331 Рос. Федерация, МПК G01N21/00. Способ раздельного определения анилина и фенола в водных растворах / Смольский Г.М., Чубирко М.И., Макаров Н.В. – Заявл. 09.04.1997, опубл. 27.03.1999.
3. Analyses of nitrobenzene, benzene and aniline in environmental water samples by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry / С. Ming, Y. Yongguang, T. Chao, Z. Qinghua, L. Jiyan, H. Jingtian, J. Guibin // *Chinese Science Bulletin*. – 2006. – Vol. 51, no. 13. – P. 1648–1651.
4. Груздев И.В., Кондратенко Б.В., Пашнин Г.В. Определение следовых количеств анилина в воде методом газовой хроматографии с предварительным бромированием // *Вестник Ин-та биологии Коми НЦ УрО РАН*. – 2008. – № 9. – С. 14–17.
5. Пат. 2018114 Рос. Федерация, МПК G01N21/00. Способ определения нитробензола / Шорманов В.К. – Заявл. 18.10.1991, опубл. 15.08.1994.

References

1. Korenman I.M. Fotometriceskij analiz. Metody opredelenija organicheskikh soedinenij [Photometric analysis. Methods for the determination of organic compounds]. Moscow: Himija, 1975. 360 p.
2. Smol'skij G.M., Chubirko M.I., Makarov N.V. Sposob razdel'nogo opredelenija anilina i fenola v vodnyh rastvorah [Method for the separate determination of aniline and phenol in aqueous solutions]. Pat. 2128331 RF, MPK G01N21/00. 1999.
3. Ming C., Yongguang Y., Chao T., Qinghua Z., Jiyan L., Jingtian H., Guibin J. Analyses of nitrobenzene, benzene and aniline in environmental water samples by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Chinese Science Bulletin*, 2006, vol. 51, no.13, pp. 1648–1651.
4. Gruzdev I., Kondratenok B., Pashnin G. Opredelenie sledovykh kolichestv anilina v vode metodom gazovoj hromatografii s predvaritel'nym bromirovaniem [Determination of trace amounts of aniline in water by gas chromatography with a preliminary bromination]. *Vestnik Instituta biologii Komi NC UrO RAN*, 2008, no. 9, pp. 14–17.
5. Shormanov V.K. Sposob opredeleniya nitrobenzola [Method for determining nitrobenzene]. Pat. 2018114 RF, MPK G01N21/00. 1994.

Получено 30.05.2014

I. Tashkinova

**FEATURES OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS
OF ANILINE AND NITROBENZENE IN A SOLID MEDIUM**

The paper includes a detailed analysis of methods for the determination of aniline and nitrobenzene in solid media: natural and technogenic soils, solid waste from various sources.

Keywords: aniline, nitrobenzene, quantitative chemical analysis, photometry, gas chromatography, titration analysis, solid medium.

Ташкинова Ирина Николаевна (Пермь, Россия) – канд. техн. наук, доцент кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: i.tashkinova@yandex.ru).

Tashkinova Irina (Perm, Russia) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate professor, Department of Environmental Protection, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: i.tashkinova@yandex.ru).