*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 629—632 (1987 г.)*

УДК 535.243+547.441

# ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИОКСАЛЯ В ВОЗДУХЕ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Е. В. ЕРЕМЯН

Ереванский завод химических реактивов

Поступило 15 III 1985

Разработан фотометрический метод определения паров глиоксаля в воздухе, основанный на его реакции с солянокислым фенилгидразином, приводящей к образованию комплексного соединения желто-зеленого цвета с $\lambda_{max}=380$ *нм*. Пределы подчиняемости основному закону фотометрии 5—50 *мкг/мл* ($v=5$ *мл*). Предел обнаружения, рассчитанный по 3 $\delta$-критерию—0,2 *мкг/мл* ($v=5$ *мл*). Ацетальдегид (до 800 *мкг*) не мешает определению.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 8.

Как известно, пары глиоксаля вредно действуют на организм человека, раздражая кожный покров, всасываясь через него и вызывая дерматит [1, 2]. Для обеспечения техники безопасности при производстве глиоксаля возникает необходимость в количественной оценке воздушной среды на содержание глиоксаля. Однако до сих пор не имеется надежных методов определения его малых содержаний. Известный способ определения альдегидов с помощью 2,4-динитрофенилгидразина [3] с указанной целью не применим из-за крайне низкой чувствительности (0,2 *г/мл*). Известно, что альдегиды способны конденсироваться с различными соединениями с образованием либо окрашенных продуктов [4—6], либо бесцветных, переходящих в окрашенные при дальнейшем окислении [7, 8].

В настоящей работе для определения паров глиоксаля в воздухе производственных помещений впервые используется его цветная реакция с фенилгидразином.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходный раствор глиоксаля готовили следующим образом: в мерную колбу емкостью 25 *мл* отбирали 10 *мл* воды, взвешивали, далее прибавляли 1—2 капли 40% раствора глиоксаля, снова взвешивали и доводили объем раствора до метки водой. Рабочий раствор, содержащий 0,05 *мг/мл* глиоксаля, получали разбавлением исходного раствора водой. Использовали также 0,2% раствор фенилгидразина солянокислого в этиловом спирте, серную кислоту («х.ч.», d=1,84 *г/см*$^3$), этиловый спирт—«ректификат».

Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли спектрофотометром марки «SPECORD» или на ФЭК М-56.

Для поглощения паров глиоксаля использовали два последовательно соединенных поглотителя Полежаева, содержащих дистиллированную воду.

Качественными опытами было установлено, что при добавлении к раствору глиоксаля фенилгидразина солянокислого в кислой среде появляется интенсивная желто-зеленая окраска. Спектры поглощения продукта реакции приведены на рис. 1. Варьирование количеств компонентов не влияет на вид спектра: максимальное светопоглощение наблюдается при $\lambda = 380$ *нм*. Это говорит о том, что при различном соотношении компонентов образуется один и тот же окрашенный продукт. Экспериментально были установлены оптимальные условия проведения реакции: к раствору глиоксаля добавляют 0,2 *мл* 0,2% раствора фенилгидразина солянокислого, взбалтывают полученный раствор и оставляют на 10 *мин* при комнатной температуре. Далее добавляют 1 *мл* конц. серной кислоты, осторожно перемешивают раствор, через 20 *мин* добавляют 3 *мл* этилового спирта, перемешивают и фотометрируют полученный окрашенный раствор при $\lambda = 380$ *нм* и $l = 10$ *мм*. Окраска полученных растворов устойчива в течение одних суток, подчиняется основному закону фотометрии при содержании глиоксаля 5—50 *мкг*/5 *мл* (рис. 2). Результаты определения глиоксаля подвергнуты математической обработке. Данные приведены в таблице и свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости результатов анализа. Ацетальдегид (до 800 *мкг*) не мешает определению.

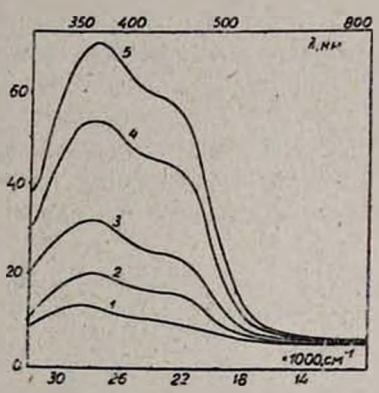


Рис. 1. Спектры поглощения продукта конденсации глиоксаля с солянокислым фенилгидразином, $l = 10$ *мм*. Концентрация глиоксаля *мкг*: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 40, 5 — 50.

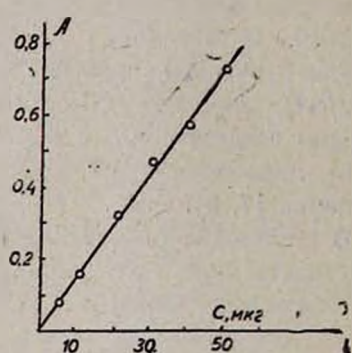


Рис. 2. Градуированный график для определения глиоксаля. $l = 10$ *мм*, $C = 0.2\%$ раствор в этиловом спирте, где $R$ — солянокислый фенилгидразин с серной кислотой, $d = 1{,}84$ *г/см*³, „х. ч." — при $\lambda = 380$ *нм*.

На основании полученных результатов разработан фотометрический метод определения паров глиоксаля в воздухе.

*Выполнение определения.* Пропускают 5 *л* производственного воздуха со скоростью 0,5 *л/мин* через два последовательно соединенных поглотителя Полежаева, содержащих по 3 *мл* дистиллированной воды. Из каждого поглотителя отбирают по 1 *мл* раствора в отдельные чистые пробирки, далее получают окрашенный продукт реакции глиоксаля с фенилгидразином солянокислым в соответствии с описанной выше

методикой. Содержание глиоксаля определяют с помощью градуированного графика.

*Таблица*

Воспроизводимость результатов определения глиоксаля
($P$=0,95; $n$=5; $t_p$ = 2,78)

| Глиоксаль, С, *мкг* | $\bar{A}$ | $S^2 \cdot 10^2$ | $\bar{A} \pm t$ | $S_{\bar{A}} \cdot 10^2$ | ε, % |
|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,090 | 1,025 | 0,090 ± 0,013 | 0,458 | 14,5 |
| 10 | 0,140 | 2,225 | 0,140 ± 0,076 | 0,992 | 18,3 |
| 20 | 0,320 | 1,250 | 0,320 ± 0,015 | 0,558 | 4,0 |
| 30 | 0,460 | 1,871 | 0,460 ± 0,023 | 0,835 | 5,0 |
| 40 | 0,570 | 2,074 | 0,570 ± 0,026 | 0,926 | 4,5 |
| 50 | 0,740 | 3,041 | 0,740 ± 0,038 | 1,358 | 5,1 |

Данные показывают удовлетворительную воспроизводимость результатов анализа. Относительная ошибка определения не превышает 18,3%.

## ԳԼԻՈՔՍԱԼԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱՐՏԱԴՐԱՏԵՂԵՐԻ ՕԴՈՒՄ

Ե. Վ. ԵՐԵՄՅԱՆ

*Մեթոդի էությունը կայանում է նրանում, որ գլիոքսալի գոլորշու կլանումը աղաթթվային ֆենիլհիդրազինի 0,2% ջրային լուծույթով բերում է դեղնականաչավուն գույնի կայուն կոմպլեքսային միացության առաջացման, որը կարող է քանակապես որոշվել ֆոտոմետրիական եղանակով։ Հաստատված է, որ գլիոքսալի 5—50 մկգ/մլ կոնցենտրացիայի դեպքում պահպանվում է համբերտ-Բերի օրենքը։ Որոշման զգայնությունը 5-մկգ է 5 մլ-ում։ Ացետալդեհիդի առկայությունը (մինչև 800 մկգ) գլիոկսալի որոշմանը չի խանգարում։*

## PHOTOMETRICAL DETERMINATION OF GLYOXALE IN THE AIR OF THE WORKING ZONES

Ye. V. YEREMIAN

The photometrical method of glyoxale's vapours determination in air, based on the reaction with hydrochloride of phenylhydrazine resulting in the yellow-green complex formation with $\lambda = 380\ nm$, has been elaborated. It has been established that the concentration of glyoxale submits to the law of Lambert-Beer in the range of $5 - 50\ mcg/ml$ ($v = 5\ ml$). The sensitivity of determination, calculated by 3S-criterion- 0,2 $mcg/ml$ ($V = 5\ ml$). Acetaldehyde presence doesn't hinder the determination.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Paity* — Industrial Hygiene and Toxicology, 1965, vol. 2, p. 1981.
2. *Kasuki* — Bull. Pharmacol. Res. Inst., 1963, № 44, p. 8.
3. *Timell T., Ylaudemans C., Currie A.* — Anal. Chem., 1956, vol. 28, p. 1916

4. *Yuhi K., Rharm Y.* — Soc. Japan, 1951, vol. 81, p. 297; РЖХим. 1962, 2D187.
5. *Файгль Ф.* — Капельный анализ органических веществ/пер. под ред. В. И. Кузнецова — Госхимиздат, 1962, с. 174, 289, 352, 366, 589, 715.
6. *Wasicky R., Frehden O.* — Microchim, Asta, 1937, vol. 1, p. 55.
7. *Esgriwe E. L.* — Anal. Chem., 1932, vol. 89, p. 123; 1937, vol. 22, p. 110.
8. *Feigel, Moskovici R.* — Analyst. 1955, vol. 80, p. 803.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 632—636 (1987 г.)*

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 547.294.314.07(088.8)

# ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КЕТОЛАКТОНОВ И КЕТОКИСЛОТ

## XVIII. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-4-ПРОПАРГИЛОКСИМЕТИЛ-4-БУТАНОЛИДА

В. С. АРУТЮНЯН, О Ми Нам, Т. В. КОЧИКЯН, М. П. ШАТАФЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 III 1987

Предложен усовершенствованный способ получения 2-ацетил-4-пропаргилоксиметил-4-бутанолида. Сольволитическим алкилированием указанного лактона получены 2-алкил-4-пропаргилоксиметил-4-бутанолиды, гидратация которых приводит к новому типу кетолактонов.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

Ранее нами был описан удобный способ получения 2-ацетил-4-алкоксиметил-4-бутанолидов конденсацией ацетоуксусного эфира с алкил (аллил)глицидиловыми эфирами [1]. Полученные лактоны применялись для создания различных новых многофункциональных производных 4-бутанолидов, представляющих определенный биологический интерес [2—4]. В продолжение этих исследований в настоящем сообщении приводятся результаты синтеза и некоторых превращений 2-ацетил-4-пропаргилоксиметил-4-бутанолида (I), проведенных с целью получения дополнительной информации о влиянии характера заместителя на биоактивность в изучаемых нами системах.

2-Ацетил-4-пропаргилоксиметил-4-бутанолид [5], как и некоторые его 2-ацилпроизводные, применяются в качестве транквилизаторов, анальгетиков и гипертензивных препаратов. Известен способ его получения конденсацией пропаргилглицидилового эфира (ПГЭ) с ацетоуксусным эфиром в присутствии этилата натрия в молярном соотношении 1 : 1,8 : 1,8 с выходом 20—65%. Недостатками данного способа являются низкий выход конечного продукта и большой избыток применяемых ацетоуксусного эфира и этилата натрия. Более того, последний компонент теряется во время обработки реакционной смеси. С целью устранения этих недостатков и повышения выхода лактона I нами опробованы различные варианты вышеуказанной конденсации. Наилучшие ре-