

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

**Сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот из
щелочных растворов на пенополиуретане**

Курсовая работа студента 2XX группы
XXXXXXXX X.X.

Научные руководители:
профессор, д.х.н. XXXXXXXX X.X.
асп. XXXXXXXX X.X.

Москва
200X год

Содержание

Введение	3
1. Обзор литературы	4
1.1. Общая характеристика пенополиуретанов	4
1.2. Сорбция органических соединений на пенополиуретанах	5
1.3. Механизмы сорбции органических соединений на пенополиуретанах	6
1.4. Классификация сорбционных процессов с участием пенополиуретанов	7
1.5. Сорбционное концентрирование и разделение с использованием ППУ	9
2. Экспериментальная часть	11
2.1. Реагенты, аппаратура и техника эксперимента	11
2.2. Сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот на ППУ	13
2.2.1. <i>Влияние природы кислоты</i>	14
2.2.2. <i>Спектральные характеристики сорбатов</i>	16
2.2.3. <i>Влияние концентрации кислоты</i>	22
2.2.4. <i>Применение ППУ для сорбционно-фотометрического определения фенолкарбоновых кислот</i>	22
3. Выводы	26
4. Список литературы	27

Введение

Пенополиуретаны представляют значительный интерес для аналитической химии. Особенностью этих сорбентов является высокая эффективность в сочетании со способностью к сорбции многих классов сорбатов, химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям. К достоинствам ППУ можно отнести наличие мембранной структуры, обеспечивающей хорошие гидро- и аэродинамические свойства сорбентов и позволяющей концентрировать органические соединения из больших проб воды и воздуха. Эти сорбенты характеризуются относительной дешевизной и доступностью.

Области применения ППУ в аналитической химии разнообразны. Эти сорбенты применяют для концентрирования элементов и органических веществ из воды и воздуха, в спектроскопических, сорбционно-спектроскопических и хроматографических методах анализа. Отмечены и другие области применения этих материалов, в том числе в качестве полимерных матриц для иммобилизации ферментов в ферментативных методах анализа.

Цель настоящей работы состояла в изучении сорбции 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот бензойного и коричневого ряда на пенополиуретане из щелочных растворов.

Фенолкарбоновые кислоты находят широкое применение в качестве составляющих лекарственных препаратов (салициловая, ацетилсалициловая, галловая), в пищевой промышленности как консерванты (бензойная, салициловая), в косметической промышленности (бензойная, салициловая, эфиры 4-оксибензойной кислоты – парабены).

Они являются биологически активными веществами, проявляя антиканцерогенную, антимуtagenную и антиоксидантную активность.

1. Обзор литературы

1.1 Общая характеристика пенополиуретанов

К пенополиуретанам (ППУ) – вспененным полиуретанам – относят обширный класс синтетических материалов, приготовленных из полиуретанов – гетероцепных полимеров, содержащих наряду с уретановыми мочевиные, амидные, простые, сложноэфирные или другие группы. Полиуретаны впервые были получены Байером с сотр. в 1937 г.

Возможность использования ППУ в качестве сорбентов для извлечения из воды и воздуха ионов металлов и органических соединений впервые была установлена Боуэном в 1970 г. Спустя два года Браун и Фараг предложили использовать ППУ в качестве твердых полимерных матриц для иммобилизации различных органических реагентов. С середины 1970-х годов ППУ стали применять в аналитической химии для концентрирования неорганических и органических соединений из водных растворов и воздуха, а также для разработки комбинированных и гибридных методов анализа. За истекшее время накоплен обширный экспериментальный материал в области сорбции с помощью немодифицированных и модифицированных ППУ, получены сведения о механизмах сорбции. Традиционными и главными стали следующие направления практического использования ППУ: разделение смесей, в которых элементы и вещества присутствуют в сопоставимых количествах; выделение компонентов с целью их концентрирования и последующего нейтронно-активационного, рентгенофлуоресцентного, фотометрического или какого-либо другого метода определения непосредственно в фазе сорбента, а также выделение компонента с целью его концентрирования и последующего определения в элюате с помощью хроматографических, спектроскопических и некоторых других методов анализа [1].

Пенополиуретаны получают по реакции поликонденсации изоцианатов с полиолами (гликолями, триолами, простыми и сложными полиэфирами) с последующим вспениванием полимерной массы углекислым газом. Различают ППУ на основе простых и сложных эфиров. При промышленном синтезе в качестве исходных продуктов чаще всего используются полимеры с концевыми группами ОН

и молекулярной массой 400-6000 вместе со смесями 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов в отношении 65:35 или 80:20.

В зависимости от числа поперечных связей выделяют эластичные и жесткие ППУ. Эластичными называют ППУ с низкой плотностью сшивки, а жесткими – с высокой. Обычно эластичные ППУ синтезируют из многоатомных спиртов с не очень большой молекулярной массой и низкой степенью разветвления, а жесткие – из сильноразветвленных спиртов с низкой молекулярной массой.

Пенополиуретаны представляют собой вспененные пластические материалы, в которых часть твердой фазы замещена газом, обычно воздухом, находящимся в полимере в виде многочисленных пузырьков (ячеек). В зависимости от относительной скорости молекулярного роста полимера и реакции газообразования на стадии вспенивания, стенки ячеек разрушаются (прорываются) или не разрушаются, что приводит к формированию полимеров соответственно с открыто-ячеистой или закрыто-ячеистой структурой. Как правило, эластичные ППУ имеют открыто-ячеистую, а жесткие – закрыто-ячеистую структуру. Если объем, который занимают пузырьки газа, меньше 76% общего объема образца, они могут иметь сферическую форму, если этот объем больше 76%, пузырьки, вероятнее всего, имеют форму квазисферических полиэдров – в основном пентагональных додекаэдров. Сам полимер образует стенки пузырьков, которые фактически являются полиуретановыми мембранами. В открыто-ячеистых ППУ по крайней мере две мембраны – грани пентагонального додекаэдра – прорваны.

Среди других свойств пенополиуретанов стоит отметить их легкость, небольшую удельную поверхность, высокую химическую устойчивость и чистоту [2].

1.2 Сорбция органических соединений на пенополиуретанах

Интерес к использованию ППУ в качестве сорбентов для концентрирования органических соединений возник во многом благодаря работе [3], в которой было показано, что ППУ на основе простых эфиров количественно извлекают из больших проб воды полихлорированные бифенилы (ПХБ).

На примере ароматических соединений было показано, что коэффициенты распределения веществ между ППУ и водным раствором пропорциональны коэффициентам их распределения при экстракции диэтиловым эфиром. Аналогичные

результаты получены при сравнении сорбции 59 органических красителей (трифенилметановых, ксантеновых, сульфоталеиновых) пенополиуретанами из водных и водно-этанольных растворов с экстракцией этих соединений диэтиловым эфиром и этилацетатом. Сорбция красителей зависит от природы красителя, его структуры и полярности. Характер зависимости сорбции ионизированных органических соединений (фенолов и карбоновых кислот) от pH раствора указывает на то, что ППУ сорбируют эти соединения в нейтральной форме.

Эффективность сорбции на ППУ анионных и катионных ПАВ, а также 4-нитрофенилазопроизводных фенолов повышается, если их сорбировать в виде ионных ассоциатов с крупными гидрофобными ионами-партнерами. В этом случае на сорбцию существенно влияют гидрофобность катионной и анионной компонент ассоциата, размер и заряд ионов, входящих в их состав, концентрация и природа противоиона, состав водной среды, а также химическое строение сорбента [2].

1.3 Механизмы сорбции органических соединений на пенополиуретанах

Сорбцию органических соединений на ППУ в большинстве случаев объясняют с позиций экстракционного и катион-хелатного механизмов. В соответствие с экстракционным механизмом ППУ рассматривают как твердые полимерные экстрагенты, которые растворяют сорбируемые органические реагенты в полимерных пленках, составляющих каркас этих сорбентов [4]. В пользу экстракционного механизма свидетельствует тот факт, что эффективность извлечения органических соединений пенополиуретанами можно повысить путем введения неорганических солей в систему водных растворов – ППУ [4]. В присутствие солей щелочных металлов эффективность сорбции возрастает в ряду: $K < Na < Li$, двухзарядные катионы оказывают на эффективность извлечения гораздо большее влияние, чем однозарядные, т.е. наблюдается эффект высаливания, характерный для экстракции.

Отрицательно заряженные формы органических соединений, такие как анионные ПАВ [5], сульфоталеиновые [6] и азокрасители [7], извлекаются ППУ по катион-хелатному механизму. В пользу этого свидетельствуют данные о влиянии на сорбцию солей щелочных металлов и аммония. Сорбция перечисленных выше соединений увеличивается в следующем ряду: $Li < Na < Cs < Rb < K \sim NH_4$.

В некоторых работах отмечена важная роль гидрофобных взаимодействий и взаимодействий с образованием водородных связей при сорбции органических соединений. Установлена надежная корреляция между основным сорбционным параметром ПАУ – коэффициентом распределения ($\lg D$) – и их параметром гидрофобности (параметром Ханша, коэффициентом распределения в системе 1-октанол – вода ($\lg P_{ow}$)) [8]. Предложены двухпараметрические корреляционные уравнения, связывающие коэффициенты распределения фенолов с их параметрами гидрофобности и значениями pK_a среды [9]. Показана линейность зависимости логарифмов коэффициентов распределения гомологов катионных ПАВ от числа атомов углерода в алкильном радикале этих соединений [5].

Таким образом, предложены различные механизмы сорбции пенополиуретанами органических соединений, каждый из которых имеет своих приверженцев и подкреплен экспериментальными данными. Общий недостаток представлений об этих механизмах заключается в идеализации процесса сорбции: в большинстве случаев обсуждаются, по существу, частные случаи, когда в системе протекает один процесс и полностью подавляются другие, хотя в реальных системах, как правило, создаются благоприятные условия для одновременного протекания нескольких процессов [2].

1.4 Классификация сорбционных процессов с участием пенополиуретанов

В работе [10] предложена классификация сорбционных систем с участием ППУ. Согласно этой классификации можно выделить три типа сорбционных систем с участием ППУ в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий сорбента с сорбатом.

Первый тип – немодифицированные ППУ, в составе полимерных цепей которых как активные центры присутствуют гидрофобные углеводородные и ароматические группы и электронодонорные атомы азота и кислорода, входящие в состав уретановой, амидной, сложноэфирной, простой эфирной и концевой толуидиновой групп.

Второй тип – ППУ, модифицированные ионами щелочных металлов и минеральными кислотами. Такая модификация становится возможной за счёт протонирования в кислых растворах атомов азота, входящих в состав различных

полярных групп (в первую очередь концевых толуидиновых) или путем введения в макромолекулу полимеров катионов, способных к комплексообразованию с простозэфирными звеньями. Пенополиуретаны, связывая катионы щелочных металлов, аммония и некоторые другие ионы, превращаются в макрокатионы с переменной плотностью заряда, зависящей от природы связываемого катиона, концентрации соли и природы полиэфирного звена ППУ. Поскольку такое связывание менее характерно для ППУ на основе сложных эфиров, появляется возможность увеличить избирательность сорбции при переходе от ППУ на основе простых эфиров к ППУ на основе сложных эфиров. Таким образом свойства исходных полимеров будут отличаться от свойств модифицированных ППУ, что и позволяет использовать последние для извлечения отрицательно заряженных частиц.

Наконец, к третьему типу относятся ППУ, модифицированные различными органическими реагентами за счет иммобилизации последних без образования ковалентных связей с сорбентом.

В большинстве случаев основную роль в связывании сорбатов на немодифицированных пенополиуретанах играют гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Гидрофобные взаимодействия являются определяющими при извлечении ПАУ, ассоциатов, содержащих одновременно крупные гидрофобные катионы и анионы, и ассоциатов, в составе которых есть гидрофобные катионы. Соединения первых двух групп сорбируются на немодифицированных ППУ количественно (95 – 99,9%), что может быть использовано для разработки методик сорбционного концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения этих окрашенных (люминесцирующих) соединений.

Эффективность сорбции соединений, молекулы которых содержат одновременно с гидрофобными фрагментами полярные группы, определяется рядом факторов, что убедительно показано на примере фенолов [9]. С практической точки зрения из рассматриваемой группы соединений интерес могут представлять либо соединения, включающие гидрофобные фрагменты, такие как 1-нафтол, либо достаточно сильные кислоты, такие как 2,4,6-тринитрофенол. Основными типами межмолекулярных взаимодействий при связывании сильных кислот и солей щелочных металлов являются взаимодействия с образованием водородных связей, донорно-акцепторные и ион-дипольные. При химических взаимодействиях, протекающих вследствие

высокой реакционной способности концевых толуидиновых групп, теряется химическая индивидуальность сорбирующихся молекул в результате образования поверхностных соединений, а сам процесс сорбции, в отличие от описанных выше случаев, носит необратимый характер.

Ион-ионные взаимодействия вносят основной вклад в сорбцию на ППУ, модифицированных ионами щелочных металлов и минеральными кислотами, таких групп соединений, как тиоцианатные комплексы металлов, гетерополикислоты, одно- и двухзарядные анионы сульфоталевых красителей, анионные ПАВ и 4-нитроазопроизводные фенолов и фенолкарбоновых кислот. Электростатическое по своей природе связывание заряженных частиц с ППУ может быть усилено гидрофобным взаимодействием анионов, содержащих в своем составе гидрофобные группы. Как правило, перечисленные выше соединения сорбируются на ППУ количественно, большинство из них интенсивно окрашено, что и определяет их высокую практическую значимость.

В сорбционных системах третьего типа ППУ выступают в качестве гидрофобных полимерных матриц, удерживающих органические реагенты, а основные взаимодействия осуществляются за счет образования химических связей между ионами металлов и функциональными группировками реагента.

1.5 Сорбционное концентрирование и разделение с использованием пенополиуретанов

Успешное выполнение сорбционного концентрирования и разделения с использованием ППУ зависит от рационального подбора сорбционной системы, состава водной фазы, а также от способа проведения разделения и концентрирования. Техника сорбционного концентрирования на ППУ отличается некоторыми особенностями от техники с использованием других сорбентов. Сорбционное концентрирование и разделение органических соединений на ППУ можно проводить как в статическом, так и в динамическом режиме.

Статическую сорбцию осуществляют двумя способами. Традиционный способ основан на встряхивании (перемешивании) анализируемого раствора с известным количеством сорбента, из которого обязательно удаляют пузырьки воздуха. Обычно ППУ используют в виде кубиков, цилиндров, цилиндрических дисков или таблеток, вырезанных или выбитых из листа полимера. Во втором случае, кубики или диски из

ППУ, находящиеся в анализируемом растворе, периодически сжимают вручную или в специальных автоматических установках.

В динамическом варианте сорбции предусмотрено пропускание анализируемого раствора через хроматографическую колонку, заполненную кубиками или цилиндрами из ППУ. Разработаны различные методы заполнения колонок, из которых наибольшее распространение получил вакуумный. Ещё один специфический прием концентрирования на ППУ – метод пульсирующей колонки – заключается в том, что анализируемый раствор прокачивают через слой сорбента, находящийся в стеклянном или пластиковом медицинском шприце. Благодаря эластичности сорбента цилиндрическая пенополиуретановая вставка может быть легко сжата (или разжата) при движении поршня шприца. Метод пульсирующей колонки очень удобен для автоматизации процесса в режиме сорбция-десорбция.

Сорбцию на ППУ используют для разделения, концентрирования и определения органических соединений из воды и воздуха. Для определения органических соединений после концентрирования или разделения используют различные методы. Наиболее часто сорбционное концентрирование сочетают с фотометрией, спектроскопией диффузного отражения, атомно-абсорбционной спектроскопией и хроматографическими методами. Определение может быть выполнено непосредственно на сорбенте или в растворе после десорбции интересующих компонентов подходящим элюентом.

2. Экспериментальная часть

2.1 Реагенты, аппаратура и техника эксперимента

В качестве сорбентов применяли пенополиуретан (ППУ) 5-30 производства НПО ГПО “Радикал” (г. Киев). Таблетки ППУ диаметром 16 мм выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера. Для очистки от примесей таблетки ППУ выдерживали в 1М HCl в течение 30 мин, а затем промывали водой до pH 5-6, ацетоном, после чего высушивали до воздушно сухого состояния. Таблетки хранили в защищенном от света месте.

В работе использовали фенолкарбоновые кислоты, их перечень и некоторые свойства представлены в табл. 1. Исходный водный раствор кислоты ($1 \cdot 10^{-3}$ М), готовили растворением в дистиллированной воде точных навесок соответствующих веществ. Растворы с меньшей концентрацией готовили ежедневно разбавлением исходных. Тетрафтороборат 4-нитрофенилдиазония синтезировали по методике [11].

Диффузное отражение и спектры диффузного отражения в видимой области регистрировали на колориметре “Спектротон” (ОКБА НПО “Химавтоматика”, г. Чирчик). Оптические плотности растворов измеряли на спектроколориметре КФК-2, спектры поглощения снимали на спектрофотометре UV-2201 фирмы Shimadzu.

Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. Для этого в сосуды с притертыми пробками помещали исследуемые растворы, затем таблетки ППУ, прожимали их стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом смесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия (30 мин).

О содержании сорбата (азопроизводных фенолкарбоновых кислот) в фазе ППУ судили, измеряя значение функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ, F), линейно связанной с концентрацией сорбата:

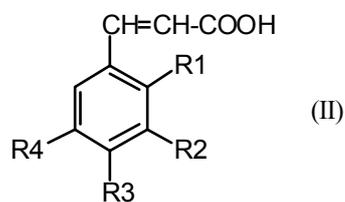
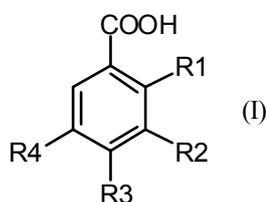
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} = \frac{2,3 \cdot c \cdot \varepsilon}{S}, \quad (1)$$

где R- диффузное отражение; ε - молярный коэффициент поглощения продукта, М; S- коэффициент рассеивания, см^{-1} [12].

Таблица 1. Перечень и некоторые свойства фенолкарбоновых кислот бензойного (I) и коричного (II) ряда

Кислота	Заместители				Мол. масса	lg P*	pK ₁	pK ₂ , (pK ₃ , pK ₄)
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄				
2-Гидроксibenзойная (Салициловая)	ОН	Н	Н	Н	138,13	2,1±0,3	3,0±0,1	13,7±0,1
2,4-Дигидроксibenзойная (β-Резорциловая)	ОН	Н	ОН	Н	154,13	1,6±0,3	3,3±0,1	9,1±0,2 (14,4±0,1)
3,4-Дигидроксibenзойная (Протокатеховая)	Н	ОН	ОН	Н	154,13	1,2±0,2	4,5±0,1	9,1±0,2 (12,9±0,1)
3-Метокси-4-гидроксibenзойная (Ванилиновая)	Н	ОСН ₃	ОН	Н	168,12	1,3±0,3	4,5±0,1	9,3±0,2
3,5-Диметокси-4-гидроксibenзойная (Сиреневая)	Н	ОСН ₃	ОН	ОСН ₃	198,18	1,1±0,3	4,3±0,1	9,3±0,2
2-Гидроксикоричная (о-Кумаровая)	ОН	Н	Н	Н	164,16	2,4±0,9	3,9±0,2	10,7±0,4
3,4-Дигидроксикоричная (Кофейная)	Н	Н	ОН	ОН	180,16	1,4±0,4	4,0±0,4	9,9±0,1 (12,8±0,3)
3-Метокси-4-гидроксикоричная (Феруловая)	Н	ОСН ₃	ОН	Н	286,25	1,6±0,4	4,0±0,4	10,2±0,3

*Значения параметров гидрофобности рассчитаны с помощью программы lgP (@ACD, Toronto, Canada)

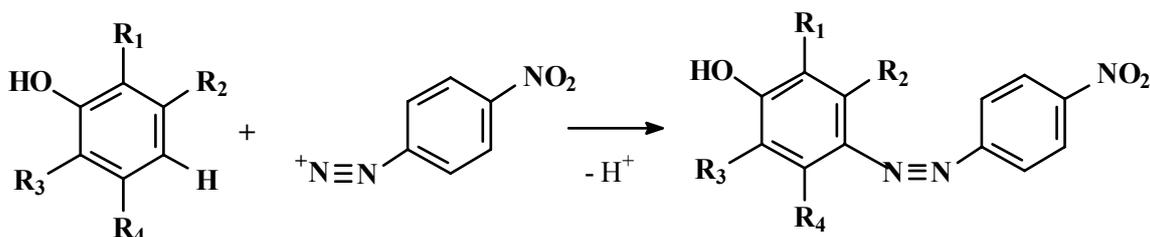


2.2 Сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот на пенополиуретане

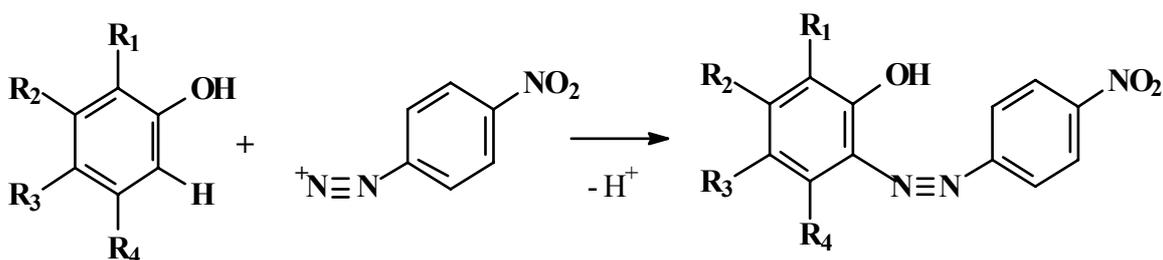
Предварительное переводение фенолкарбоновых кислот (ФК) в интенсивно поглощающие свет производные позволяет существенно повысить чувствительность их фотометрического определения. Кроме того, более гидрофобные производные фенолкарбоновых кислот значительно эффективнее экстрагируются и сорбируются из растворов [13].

По аналогии с реакциями азосочетания, известными для фенолов [14], мы предполагаем, что реакция азосочетания фенолкарбоновых кислот с солями диазония и, в частности, с тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония, протекает в две стадии, включающие присоединение катиона к азосоставляющей и отщепление протона.

Азосочетание фенолкарбоновых кислот проводят в щелочной среде, для ускорения второй стадии в реакционную смесь вводят акцепторы протонов CO_3^{2-} , CH_3COO^- и др. [14]. Реакция азосочетания протекает преимущественно в пара-положение к гидроксогруппе.



Если в пара-положении есть заместитель, то сочетание происходит в орто-положение [15];



если и в орто-положении имеются заместители, то азосочетание не происходит, или происходит с отщеплением заместителя.

В рамках настоящей работы исследована новая область аналитического применения азосоединений фенолкарбоновых кислот в сорбционно-фотометрическом анализе с применением пенополиуретанов. Сорбционно-фотометрическое определение фенолкарбоновых кислот включает стадии получения азосоединений в

растворе, их сорбционное концентрирование на пенополиуретанах и последующее определение непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения.

В качестве диазосоставляющей в реакции азосочетания использовали тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония. Выбор реагента обусловлен его устойчивостью в твердом виде и в водных растворах, высокой скоростью протекания реакции азосочетания и интенсивной окраской образующихся азосоединений в водном растворе ($\epsilon = n \cdot 10^3$).

Высказано предположение, что сорбция анионов 4-нитрофенилазофенолов, образующихся по реакции азосочетания с катионом диазония, будет наиболее эффективна в присутствии специально вводимых противоионов, из которых, на наш взгляд, наиболее перспективными могут оказаться крупные и гидрофобные катионы, такие, например, как катионные поверхностно-активные вещества.

Настоящий раздел посвящен изучению сорбции 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот пенополиуретанами в зависимости от природы и концентрации фенолкарбоновой кислоты.

2.2.1 Влияние природы кислоты

С целью выяснения взаимосвязи между строением фенолкарбоновых кислот и их способностью извлекаться пенополиуретанами в виде азопроизводных изучена сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот, на ППУ 5-30. Сорбцию изучали в оптимальных условиях образования окрашенных азопроизводных, выбранных ранее в работе [16] - $C_{Na_2CO_3} = 0,2$ М, $C_{НФД} = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{ЦГМА} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ М. Полученные данные приведены в табл. 2. Из сравнения степеней извлечения и коэффициентов распределения видно, что сорбция азопроизводных фенолкарбоновых кислот зависит от гидрофобности азосоставляющей в реакции азосочетания и возрастает при переходе от кофейной к *o*-кумаровой кислоте.

Таблица 2. Значения степеней извлечения и коэффициентов распределения азопроизводных фенолкарбоновых кислот

$$C_{\text{НФД}}=5 \cdot 10^{-4} \text{М}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2 \text{М}, V = 25 \text{ мл}, m_{\text{ППУ}} \sim 0.03 \text{г}, n=3$$

Кислота	R, %	lgD
Салициловая	63±1	3,12±0,02
β-Резорциловая	26±2	2,45±0,06
Протокатеховая	33±5	2,6±0,1
Ванилиновая	52±9	2,9±0,3
Сиреневая	34±1	2,60±0,02
о-Кумаровая	94±6	3,9±0,3
Кофейная	20±5	2,3±0,1
Феруловая	39±6	2,7±0,1

Кислоты в порядке возрастания R, % :

О-кумаровая > Салициловая > Ванилиновая > Феруловая > Сиреневая >
Протокатеховая > β-Резорциловая > Кофейная

2.2.2 Спектральные характеристики сорбатов

В спектроскопии диффузного отражения измеряют количество света, отраженного от поверхности образца: $R = I/I_0$, где R – диффузное отражение, I_0 – интенсивность падающего на образец света, I – интенсивность света, отраженного образцом. Уравнение Гуревича-Кубелки-Мунка (1) связывает величину R с оптическими характеристиками образца: молярным коэффициентом поглощения сорбата ε , его концентрацией c и коэффициентом рассеивания света s . Процедура построения спектра диффузного отражения сводится к измерению зависимости диффузного отражения R от длины волны λ и вычислению функции Гуревича-Кубелки-Мунка при каждой длине волны. Из выражения для функции ГKM $F = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot c/s$ следует, что F линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость $F = f(\lambda)$ совпадает со спектром поглощения растворов сорбированного соединения. Для пенополиуретанов ранее отработаны методические вопросы количественных измерений диффузного отражения образцов, позволяющие получить правильные и воспроизводимые результаты [12].

В настоящем разделе изучена возможность применения спектроскопии диффузного отражения для оценки состояния азопроизводных фенолкарбоновых кислот в фазе ППУ. Рассмотрено влияние на спектры: 1) концентрации и природы противоиона в ионных ассоциатах и проведено сравнение со спектрами поглощения водных растворов; 2) содержания фенолкарбоновых кислот в фазе сорбента.

В водном растворе азопроизводные фенолкарбоновых кислот окрашены в красно-оранжевый цвет. На рис. 1 и на рис. 2 приведены спектры поглощения водных растворов 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот в отсутствии и присутствии ЦТМА.

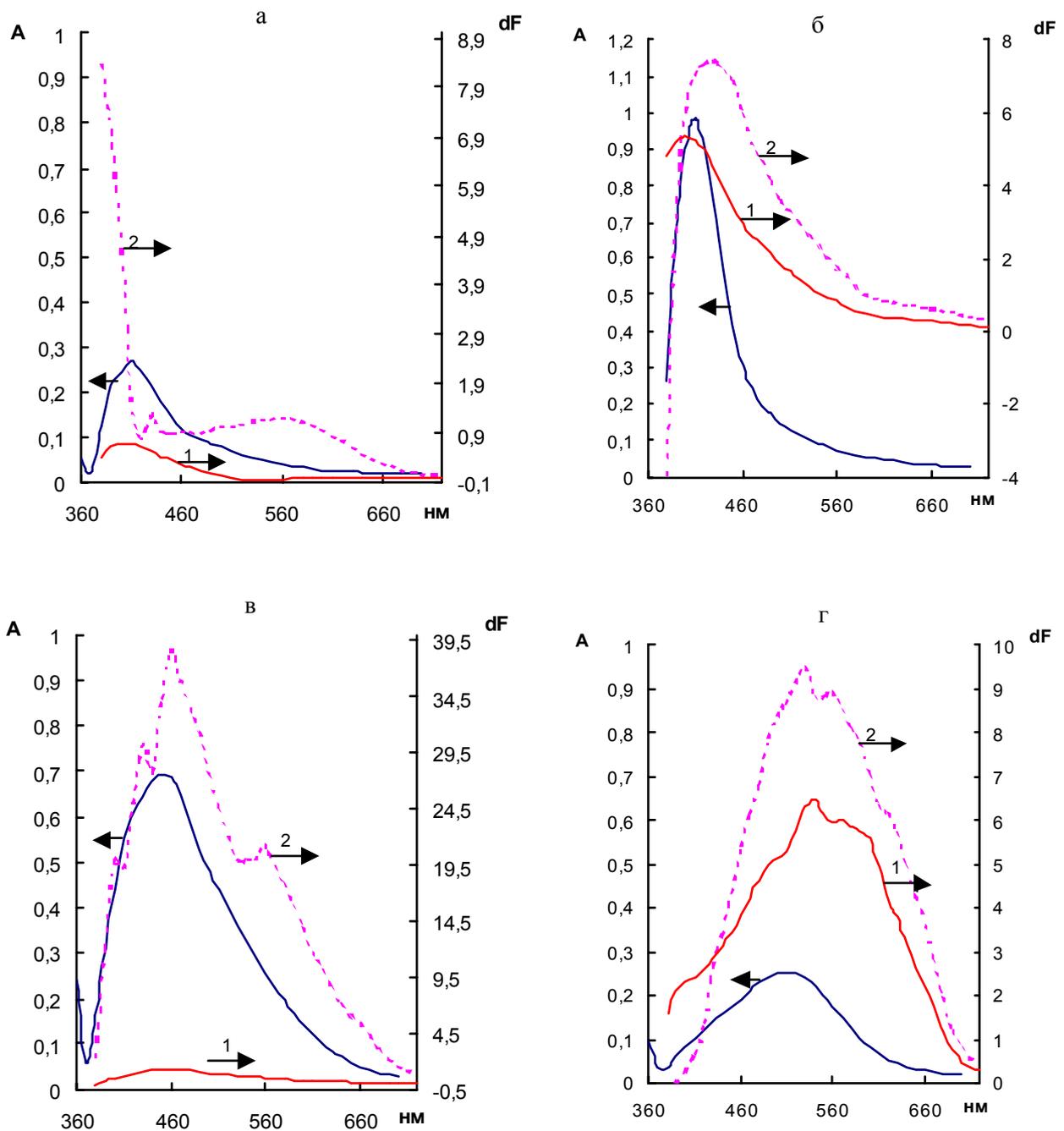


Рис. 1 Спектры поглощения и диффузного отражения азопроизводных салициловой (а), протокатеховой (б), β -резорциловой (в), ванилиновой (г), сиреневой (д) кислот, сорбированных на пенополиуретане 5-30 из 0,2М Na_2CO_3 в отсутствие (1) и присутствии ЦТМА (2).

$$C_{\text{к-т(a-д)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{М}, t=30 \text{ мин}, C_{\text{НФД}}=5 \cdot 10^{-4} \text{М}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2 \text{М}, C_{\text{ЦТМАВr}}=2.5 \cdot 10^{-4} \text{М}$$

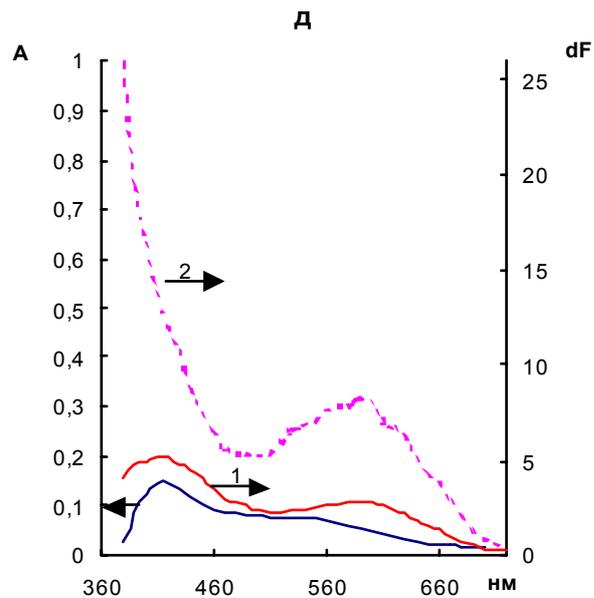


Рис. 1 Спектры поглощения и диффузного отражения азопроизводных салициловой (а), протокатеховой (б), β -резоциловой (в), ванилиновой (г), сиреневой (д) кислот, сорбированных на пенополиуретане 5-30 из 0,2М Na_2CO_3 в отсутствие (1) и присутствии ЦГМА (2).

$$C_{\text{к-г(а-д)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{М}, t = 30 \text{ мин}, C_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{М}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2 \text{М}, C_{\text{ЦГМАВГ}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{М}$$

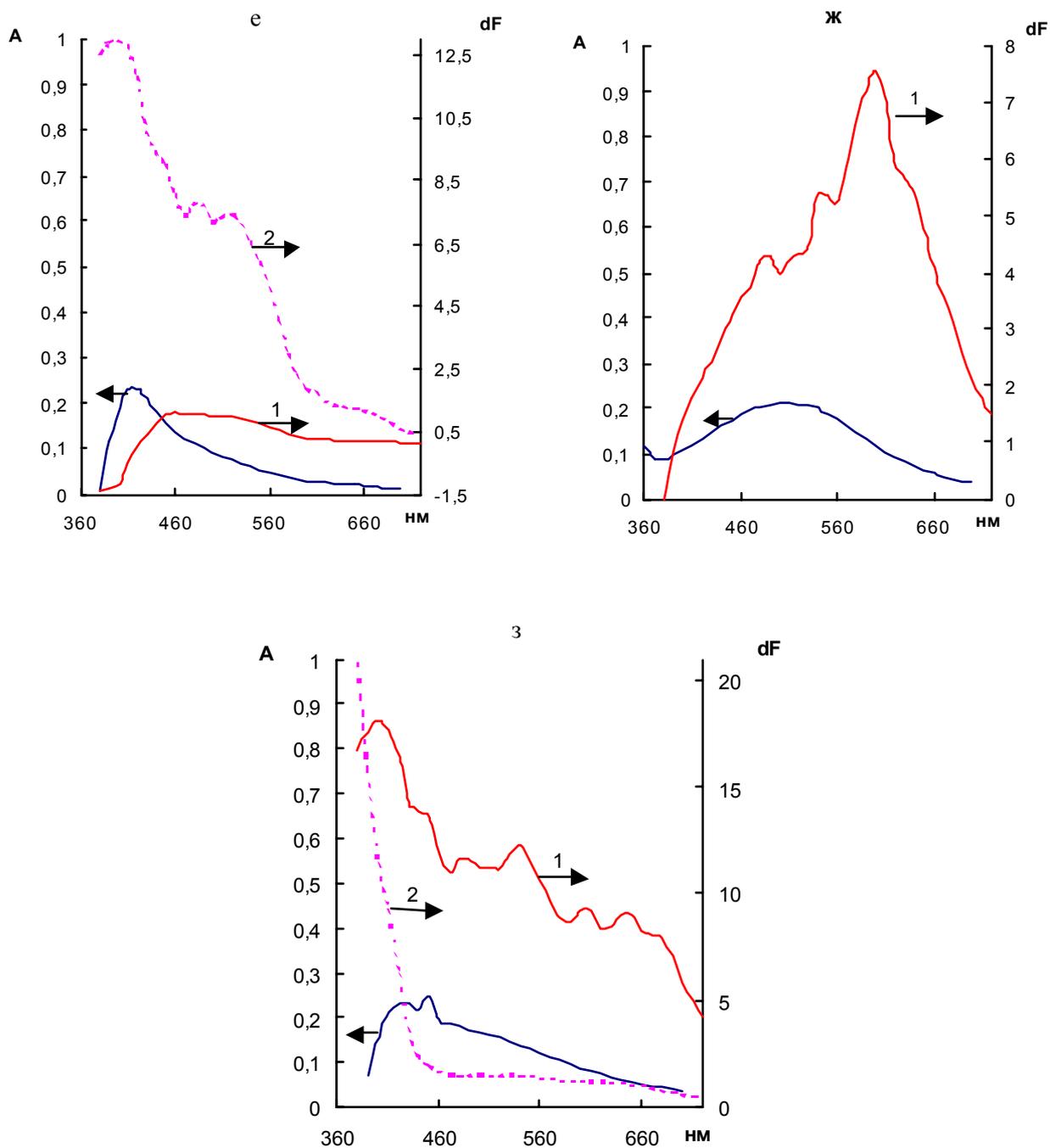


Рис. 2 Спектры поглощения и диффузного отражения азопроизводных кофейной (е), *o*-кумаровой (ж) и феруловой (з) кислот сорбированных на пенополиуретане 5-30 из 0,2М Na₂CO₃ в отсутствие (1) и присутствии ЦТМА (2).

$$C_{\text{к-т(е-з)}} = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ М}, t=30 \text{ мин}, C_{\text{НФД}}=5 \cdot 10^{-4} \text{ М}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2 \text{ М}, C_{\text{ЦТМАВr}}=2.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Спектры диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот в присутствии ЦТМА ряда одинаковы по форме и положению максимума 480 - 530 нм (в зависимости от кислоты), но различаются по амплитуде, что связано, прежде всего, с различной сорбируемостью фенолкарбоновых кислот в присутствии изученных катионных поверхностно-активных веществ (рис. 1 и рис. 2). Следует отметить, что нормированные спектры диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот совпадают между собой независимо от условий проведения сорбции и природы катиона-партнера в водном растворе.

В спектрах диффузного отражения фенолкарбоновых кислот наблюдаются батохромные и гипсохромные сдвиги по сравнению со спектрами поглощения водных растворов (табл.3).

Таблица 3. Максимумы поглощения и диффузного отражения азопроизводных фенолкарбоновых кислот сорбированных на пенополиуретане 5-30 из 0,2М Na₂CO₃

$$C_{к-т} = 10^{-5} \text{М}, t=30 \text{ мин}, C_{НФД}=5 \cdot 10^{-4} \text{М}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \text{М}$$

Кислота	λ_1	λ_2	$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$
Салициловая	410	400	-10
β-Резорциловая	450	460	10
Протокатеховая	410	400	-10
Ванилиновая	510	540	30
Сиреневая	410	420	10
о-Кумаровая	510	600	90
Кофейная	410	400	-10
Феруловая	420	400	-20

λ_1 - максимум поглощения водного раствора

λ_2 – максимум диффузного отражения

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$$

2.2.3 Влияние концентрации кислоты

На примере салициловой, ванилиновой, сиреневой и феруловой кислот изучено влияние концентрации кислоты на форму спектра (рис 3). Видно, что с изменением концентрации фенолкарбоновых кислот от 10^{-5} до $6 \cdot 10^{-5}$ М положение максимума полосы спектров диффузного отражения не изменяется, а амплитуда возрастает пропорционально содержанию фенолкарбоновых кислот в водном растворе, что может быть использовано для разработки сорбционно-фотометрических методик определения фенолкарбоновых кислот в водном растворе.

2.2.4 Применение ППУ для сорбционно-фотометрического определения фенолкарбоновых кислот

В сосуды с притертыми пробками вносили от 5 до 100 мкг фенолкарбоновых кислот, добавляли последовательно 1,5 мл свежеприготовленного 0,008 М раствора НФД и 5 мл 1 М раствора Na_2CO_3 , воду до общего объема 25 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали её стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали на вибросмесителе сосуд в течение 30 мин. Таблетку вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли диффузное отражение. Градуировочный график строили в координатах $dF - c$, мкг/мл (рис. 4). В табл. 4 приведены метрологические характеристики разработанной методики.

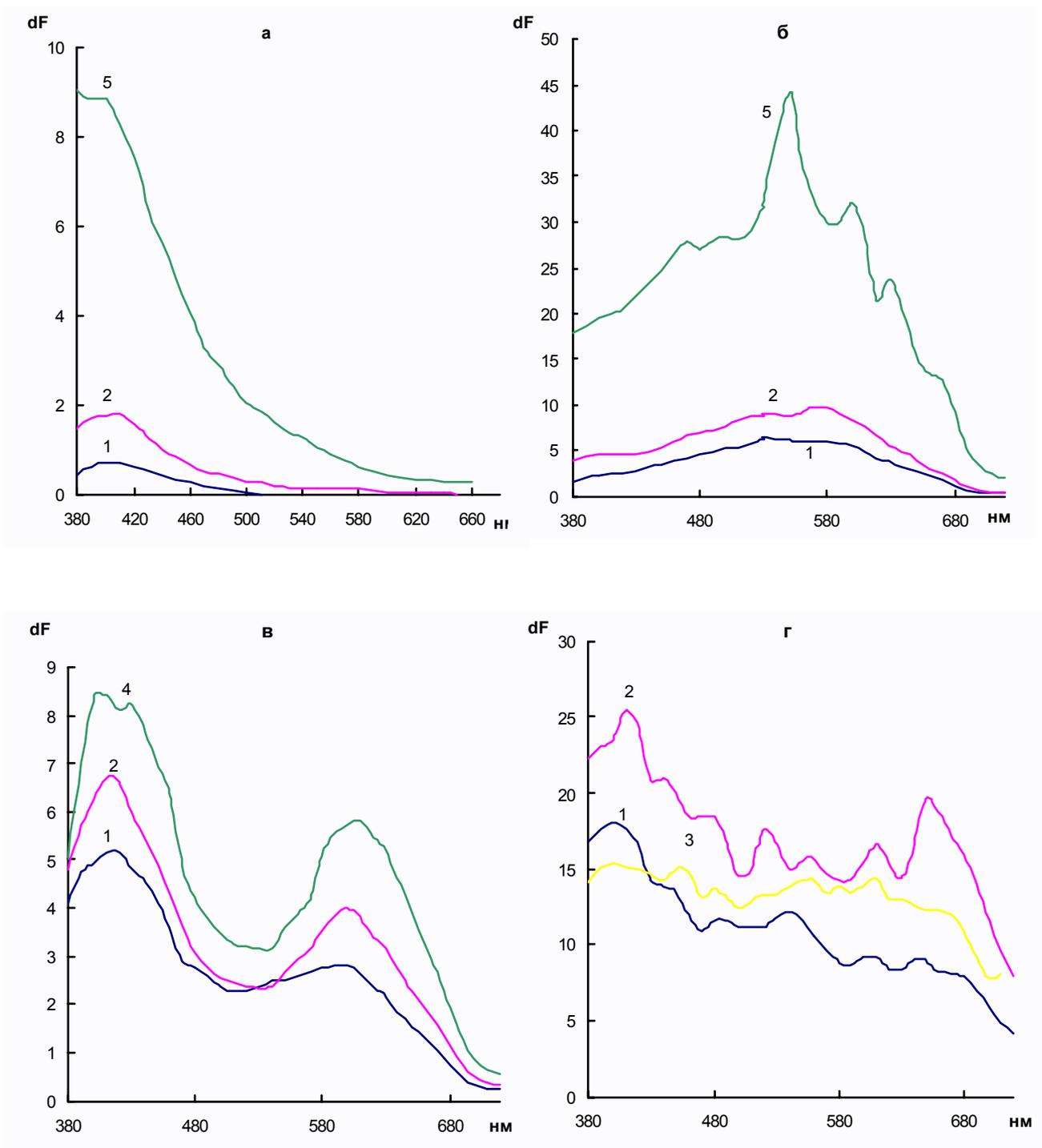


Рис. 3 Спектры диффузного отражения азопроизводных салициловой (а), ванилиновой (б), сиреневой (в) и феруловой (г) кислот, сорбированных на пенополиуретане при концентрациях кислот $1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (1), $2 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (2), $3,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (3), $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (4), $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (5).

$$C_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2 \text{M}, t = 30 \text{ мин}, m_{\text{ППУ}} \sim 0,03 \text{ г}$$

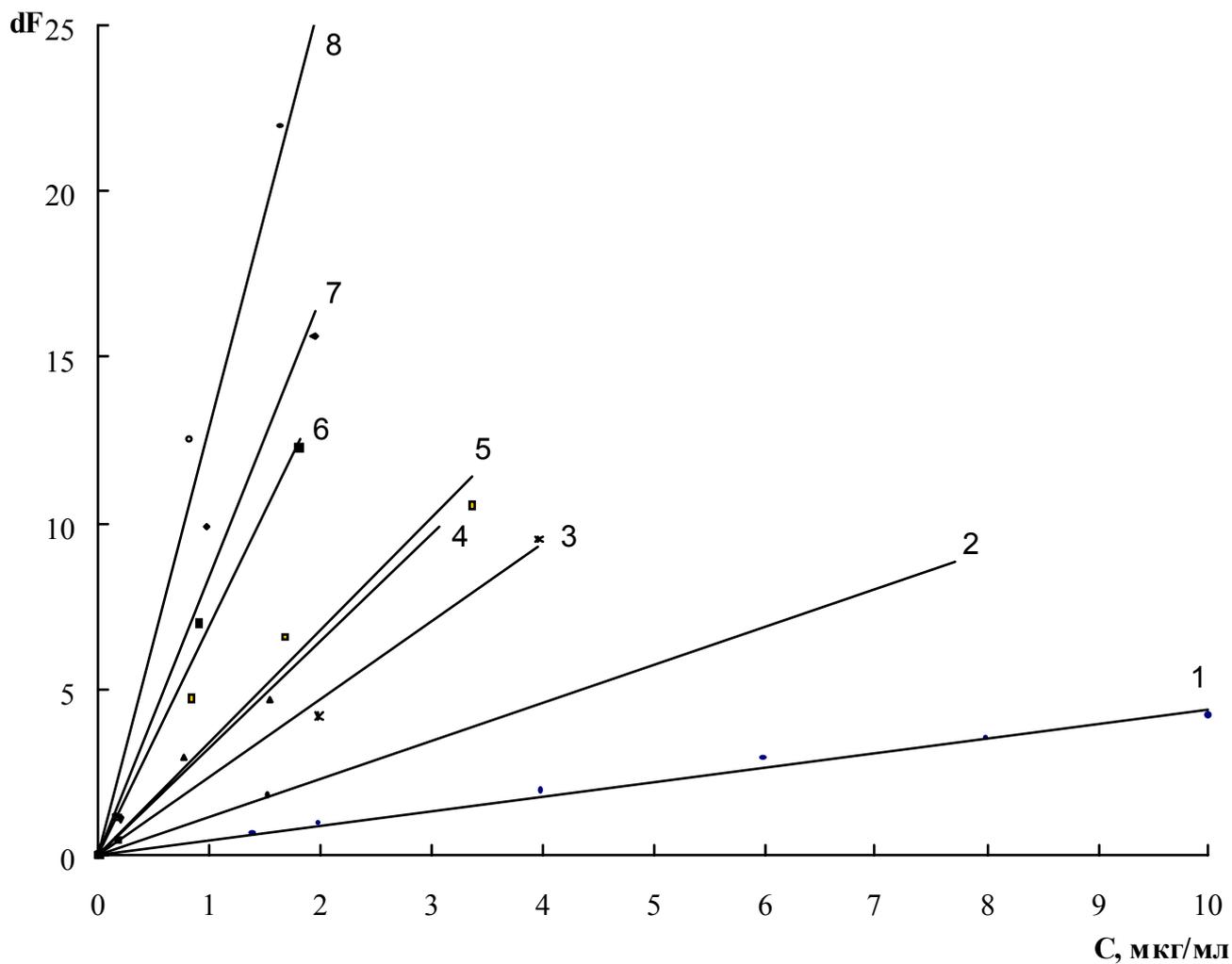


Рис. 4 Зависимость функции Кубелки-Мунка от концентрации азопроизводных салициловой (1), β -резорциловой (2), сиреневой (3), протокатеховой (4), ванилиновой (5), кофейной (6), феруловой (7) и о-кумаровой (8) кислот, сорбированных на пенополиуретане.

$$t=30 \text{ мин, } C_{\text{НФД}}=5 \cdot 10^{-4} \text{ М, } C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2 \text{ М, } V = 25 \text{ мл, } m_{\text{ППУ}} \sim 0.03 \text{ г}$$

Таблица 4. Метрологические характеристики определения фенолкарбоновых кислот

$$C_{\text{HФД}}=5 \cdot 10^{-4} \text{M}, C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.2 \text{M}, V = 25 \text{ мл}, m_{\text{ППУ}} \sim 0.03 \text{г}$$

Кислота	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/мл	Предел обнаружения, мкг/мл
Салициловая	3 – 10	1
β-Резорциловая	0,8 – 4	0,3
Протокатеховая	0,3 – 3	0,1
Ванилиновая	0,4 – 4	0,1
Сиреневая	0,4 – 4	0,1
о-Кумаровая	0,1 – 3	0,03
Кофейная	0,1 – 3	0,04
Феруловая	0,1 – 2	0,04

3. Выводы

1. Собрана и проанализирована литература по сорбции азопроизводных фенолкарбоновых кислот на ППУ.
2. Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот в зависимости от природы и концентрации последних.
3. Получены спектральные характеристики 4-нитрофенилазопроизводных фенолкарбоновых кислот в водном растворе и в фазе ППУ.
4. Разработаны сорбционно-фотометрические методики определения фенолкарбоновых кислот в виде 4-нитрофенилазопроизводных, основанные на перевождении фенолкарбоновых кислот в окрашенные азопроизводные, сорбции последних на ППУ и измерении функции Кубелки-Мунка.

4. Список литературы

1. *Werbowesky R., Chow A.* Talanta, **43**, 263 (1996)
2. *Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А.* Успехи химии, **71**, 189 (2002)
3. *Gesser H.D., Chow A., Davis F.C.* Anal. Lett., **4**, 883 (1971)
4. *Schumack L., Chow A.* Talanta, **34**, 957 (1987)
5. *Dmitrienko S.G., Pyatkova L.N., Myshak E.N., Runov V.K.* Mendeleev Commun., 137 (1996)
6. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Малиновская Н.В., Рунов В.К.* Журн. физ. химии, **71**, 709 (1997)
7. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu.A.* Chem. Anal., **40**, 291 (1995)
8. *Dmitrienko S.G., Gurariy E.Ya., Nosov R.E., Zolotov Yu.A.* Anal. Lett., **34**, 425 (2001)
9. *Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Pyatkova L.N.* Talanta, **49**, 309 (1999)
10. *Дмитриенко С.Г.* Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, (2001)
11. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 339 с
12. *Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Косырева О.А., Гурарий Е.Я., Колядкина И.Л., Рунов В.К.* Вестн. Моск. университета. Сер. 2. Химия. **37**. № 4. с. 367-376, (1996)
13. *Демьянов П.И.* Журн. аналит. химии., **47**. № 12, с.1942, (1992)
14. *Цоллингер Г.* Химия азокрасителей. / Под ред. *Порай-Кошица Б.А.* Л.: Госхимиздат. 1960. 363 с
15. *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. / Под ред. *Суворова Н.Н.* М.: Химия, 1968. 944 с
16. *Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Ivanov A.A., Shpigun O.A., Zolotov Yu.A.* Anal. Chim. Acta., V. 469. P. 295 – 301, (2002)