

*На правах рукописи*



**КУЗЬМИНА ЕЛЕНА ВАЛЕНТИНОВНА**

**СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
АНИЛИНА И 1-НАФТИЛАМИНА С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ**

**02 00 02 - Аналитическая химия**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

*Handwritten signature or mark.*

**Москва – 2009**

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М В Ломоносова

Научный руководитель	доктор химических наук, профессор <b>Дмитриенко Станислава Григорьевна</b>
Официальные оппоненты	доктор химических наук, профессор <b>Басаргин Николай Николаевич,</b> ИГЕМ РАН
	доктор химических наук, профессор <b>Амелин Василий Григорьевич,</b> Владимирский государственный университет
Ведущая организация	<b>Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского Химический факультет</b>

Защита состоится 11 марта 2009 года в 15 ч 00 мин в ауд 344 на заседании диссертационного совета Д 501 001 88 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М В Ломоносова по адресу 119991, Москва, Ленинские горы, д 1, стр 3, МГУ имени М В Ломоносова, Химический факультет

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М В Ломоносова

Автореферат разослан 9 февраля 2009 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Торочешникова И И

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Вследствие высокой токсичности анилин и 1-нафтиламин относят к группе приоритетных загрязнителей окружающей среды, содержание которых в атмосфере и водах различных типов регламентировано ПДК. Источниками их поступления в атмосферу и природные воды являются разовые выбросы промышленных предприятий из-за нарушения технологических процессов и аварий, сточные воды химических предприятий, метаболизм пестицидов, выбросы автотранспорта.

Низкие значения ПДК для анилина (0,1 мг/л) и 1-нафтиламина (0,01 мг/м<sup>3</sup>), необходимость постоянного контроля их содержания в различных объектах предъявляют повышенные требования к методикам определения этих соединений. Наряду с современными методами определения ароматических аминов, главным образом хроматографическими, возрастает интерес к простым и недорогим методам концентрирования рассматриваемых соединений в сочетании с чувствительными и доступными методами их определения. Актуальной остается разработка тест-методов определения ароматических аминов, позволяющих при благоприятных условиях осуществлять скрининг этих соединений в водах и тем самым уменьшать объем рутинных анализов.

Одним из возможных путей решения указанных проблем является использование сорбционного концентрирования с последующим определением соединений в матрице сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения (СДО). Среди сорбентов, пригодных для определения соединений этим методом, весьма перспективны пенополиуретаны (ППУ), успешно зарекомендовавшие себя для сорбционного концентрирования и определения ионов металлов, фенолов, катионных и анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Опубликованы единичные работы по применению ППУ для сорбционного выделения ароматических аминов, сведения об использовании ППУ для определения ароматических аминов методом спектроскопии диффузного отражения в литературе отсутствуют.

**Цель работы** состояла в изучении возможности использования ППУ для сорбционного концентрирования окрашенных производных анилина и 1-нафтиламина и их последующего определения непосредственно в фазе сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения, сканера и компьютерных программ обработки изображений (цветометрических сканер-технологий).

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие задачи:

- выбрать дериватирующие агенты для перевода анилина и 1-нафтиламина в окрашенные производные,
- оптимизировать условия получения 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина, а также продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (основания Шиффа) и их сорбции на ППУ,
- провести сравнительное изучение спектральных характеристик этих соединений в водных растворах и фазе ППУ, изучить возможность сочетания сорбционного концентрирования окрашенных производных

анилина и 1-нафтиламина на ППУ с их последующим определением методом СДО или цветометрических сканер-технологий, выявить факторы, влияющие на величину аналитического сигнала, применить полученные результаты для разработки новых методик определения этих соединений

**Научная новизна.** Пенополиуретаны предложено использовать для сорбционного концентрирования анилина и 1-нафтиламина в виде окрашенных 4-нитрофенилазопроизводных и анилина в виде основания Шиффа. Выявлены и обсуждены основные факторы, определяющие сорбционное поведение этих соединений. Обнаружено, что катионные ПАВ оказывают модифицирующее действие на 4-нитрофенилазопроизводное анилина, проявляющееся в увеличении оптической плотности растворов и функции Кубелки-Мунка сорбатов этого соединения в матрице ППУ. Реализовано сочетание сорбционного концентрирования окрашенных производных анилина и 1-нафтиламина на ППУ с их определением в матрице сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения, сканера и компьютерных программ обработки изображений.

**Практическая значимость работы.** Разработаны методики сорбционного концентрирования анилина и 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводных и анилина в виде основания Шиффа на ППУ. Разработаны гибридные методики определения анилина и 1-нафтиламина, основанные на сочетании сорбционного концентрирования производных аминов с их последующим определением в фазе ППУ с применением СДО, сканера и компьютерных программ обработки изображений (цветометрических сканер-технологий) или тест-методом Пенополиуретаны для этой цели использовались впервые. Методики апробированы при анализе модельных растворов, приготовленных на основе вод разных типов. Предложены схемы и разработаны методики, позволяющие с одной стороны оценивать суммарное содержание анилина и фенола в водах, а с другой стороны – проводить их раздельное определение.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1 Совокупность данных об условиях образования и сорбции на ППУ 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина и продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом
- 2 Результаты сравнительного изучения спектральных характеристик окрашенных производных анилина и 1-нафтиламина в водных растворах и в матрице ППУ
- 3 Данные о модифицирующем действии катионных ПАВ на спектральные характеристики растворов и сорбатов 4-нитрофенилазопроизводного анилина
- 4 Обоснование возможности использования офисного сканера в качестве аналитического прибора, пригодного для измерения цветометрических характеристик окрашенных производных анилина и 1-нафтиламина, сорбированных на ППУ
- 5 Методики сорбционного концентрирования и определения анилина и 1-нафтиламина с применением спектроскопии диффузного отражения, сканера и компьютерных программ обработки изображений

6 Подход к осуществлению быстрого скрининга вод для оценки суммарного содержания анилина и фенола и раздельного определения этих соединений

**Апробация работы** Основные результаты доложены на II Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2005), Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2006» (Москва, 2006), X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (Москва, 2006), International Congress on Analytical Sciences «ICAS – 2006» (Moscow, 2006), VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2006» (Самара, 2006), II Всероссийской конференции «Аналитика России» (Краснодар, 2007)

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 3 статьи, 6 тезисов докладов

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (156 наименований) Во введении обоснована актуальность и цель работы, ее новизна и практическая значимость В обзоре литературы систематизированы сведения о методах концентрирования и определения ароматических аминов Вторая глава посвящена описанию методики эксперимента В третьей главе описаны условия образования 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина, их сорбционное извлечение на ППУ и спектральные характеристики сорбатов В четвертой главе приведены результаты изучения сорбции продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом на ППУ Возможности практического использования ППУ для концентрирования анилина и 1-нафтиламина и определения этих соединений методом СДО обсуждены в пятой главе Там же приведены методики определения анилина и 1-нафтиламина с применением сканера и компьютерных программ обработки изображений

Работа изложена на 169 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 27 таблиц

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Экспериментальная часть

В качестве сорбентов использовали пенополиуретаны на основе простых (торговые марки 140, 5-30, М-40), сложных (2200, 35-08) эфиров и их сополимера (ВП) производства НПО «Полимерсинтез», г Владимир и ГПО «Радикал», г Киев ППУ использовали в виде таблеток (высота 5 – 10 мм, диаметр – 16 мм, масса ~ 0,025 г), которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера Для очистки от примесей таблетки ППУ выдерживали в 0,1 М HCl в течение 30 мин, 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 аттестованный раствор анилина и ГСО фенола с концентрацией основного вещества 1 мг/мл производства ООО «Экоаналитика»

(г Москва) Исходные (0,001 – 0,01 М) растворы 1-нафтиламина (ч да) готовили растворением его точных навесок в дистиллированной воде Рабочие растворы соединений готовили разбавлением исходных растворов непосредственно перед использованием

В качестве дериватирующих агентов использовали тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония, который синтезировали по стандартной методике, и *n*-диметиламинокоричный альдегид (Merck) Использовали катионные ПАВ алкилтриметиламмониевого [RN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Br (R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> – бромид додецилтриметиламмония, ДДТМА, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> – бромид тетрадецилтриметиламмония, ТДТМА, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> – бромид цетилтриметиламмония, ЦТМА, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> – бромид октадецилтриметиламмония, ОДТМА) и алкилпиридиниевого [RNC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] Br (R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> – бромид цетилпиридиния, ЦП) рядов, в качестве анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na – ДДС) Коммерческие препараты КПАВ квалификации ч да использовали без дополнительной очистки

Сорбцию соединений проводили в статическом режиме Равновесные концентрации соединений определяли спектрофотометрически Значения степеней извлечения (*R*, %) и коэффициентов распределения (*D*) рассчитывали по уравнениям

$$R, \% = \frac{C_0 - C}{C_0} 100,$$
$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \frac{V}{m},$$

где *C*<sub>0</sub> – концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией, *C* – концентрация в растворе после сорбции, *V* – объем анализируемого раствора (мл), *m* – масса таблетки пенополиуретана (г)

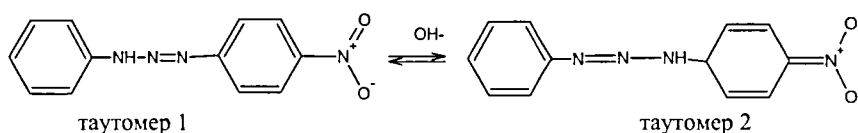
Спектры поглощения и оптические плотности растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-103 «Аквилон» (Россия), значения рН контролировали на иономере «Эксперт 001» (Россия) Спектры диффузного отражения и диффузное отражение измеряли на колориметре «Спектротон» (ОКБА НПО «Химвтоматика», г Чирчик)

Сканирование цветовых шкал осуществляли с использованием сканера Hewlett Packard Scanjet 4400 С, совместимого с компьютером на базе процессора Intel (128 Мб, операционная система Windows) Цветовые шкалы помещали в сканер и сканировали в цветовом режиме RGB 24 бит с разрешением 300 dpi Цветоделение изображений шкал и определение яркостей R, G, B каналов выполняли в графическом редакторе Adobe Photoshop 7.0 Для этого в графическом редакторе выделяли овальную область на отсканированном изображении таблетки для получения усредненного значения яркости, выполняли команду “Image-Histogram” и считывали среднее значение яркости каждого из трех каналов Математическую обработку результатов осуществляли в редакторе Origin 6.0 В ходе обработки строили зависимость яркостей R, G и B каналов от концентрации определяемого компонента и находили аппроксимирующую функцию для каждой зависимости

## Сорбция 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина

В качестве дериватирующего агента для перевода анилина и 1-нафтиламина в окрашенные азопроизводные был выбран тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония (НФД). В отличие от других диазосоставляющих НФД устойчив в твердом виде и водных растворах, реакция азосочетания с его участием протекает быстро, а образующиеся азосоединения отличаются интенсивной окраской ( $\epsilon = \pi \times 10^3$ ). Оптимизированы условия получения 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина и их сорбции на ППУ.

**Анилин.** На основании анализа спектров поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина и изучения его химических свойств установлено, что продуктом азосочетания анилина с НФД является диазоаминосоединение (N-азосочетание), которое в зависимости от pH находится в растворе в виде двух таутомерных форм – азоидной (таутомер 1) и хиноидной (таутомер 2).

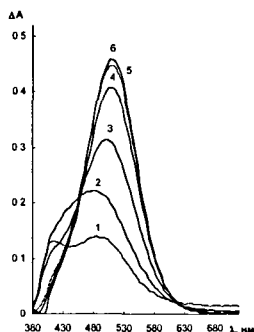


При увеличении pH раствора от 5 – 6 до 11,8 – 12 в спектрах поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина наблюдаются изменения, проявляющиеся в bathochromном смещении полосы и увеличении ее амплитуды. При одном и том же значении pH (11,8 – 12) в спектрах поглощения продукта в присутствии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , LiOH и гидроксида тетрабутилламмония (ТБА-ОН) наблюдаются две полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 420$  и 480 нм, которые указывают, что в системе находится смесь обеих таутомерных форм, тогда как в присутствии NaOH и KOH наблюдается одна полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 480$  нм (табл. 1).

**Таблица 1.** Некоторые характеристики 4-нитрофенилазопроизводного анилина ( $c_{\text{ан}} = 1 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{\text{ЦТМА}} = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $l = 1$  см)

Состав раствора	pH	В отсутствие ЦТМА		В присутствии ЦТМА	
		$\lambda_{\text{max}}$	$A_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$	$A_{\text{max}}$
Вода	5-6	390	0,11	390	0,10
2,3 М $\text{NH}_3$	11,8	410	0,09	505	0,19
0,2 М $\text{Na}_2\text{CO}_3$	11,8	420, 480	0,10, 0,10	505 – 510	0,33
0,01 М LiOH	12	420, 480	0,12, 0,15	510	0,38
0,01 М NaOH	12	480	0,15	510	0,37
0,01 М KOH	12	480	0,18	510	0,30
0,01 М ТБА-ОН	12	420, 480	0,17, 0,17	505	0,20

Можно предположить, что при увеличении pH раствора наблюдается сдвиг таутомерного равновесия в сторону хиноидного таумера, который, по-видимому, стабилизируют катионы, входящие в состав оснований. Обнаружено, что спектр поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина изменяется в присутствии бромидов цетилтриметиламмония – ЦТМА (рис 1, табл 1)



**Рис. 1.** Спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина в отсутствие (1) и в присутствии бромидов цетилтриметиламмония (2 – 6)  
 $c_{ан} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $c_{НФД} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c_{Na_2CO_3} = 0,2 \text{ M}$ ,  
 $c_{ЦТМА}$ , М  $2 \cdot 10^{-5}$  (2),  $4 \cdot 10^{-5}$  (3),  $1 \cdot 10^{-4}$  (4),  $2 \cdot 10^{-4}$  (5),  $4 \cdot 10^{-4}$  (6),  $l = 1 \text{ см}$

По мере увеличения концентрации ЦТМА оптическая плотность при  $\lambda_{520}$  увеличивается, что, вероятно, связано со смещением равновесия в сторону таумера 2 вследствие взаимодействия данной формы азосоединения с катионом ЦТМА и образованием ионного ассоциата между этой формой таумера азопроизводного анилина и катионом ПАВ. Помимо ЦТМА, модифицирующее действие на 4-нитрофенилазопроизводное анилина оказывают и другие катионные ПАВ алкилтриметиламмониевого и алкилпиридиниевого рядов. Напротив, при введении в систему соляной кислоты в спектрах поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина наблюдаются изменения, свидетельствующие о разрушении диазоаминосоединения и проявляющиеся в уменьшении поглощения при 400 нм.

Спектрофотометрически рассчитаны константы ассоциации 4-нитрофенилазопроизводного анилина с катионными поверхностно-активными веществами (табл 2)

**Таблица 2.** Константы ассоциации ( $K_{acc}$ ) 4-нитрофенилазопроизводного анилина с катионными ПАВ алкилтриметиламмониевого и алкилпиридиниевого рядов

КПАВ	$n_c$	$K_{acc}$ ( $n = 3, P = 0,95$ )
$[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+$		
ДТМА	12	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^3$
ТДТМА	14	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$
ЦТМА	16	$(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^4$
ОДТМА	18	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$
$[C_nH_{2n+1}NC_5H_5]^+$		
ЦП	16	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4$

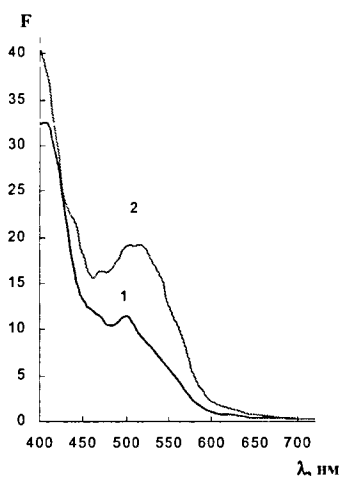
Из сравнения полученных результатов видно, что константа ассоциации возрастает при переходе от ДТМА к ТДТМА и далее к ЦТМА и уменьшается при дальнейшем переходе к ОДТМА. Более того, между значениями  $\lg K_{acc}$  и



числом атомов углерода в алкильном радикале для всех изученных катионных ПАВ алкилтриметиламмониевого ряда, за исключением ОДТМА, существует линейная зависимость ( $\lg K_{acc} = 0,9025 n_c - 0,1617$ ,  $R^2 = 0,9918$ ), что, вероятно, указывает на то, что наряду с электростатическими взаимодействиями в образование ассоциатов вклад вносят и гидрофобные. Более низкое значение константы устойчивости ассоциата 4-нитрофенилазопроизводного анилина с бромидом октадецилтриметиламмония по сравнению с ЦТМА, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, возникающими при дальнейшем удлинении углеродной цепи в углеводородном радикале ПАВ.

Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводного анилина на ППУ в зависимости от времени контакта фаз, концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония,  $Na_2CO_3$  и ЦТМА, а также полимерной основы сорбента. Максимальная сорбция 4-нитрофенилазопроизводного анилина на ППУ 5-30 наблюдается в интервале концентраций  $Na_2CO_3$  от 0,1 до 0,25 М, НФД от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  М и составляет  $84 \pm 5\%$  ( $n=3$ ), сорбционное равновесие устанавливается в течение 40 мин. В присутствии ЦТМА ( $2 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$  М) степень извлечения возрастает до  $95 \pm 4\%$  ( $n=3$ ). Сопоставление степеней извлечения и коэффициентов распределения на разных ППУ (табл. 3) показывает, что состав полимерной основы ППУ не оказывает влияния на сорбцию. В общем случае, ППУ на основе простых эфиров (140, 5-30, М-40), ППУ на основе сложных эфиров (2200 и 35-08) и ППУ ВП на основе смеси простых и сложных эфиров сорбируют 4-нитрофенилазопроизводное анилина примерно в одинаковой степени в отсутствие и в присутствии ЦТМА. Сорбция азопроизводного анилина описывается изотермой Ленгмюра, предельная сорбция на ППУ 5-30 составляет 92 мкмоль/г.

Проведен сравнительный анализ спектров поглощения 4-нитрофенилазопроизводного анилина и диффузного отражения его сорбата на ППУ. В спектре диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводного анилина в отсутствие ЦТМА (рис. 2) наблюдаются две полосы, гипсохромно смещенные по сравнению со спектром поглощения на 10 нм (410 и 500 нм). В спектре диффузного отражения сорбата в присутствии ЦТМА наблюдается одна полоса, bathохромно смещенная по сравнению с полосой в спектре поглощения на 20 нм.



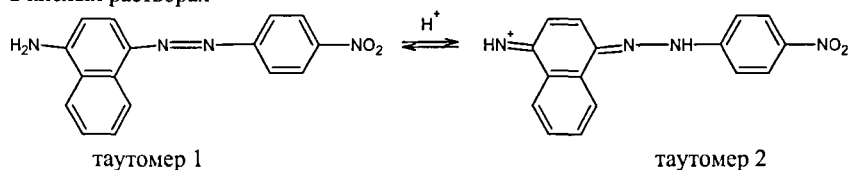
**Рис. 2.** Спектры диффузного отражения 4-нитрофенилазопроизводного анилина в отсутствие (1) и в присутствии (2) бромида цетилтриметиламмония  
 $c_{ан} = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{НФД} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{НФД} = 5 \cdot 10^{-4}$  М,  
 $c_{Na_2CO_3} = 0,2$  М,  $c_{ЦТМА} = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $V = 25$  мл,  $m_{ППУ} \sim 0,025$  г,  $t = 60$  мин

**Таблица 3.** Степени извлечения (R), коэффициенты распределения (lg D) 4-нитрофенилазопроизводного анилина на пенополиуретанах разных типов в отсутствие и в присутствии цетилтриметиламмоний бромиды ( $c_{ан} = 1 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{НФД} = 5,1 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{Na_2CO_3} = 0,2$  М,  $V = 25$  мл,  $m_{ППУ} \sim 0,025$  г)

ППУ	$C_{ЦТМА} = 0$		$C_{ЦТМА} = 2 \cdot 10^{-4}$ М	
	R%	lg D	R%	lg D
140	85	3,75	94	4,19
5-30	84	3,72	95	4,28
М-40	87	3,83	96	4,38
ВП	87	3,83	96	4,38
35-08	84	3,72	93	4,12
2200	87	3,83	95	4,28

**1-Нафтиламин.** В отличие от анилина 1-нафтиламин образует с НФД аминокзосоединение (С-азосочетание) Максимальный выход окрашенного в красно-лиловый цвет продукта азосочетания ( $\lambda_{max} = 520$  нм) достигается при рН 2 – 2,5 ( $C_{НФД} \sim 5 \cdot 10^{-3}$  М) и концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония  $1 \cdot 10^{-4}$  М, при увеличении рН образуется малорастворимое соединение Катионные ПАВ не оказывают модифицирующего действия на спектральные характеристики 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина

На основании анализа спектров поглощения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина и изучения его химических свойств установлено, что продуктом азосочетания 1-нафтиламина с НФД является аминокзосоединение, хинонгидазонная форма которого (таутомер 2) устойчива в кислых растворах



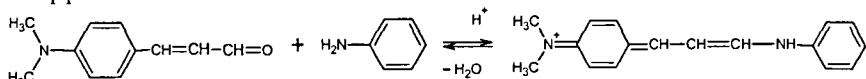
Максимальная сорбция 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина на ППУ 5-30 ( $95 \pm 5\%$ ,  $n=3$ ), наблюдается в интервале рН 2 – 2,5 и концентрации НФД  $1 \cdot 10^{-4}$  М, сорбционное равновесие устанавливается в течение 60 мин В спектрах диффузного отражения сорбатов наблюдается интенсивная полоса, батохромно смещенная относительно полосы в спектре поглощения на 10 нм ( $\lambda_{max} = 530$  нм)

Наличие линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка сорбатов азопроизводных анилина и 1-нафтиламина и их концентрацией в водном растворе указывает на принципиальную возможность применения СДО для определения этих ароматических аминов

### Сорбция анилина в виде продукта конденсации с *n*-диметиламинокоричным альдегидом

Среди известных фотометрических методик определения ароматических аминов, и в том числе и анилина, особое место занимает одна из

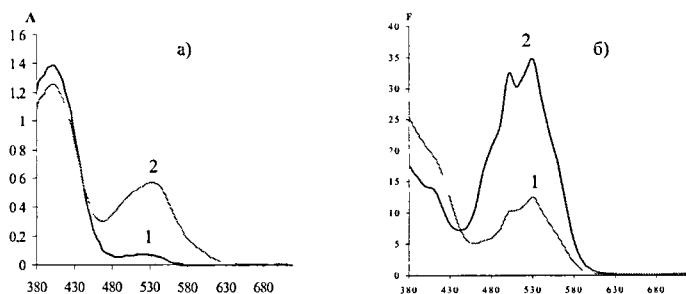
самых чувствительных методик, основанная на реакции конденсации этого соединения с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (ДМАКА), в результате которой образуется интенсивно окрашенное основание Шиффа. Из литературных данных известно, что додецилсульфат натрия оказывает модифицирующее действие на эту фотометрическую реакцию за счет образования ассоциата с хиноидной формой протонированного основания Шиффа.



Сорбция ароматических аминов в виде оснований Шиффа на ППУ ранее не изучалась.

Установлено, что продукт конденсации анилина с ДМАКА сорбируется на ППУ, сорбционное равновесие устанавливается за 5 мин. Степень извлечения зависит от pH раствора и концентрации ДМАКА. Сорбция максимальна в интервале pH от 4 до 7 и при концентрации ДМАКА от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  М. При более высоких концентрациях ДМАКА в системе протекает конкурирующая реакция конденсации ДМАКА с концевыми толуидиновыми группами ППУ. Сорбция увеличивается при введении в сорбционную систему ДДС, что связано с увеличением гидрофобности сорбата. В оптимальных условиях ( $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, pH = 4, t = 5 мин, V = 25 мл,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$  г) степень извлечения анилина составляет  $95 \pm 5\%$  (n = 3).

На рис. 3 приведены спектры поглощения и диффузного отражения продукта конденсации анилина с ДМАКА в отсутствие и в присутствии ДДС. Из сравнения спектров видно, что в присутствии АПАВ наблюдается увеличение, как оптической плотности растворов, так и значения функции Кубелки-Мунка сорбатов, при этом положение максимума спектра диффузного отражения по сравнению с максимумом спектра поглощения не изменяется и оказывается равным 530 нм. Функция Кубелки-Мунка сорбатов линейно связана с их концентрацией в водном растворе.



**Рис. 3.** Спектры поглощения (а) и диффузного отражения (б) продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом в отсутствие (1) и в присутствии (2) додецилсульфата натрия.  $c_{\text{ан}} = 5 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-5}$  М,  $c_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, pH = 4, t = 5 мин, V = 25 мл,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$  г

## Применение пенополиуретанов для концентрирования и определения анилина и 1-нафтиламина

Результаты исследования сорбции азопроизводных анилина и 1-нафтиламина и продукта конденсации анилина с ДМАКА на ППУ свидетельствуют о том, что эти полимеры можно использовать в аналитической химии ароматических аминов. Пенополиуретаны пригодны как для концентрирования производных ароматических аминов, так и для последующего определения этих соединений в матрице сорбента с применением спектроскопии диффузного отражения. Наиболее эффективным для решения практических задач оказался ППУ 5-30.

**Концентрирование** азопроизводных анилина и 1-нафтиламина и продукта конденсации анилина с ДМАКА на ППУ проводили в статическом режиме. С целью повышения эффективности концентрирования изучена зависимость степени извлечения и коэффициента концентрирования (K) от объема анализируемой пробы. Коэффициенты концентрирования рассчитывали по формуле  $K = m_1/m_2 \cdot R$ , где  $m_1$  и  $m_2$  – масса анализируемого раствора и сорбента, а R – степень извлечения. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, увеличение объема анализируемой пробы позволяет достичь высоких значений коэффициентов концентрирования ( $\times 10^3$ ) и увеличить концентрацию аминов в фазе сорбента.

**Определение анилина с применением спектроскопии диффузного отражения.** С применением СДО разработаны четыре варианта методики определения анилина. Два первых варианта основаны соответственно на сорбции 4-нитрофенилазопроизводного анилина из растворов, не содержащих ЦТМА, с последующей обработкой сорбатов раствором гидроксида тетрабутиламмония (ТБА-ОН) или без нее. В третьем варианте сорбцию 4-нитрофенилазопроизводного анилина ППУ проводили из растворов, содержащих ЦТМА. В основу четвертого варианта положена сорбция анилина в виде основания Шиффа. Характеристики разработанных методик приведены в табл. 5. Показано, что относительные пределы обнаружения анилина ( $c_{\text{min}}$ ) можно снизить от 0,02 до 0,01, 0,008 и 0,006 мкг/мл (вариант III) и от 0,1 до 0,05, 0,04 и 0,03 мкг/мл (вариант IV) за счет увеличения объема анализируемой пробы от 25 до 50, 100 или 250 мл соответственно.

Определению анилина (0,4 мкг/мл) в виде 4-нитрофенилазопроизводного (вариант III) не мешают, по крайней мере, 1000-кратные количества  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$  и гуминовых кислот, 500-кратные –  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , равные количества 1- и 2-нафтола. Определению мешает фенол.

Методика применена для анализа модельных растворов, приготовленных на основе вод разных типов (табл. 6).

Показано, что с использованием IV варианта методики можно определять анилин в присутствии, по крайней мере, 100-кратных количеств фенола, который не вступает в реакцию конденсации с ДМАКА. При анализе модельного раствора, содержащего 0,5 мкг/мл анилина и 50 мкг/мл фенола, найдено  $0,46 \pm 0,05$  мкг/мл анилина ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ ,  $s_r = 0,04$ ).

**Таблица 4.** Степени извлечения (R), коэффициенты концентрирования (K) и концентрация анилина и 1-нафтиламина в фазе сорбента (C') при сорбции соединений в виде 4-нитрофенилазопроизводных из разных объемов водных растворов на ППУ 5-30 ( $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$  г)

V, мл	Анилин (1,0 мкг/мл)			1-Нафтиламин (0,25 мкг/мл)		
	R, %	K $10^{-3}$	C', мг/г	R, %	K $10^3$	C', мг/г
25	95	1,2	0,95	94	1,0	0,24
50	94	2,3	1,2	84	1,7	0,42
100	88	4,3	3,5	69	2,3	0,69
250	71	8,7	7,1	41	5,4	1,0

**Таблица 5.** Характеристики определения анилина с применением спектроскопии диффузного отражения ( $V = 25$  мл,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$  г,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Вариант методики	Условия определения	Уравнение градуировочного графика	ДОС, мкг/мл	$C_{\text{мин}}$ , мкг/мл
I	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М, $C_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М, (таблетки ППУ обработали 0,5 мл 30% ТБАОН)	$\Delta F = 25,873c$	0,02 – 1,6	0,005
II	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М, $C_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М (без обработки ТБА-ОН)	$\Delta F = 2,0104c$	0,1 – 1,6	0,03
III	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,2$ М, $C_{\text{НФД}} = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ЦТМА}} = 4 \cdot 10^{-4}$ М,	$\Delta F = 10,955c$	0,06 – 1,0	0,02
IV	$C_{\text{ДМАКА}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М,	$\Delta F = 6,952 c$	0,30 – 1,1	0,1

**Таблица 6.** Результаты определения анилина в модельных растворах, приготовленных на основе вод разных типов ( $V_{\text{пробы}} = 25$  мл,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$  г,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Объект анализа	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$S_r$
Дистиллированная вода	1,0	0,98±0,04	0,02
Минеральная вода «Воп Aqua»	1,0	0,97±0,05	0,02
Водопроводная вода	1,0	0,95±0,04	0,02
Речная вода (р Волга)	1,0	1,00±0,06	0,02
Морская вода (Азовское море)	1,0	0,92±0,09	0,04

**Определение 1-нафтиламина.** Разработана методика определения 1-нафтиламина с применением СДО. Определение проводили в оптимальных условиях образования и сорбции его 4-нитрофенилазопроизводного рН 2 – 2,5 ( $C_{\text{HCl}} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ), концентрация НФД –  $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ,  $t = 60 \text{ мин}$ ,  $V = 25 \text{ мл}$ ,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025 \text{ г}$ . Метрологические характеристики разработанной методики приведены в табл. 7

**Таблица 7.** Характеристики определения 1-нафтиламина с применением спектроскопии диффузного отражения ( $V = 25 \text{ мл}$ ,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025 \text{ г}$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Объем анализируемой пробы, мл	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$C_{\text{мин}}$ , мкг/мл
25	$\Delta F = 17,4 \cdot c$	0,007 – 0,75	0,002
50	$\Delta F = 30,9 \cdot c$	0,004 – 0,4	0,001
100	$\Delta F = 47,5 \cdot c$	0,003 – 0,3	0,0009

Поскольку азопроизводное 1-нафтиламина образуется в кислой среде, методика позволяет определять 1-нафтиламин в присутствии других веществ, способных вступать в реакцию азосочетания с НФД. Определению 0,25 мкг/мл 1-нафтиламина не мешают, по крайней мере, 1000-кратные количества фенола, 20-кратные – резорцина, 2-нафтола, 10-кратные – анилина и 1-нафтола.

Методика применена для анализа модельных растворов, приготовленных на основе вод разных типов (табл. 8)

**Таблица 8.** Результаты определения 1-нафтиламина в модельных растворах, приготовленных на основе вод разных типов ( $V_{\text{пробы}} = 25 \text{ мл}$ ,  $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025 \text{ г}$ ,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Объект	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$S_r$
Дистиллированная вода	0,25	0,25±0,02	0,03
Водопроводная вода	0,25	0,22±0,04	0,07
Минеральная вода «Кармадон»	0,25	0,20±0,04	0,08
Речная вода (р. Волга)	0,25	0,26±0,03	0,05

**Определение суммарного содержания анилина и фенола.** На основании анализа условий образования 4-нитрофенилазопроизводных фенола и анилина, их сорбции на ППУ и спектральных характеристик сорбатов предложен способ оценки суммарного содержания этих соединений. Он основан на одновременном извлечении 4-нитрофенилазопроизводных анилина и фенола, из растворов, содержащих 0,4 М NaOH и  $2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  ЦТМА, и измерении диффузного отражения сорбатов при 530 нм. Способ позволяет осуществлять быстрый скрининг вод на наличие этих нормируемых компонентов.

**Раздельное определение анилина и фенола.** Предложена схема и разработана методика раздельного определения анилина и фенола. Схема

основана на последовательном двухстадийном извлечении азосоединений анилина и фенола. На первом этапе из раствора, содержащего фенол и анилин, но не содержащего ЦТМА, извлекают незаряженное 4-нитрофенилазопроизводное анилина с применением ППУ 2200 на основе сложных эфиров. При этом отрицательно заряженное 4-нитрофенилазопроизводное фенола извлекается не более, чем на 10%. Таблетки с сорбатами 4-нитрофенилазопроизводного анилина извлекают из раствора, обрабатывают раствором ТБА-ОН и измеряют диффузное отражение. К растворам, оставшимся после сорбции анилина, добавляют ЦТМА и сорбируют ионный ассоциат 4-нитрофенилазопроизводного фенола с катионом ЦТМА ППУ 5-30 на основе простых эфиров и измеряют диффузное отражение.

В табл. 9 приведены характеристики методики определения анилина и фенола при совместном присутствии. Правильность методики проверена методом «введено-найдено» при анализе модельных смесей анилин-фенол с различным соотношением компонентов (табл. 10).

**Таблица 9.** Характеристики определения анилина и фенола при совместном присутствии с применением спектроскопии диффузного отражения ( $V = 25$  мл,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Определяемый компонент	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	$c_{\min}$ , мкг/мл
Анилин	$\Delta F = 29,131c$	0,9772	0,02 – 1,60	0,005
Фенол	$\Delta F = 32,103c$	0,9878	0,01 – 0,80	0,004

**Таблица 10.** Результаты определения анилина и фенола в модельных растворах ( $V = 25$  мл,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Соотношение анилин/фенол	Определяемый компонент	Введено, мкг	Найдено, мкг	$s_r$
2/1	Анилин	2	$2,0 \pm 0,5$	0,10
	Фенол	1	$1,0 \pm 0,1$	0,06
5/1	Анилин	10	$9,4 \pm 1,0$	0,05
	Фенол	2	$2,2 \pm 0,4$	0,07

**Определение анилина и 1-нафтиламина с использованием офисного сканера и компьютерных программ обработки изображений.** Предложено использовать офисный сканер и компьютерные программы цифровой обработки изображений для численной оценки интенсивности окраски азопроизводных анилина и 1-нафтиламина, сорбированных на пенополиуретане. Способ основан на сканировании окрашенных пенополиуретановых образцов с помощью сканера, обработке цветных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop и построении градуировочных зависимостей в координатах светлота.

одного из выбранных каналов (R, G или B) – концентрация определяемого компонента (с использованием программы Origin) Выбраны оптимальные условия сканирования цветовой режим RGB 24 бит, разрешение 300 dpi, сканирование на белом фоне Изучены зависимости светлоты R, G и B каналов от концентрации аминов и выбраны каналы, характеризующиеся наибольшей крутизной начального участка Для окрашенных в оранжево-красный цвет образцов цветowych шкал для определения анилина в отсутствие ЦТМА и имеющих максимумы поглощения (отражения) в сине-зеленой области спектра, наименее ярким каналом оказался синий канал (B), а для окрашенных в красно-пурпурный цвет азопроизводных анилина в присутствии ЦТМА и 1-нафтиламина наименее яркий канал – зеленый (G)

Установлено, что с увеличением концентрации аминов в матрице ППУ, сопровождающегося увеличением интенсивности окраски таблетки, наблюдается уменьшение светлоты R, G, B каналов цветного изображения, вызванное уменьшением доли белого в цвете образца Найдено, что градуировочные зависимости описываются убывающей экспонентой 1-го порядка  $Y=Y_0+A \times \exp(-C/t)$ , где  $Y_0$ ,  $A$ ,  $t$  – параметры регрессионного уравнения, описывающие расположение и форму кривой,  $Y$  – светлота, изменяющаяся в интервале от 0 до 255,  $C$  – концентрация определяемого компонента, мкг/мл Эта зависимость была использована в качестве градуировочной (табл 11)

**Таблица 11.** Цветовые каналы, параметры градуировочной зависимости в координатах светлота канала – концентрация определяемого компонента (мкг/мл) и метрологические характеристики определения анилина и 1-нафтиламина с применением сканера и компьютерных программ обработки изображений

Амин	Цветовой канал	Параметры градуировочной зависимости вида $Y=Y_0+A \times \exp(-c/t)$			$R^2$	Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл	$C_{\text{min}}$ , мкг/мл
		$Y_0$	$A$	$t$			
Анилин (в отсутствие ЦТМА)	B	59	112	0,7	0,973	0,12 – 2	0,04
Анилин (в присутствии ЦТМА)	R	146	92	0,4	0,998	0,06 – 1	0,02
1-Нафтиламин	G	70	131	0,3	0,991	0,06 – 2	0,02

## ВЫВОДЫ

- 1 Показана возможность применения пенополиуретанов для концентрирования анилина и 1-нафтиламина в виде их 4-нитрофенилазопроизводных и продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом (основание Шиффа) и последующего



- определения этих соединений с применением спектроскопии диффузного отражения, сканера и компьютерных программ обработки изображений
- 2 Изучена сорбция 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина и продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом на пенополиуретанах Даны объяснения особенностей сорбции
  - 3 С применением спектроскопии диффузного отражения исследованы спектральные характеристики 4-нитрофенилазопроизводных анилина и 1-нафтиламина и продукта конденсации анилина с *n*-диметиламинокоричным альдегидом, сорбированных на пенополиуретанах, по сравнению со соответствующими спектральными характеристиками в водных растворах
  - 4 Обнаружено, что катионные ПАВ оказывают модифицирующее действие на спектральные и сорбционные свойства 4-нитрофенилазопроизводного анилина Показано, что этот эффект связан со стабилизацией одной из таутомерных форм азосоединения за счет образования ионного ассоциата Установлено, что константы ассоциации увеличиваются с ростом числа атомов углерода в алкильном радикале ПАВ
  - 5 Разработаны способы концентрирования анилина и 1-нафтиламина на пенополиуретанах в виде их окрашенных производных С применением спектроскопии диффузного отражения разработаны методики определения анилина и 1-нафтиламина в водах с пределами обнаружения на уровне 0,05 – 1 ПДК для питьевых вод Предложен способ оценки суммарного содержания анилина и фенола, позволяющий осуществлять быстрый скрининг вод на наличие этих нормируемых компонентов Предложена схема и разработана методика, позволяющая определять анилин и фенол при их совместном присутствии
  - 6 Предложено использовать офисный сканер и компьютерные программы обработки изображений для численной оценки интенсивности окраски таблеток ППУ с сорбированными 4-нитрофенилазопроизводными анилина и 1-нафтиламина Способ основан на сканировании окрашенных образцов, обработке цветных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop и построении градуировочных зависимостей в координатах светлота одного из выбранных каналов (R, G или B) – концентрация определяемого компонента с использованием математического редактора Origin

Автор выражает искреннюю благодарность академ Ю А Золотову за постоянное внимание к работе, к х н ЛН Хатунцевой и В В Аляри за сотрудничество в работе и помощь в обсуждении результатов

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

- 1 Кузьмина Е В, Хатунцева ЛН, Дмитриенко СГ Сорбция азопроизводных анилина и фенола пенополиуретанами / В сб Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и

- хроматографии Труды X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» М 2006 С 421 – 425
- 2 Кузьмина Е В , Хатунцева Л Н , Апяри В В , Дмитриенко С Г , Золотов Ю А Сорбционно-фотометрическое определение 1-нафтиламина с использованием пенополиуретана и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония // Вестн Моск ун-та Серия 2 Химия 2007 Т 48 № 2 С 101 – 105
  - 3 Кузьмина Е В , Хатунцева Л Н , Дмитриенко С Г Определение анилина и фенола в водах с использованием пенополиуретанов и спектроскопии диффузного отражения // Журн аналит химии 2008 Т 63 № 1 С 40 – 46
  - 4 Апяри В В , Андреева Е Ю , Кузьмина Е В , Дмитриенко С Г Концентрирование и определение 1-нафтиламина методом спектроскопии диффузного отражения с применением пенополиуретана Тезисы докладов II Международный симпозиум «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» Краснодар 25 09 – 30 09 2005 С 309 – 310
  - 5 Кузьмина Е В Сорбционно-фотометрическое определение анилина и 1-нафтиламина с применением пенополиуретанов Материалы Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006», Москва 12 04 – 15 04 2006 С 32
  - 6 Кузьмина Е В , Хатунцева Л Н , Дмитриенко С Г Сорбция азопроизводных анилина и фенола пенополиуретанами Тезисы докладов X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» Москва, 24 04 – 28 04 2006 С 143
  - 7 Апяри V V , Kuz'mina E V , Khatuntseva L N , Dmitrienko S G , Zolotov Yu A Deterination of aniline with 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate by diffuse reflectance spectroscopy on polyurethane foams Proceedings of International Congress on Analytical Sciences «ICAS-2006» Moscow 25 06 – 30 06 2006 P 55
  - 8 Кузьмина Е В , Хатунцева Л Н , Апяри В В , Дмитриенко С Г , Золотов Ю А Сорбционно-фотометрическое определение анилина и фенола при совместном присутствии с применением пенополиуретанов Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2006» Самара 26 09 – 30 09 2006 С 185
  - 9 Кузьмина Е В , Дмитриенко С Г Определение анилина по реакции конденсации с п-диметиламинокоричным альдегидом с применением пенополиуретанов и спектроскопии диффузного отражения Тезисы докладов II Всероссийской конференции «Аналитика России» Краснодар 07 10 – 12 10 2007 С 260