

УДК 541.183

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ДИАЗОТИРОВАНИЯ И АЗОСОЧЕТАНИЯ С УЧАСТИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТ-ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИХ СКАНЕР-ТЕХНОЛОГИЙ

С.Г. Дмитриенко, В.В. Апяри, О.А. Свиридова, С.А. Бадакова,
Ю. А. Золотов

(кафедра аналитической химии)

Пенополиуретан (ППУ) предложен в качестве твердого полимерного реагента для определения нитрит-ионов. В основу определения положена реакция диазотирования концевых толуидиновых групп ППУ нитрит-ионами в кислой среде с последующим сочетанием полимерного катиона с различными азосоставляющими (1-нафтиламином, 2,3-диаминонафталином, риванолом, 8-оксихинолином, 1- и 2-нафтолами). Показано, что образующиеся интенсивно окрашенные полимерные азосоединения могут быть использованы в качестве удобных аналитических форм для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения ($c_{\text{мин}} = n \cdot \text{нг/мл}$). Изучена возможность применения офисного сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений для числовой оценки интенсивности окраски полимерных азосоединений. Показано, что с помощью сканера можно определять нитрит-ионы с такой же чувствительностью, как и с помощью спектроскопии диффузного отражения.

Среди неорганических веществ, содержание которых в объектах окружающей среды требует постоянного контроля, важное место занимают нитрит-ионы. Высокая токсичность нитрит-ионов обусловлена его взаимодействием с гемоглобином, а также превращением под действием ферментов в канцерогенные нитрозамины. Нитрит-ионы относят к числу нормируемых компонентов, ПДК в водах питьевого и культурно-бытового назначения составляет 3 мг/л, в водах рыбохозяйственного назначения – 0,08 мг/л [1].

Согласно данным одного из последних обзоров [2] среди многообразия существующих методов определения нитрит-ионов основными по-прежнему остаются спектрофотометрические. Большинство спектрофотометрических методов определения нитрит-ионов основано на использовании различных модификаций реакции Грисса, суть которой заключается в диазотировании ароматических аминов нитрит-ионами в кислой среде и последующем азосочетании катиона диазония с ароматическими аминами или фенолами с образованием интенсивно окрашенных азосоединений [3–7]. Эти реакции положены в основу многих ГОСТ и стандартов ISO для

фотометрического определения нитритов. Однако определять нитрит-ионы спектрофотометрически с помощью реакций указанного типа не всегда просто – в водной среде часто образуются агрегативно неустойчивые коллоидные частицы, а для анализа окрашенных и мутных растворов требуется трудоемкая пробоподготовка.

В настоящей работе предложен новый подход к определению нитрит-ионов, основанный на реакциях диазотирования и азосочетания, протекающих с участием концевых толуидиновых групп пенополиуретана (ППУ). Ранее нами было показано, что аминогруппа, входящая в состав концевых групп, способна диазотироваться, вступать в реакцию азосочетания и некоторые другие реакции, характерные для мономерных ароматических аминов [8–12]. Образующиеся в результате таких гетерогенных химических реакций окрашенные продукты оказались удобными аналитическими формами для спектроскопии диффузного отражения и тест-методов анализа. По существу, в этих реакциях ППУ выступают в качестве твердых полимерных органических реагентов, а концевые группы полимеров выполняют роль функционально-аналитических групп. Цель

настоящей работы состояла в изучении возможности применения пенополиуретана в качестве полимерного хромогенного реагента для определения нитрит-ионов и разработки методик их определения в виде окрашенных полимерных азосоединений с помощью спектроскопии диффузного отражения или офисного сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. В качестве полимерного хромогенного реагента для определения нитрит-ионов применяли ППУ марки 5–30 производства ГПО «Радикал» (г. Киев). Полимер использовали в виде таблеток (высота 5 мм, диаметр 16 мм, масса ~0,025 г), которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера. Для очистки от примесей таблетки ППУ встряхивали с ацетоном, после чего высушивали до воздушно-сухого состояния. Таблетки хранили в защищенном от света месте.

В работе использовали государственный стандартный образец состава нитрит-ионов, содержащий 1 мг/мл (ЭАА «Экоаналитика», Москва), 2,3-диаминонафталин («х.ч.»), 1-нафтиламин («ч.д.а.»), 8-оксихинолин («х.ч.»), 1-нафтол («х.ч.»), 2-нафтол («х.ч.») и риванол («х.ч.»). Исходные водные растворы азосоставляющих готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде.

Спектры диффузного отражения в видимой области и диффузное отражение регистрировали на колориметре «Спектротон» (ОКБА НПО «Химавтоматика», г. Чирчик).

Сканирование цветowych шкал осуществляли с использованием сканера «SkanMaker» фирмы «Microtek». 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. Эту процедуру повторяли для каждой таблетки цветовой шкалы. 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.

Методика эксперимента. Диазотирование пенополиуретана нитрит-ионами осуществляли по следующей методике: к 25 мл водного раствора, содержащего от 0 до 100 мкг нитрит-ионов в 1 М растворе HCl, добавляли по одной таблетке ППУ, прожимали их стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 30 мин. Таблетки продиазотированного ППУ вынимали из раствора, высушивали фильтровальной бумагой и использовали в реакции азосочетания. В сосуды с притертыми пробками вводили по 100 мкг соответствующих азосоставляющих, добавляли раствор Na₂CO₃ до конечной концентрации 0,2 М и воду до объема 5 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке диазотированного ППУ, удаляли пузырьки воздуха, как описано выше, и встряхивали 60 мин.

Контроль за протеканием реакции азосочетания осуществляли при помощи спектроскопии диффузного отражения. О выходе окрашенных продуктов – полимерных азосоединений судили, измеряя функцию Кубелки–Мунка (KM) F при λ_{\max} :

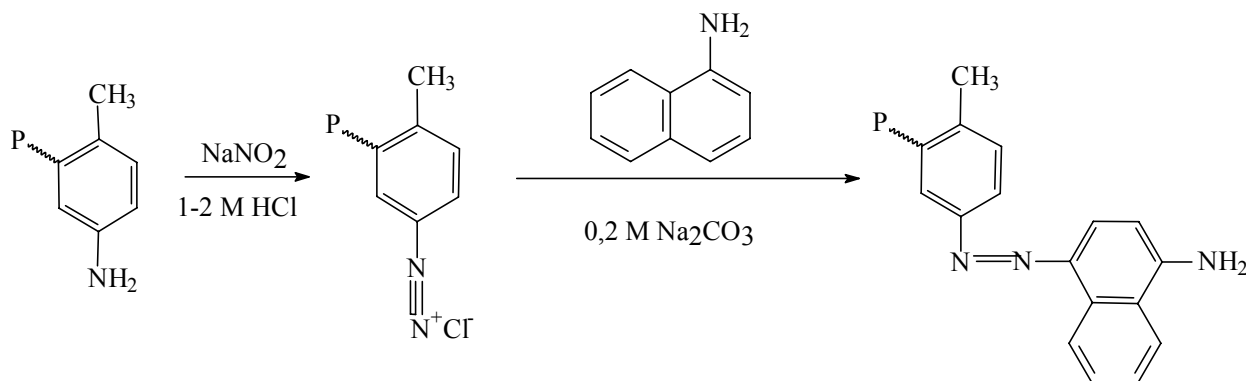
$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{2,3 \cdot c \cdot \epsilon}{S},$$

где R – диффузное отражение; ϵ – молярный коэффициент поглощения сорбата, М⁻¹ см⁻¹; c – концентрация сорбата, М; S – коэффициент рассеивания, см⁻¹. В отдельных случаях рассчитывали значения $\Delta F = F_2 - F_1$, где F₁ и F₂ – значения функции Кубелки–Мунка диазотированного ППУ и полимерного азосоединения, соответственно измеренные при λ_{\max} .

Результаты и обсуждение

Выбор условий диазотирования и азосочетания. В основе предлагаемого метода лежит реакция диазотирования концевых толуидиновых групп ППУ нитрит-ионами в кислой среде с последующим сочетанием полимерного катиона диазония с различными азосоставляющими – соединениями, содержащими подвижный атом водорода при атоме углерода. Реакция с 1-нафтиламином в качестве азосоставляющей представлена на схеме.

Как было показано нами ранее [10], максимальный выход диазотированного ППУ достигается через 30 мин контакта фаз в 1–2 М растворе соляной кислоты. Реакция протекает при комнатной температуре. Диазотированный пенополиуретан, подобно мономерным солям диазония, отличается высокой химической активностью и вступает в реакции азо-



сочетания. Особенность реакции азосочетания, протекающей с участием диазотированного пенополиуретана, заключается в том, что один из компонентов реакции (диазокомпонент) и продукт реакции (полимерное соединение) присутствуют в реакционной смеси в твердом виде.

С целью выявления азосоставляющих, вступающих в реакцию азосочетания с диазотированным пенополиуретаном, выбора среди них наиболее эффективных с точки зрения химико-аналитических характеристик образующихся продуктов, а также разработки методик определения нитрит-ионов изучено взаимодействие диазотированного ППУ с ароматическими аминами (1-нафтиламином, 2,3-диаминонафталином и риванолом), 1- и 2-нафтолами и 8-оксихинолином. При выборе азосоставляющих учитывали наличие в их молекуле свободного *орто*- или *пара*-положения по отношению к амино- или гидроксигруппе. О выходе полимерных азосоединений судили при помощи спектроскопии диффузного отражения. По сравнению с исходным образцом диазотированного ППУ, максимум полосы которого находится при 380 нм, в спектрах диффузного отражения полимерных азосоединений наблюдаются изменения, проявляющиеся в появлении новых, более интенсивных полос. В качестве примера на рис. 1 приведены спектры диффузного отражения ППУ, диазотированного ППУ и продукта реакции азосочетания, диазотированного ППУ с 1-нафтиламином. Значения $\lambda_{\text{макс}}$ продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с различными азосоставляющими приведены в табл. 1.

Изучено влияние времени контакта фаз, объема раствора, pH и концентрации нитрит-ионов на выход продуктов реакции. Показано, что время установления равновесия в гетерогенной реакции азо-

сочетания практически не зависит от природы азосоставляющей, но зависит от объема реакционной смеси. Для всех изученных соединений максимальный выход полимерных азосоединений достигается через 30–40 мин контакта фаз в 5 мл реакционной смеси и только через 60–70 мин – в 25 мл.

Немаловажным фактором, влияющим на выход окрашенного продукта реакции азосочетания, является pH раствора, в котором она проводится. Для всех изученных соединений зависимости функции Кубелки–Мунка от pH имеют вид кривых с насыщением (рис. 2). Так, например, максимальный выход продукта реакции азосочетания достигается в интервале pH 5–12 (8-оксихинолин и 2,3-диаминонафталин), 8–12 (1-нафтиламин) и 10–12 (1- и 2-нафтолы).

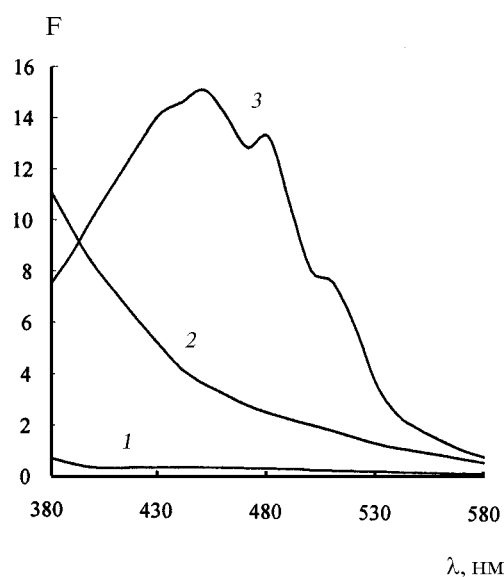


Рис. 1. Спектры диффузного отражения пенополиуретана (1), диазотированного пенополиуретана (2) и продукта взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 1-нафтиламином (3)

Таблица 1

Характеристики методик определения нитрит-ионов с применением различных азосоставляющих и спектроскопии диффузного отражения

Азосоставляющая	λ_{\max} , нм	Уравнение градуировочного графика	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C_{\min} , мкг/мл	s_r
1-Нафтиламин	450	$y = 15,894x$ $R^2 = 0,9876$	0,006–1,2	0,002	0,03
2,3-Диаминонафталин	440	$y = 12,2650x$ $R^2 = 0,9952$	0,01–2	0,003	0,04
8-Оксихинолин	400	$y = 10,5110x$ $R^2 = 0,9991$	0,02–4	0,006	0,04
1-Нафтол	410	$y = 6,9618x$ $R^2 = 0,9871$	0,02–3	0,007	0,02
2-Нафтол	410	$y = 8,6121x$ $R^2 = 0,9961$	0,02–3	0,005	0,03
Риванол	430	$y = 6,7344x$ $R^2 = 0,9973$	0,03–3	0,01	0,06
–	380	$y = 2,3806x$ $R^2 = 0,9973$	0,1–4	0,02	0,02

С увеличением концентрации нитрит-ионов, используемых на стадии диазотирования ППУ, зависимости функции Кубелки–Мунка полимерных азосоединений монотонно возрастают, а по достижении определенного значения загибаются и выходят на плато (рис. 3). Функция Кубелки–Мунка продуктов азосочетания диазотированного пенополиуретана с различными азосоставляющими линейно связана с концентрацией нитрит-ионов в водном растворе, что указывает на принципиальную возможность применения реакций этого типа и спектроскопии диффузного отражения для определения нитрит-ионов.

Определение нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения. Для построения градуировочного графика в сосуды для встряхивания с притертыми пробками вводили от 0 до 100 мкг нитрит-ионов, добавляли 5 мл 5 М раствора HCl и воду до общего объема 25 мл. В каждый сосуд помещали по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков

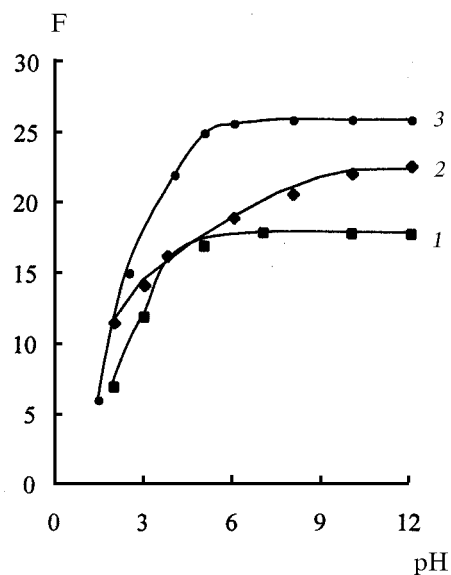


Рис. 2. Функция Кубелки–Мунка продуктов взаимодействия диазотированного пенополиуретана с 1-нафтолом (1), 2,3-диаминонафталином (2) и 8-оксихинолином (3) в зависимости от pH

Т а б л и ц а 2

Проверка правильности методики определения нитрит-ионов методом “введено-найдено” ($n = 3; p = 0,95$)

Азосоставляющая	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	s_r
8-Оксихинолин	1,0	1,2±0,1	0,04
	2,0	2,2±0,5	0,09
1-Нафтиламин	0,5	0,6±0,1	0,08
	1,0	1,1±0,2	0,09

воздуха и встряхивали в течение 30 мин. Таблетки диазотированного ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и немедленно проводили реакцию азосочетания. Для этого к 5 мл водного раствора, помещенного в сосуд для встряхивания и содержащего 250 мкг 8-оксихинолина или по 100 мкг других азосоставляющих, добавляли таблетку продиазотированного ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков возду-

ха и встряхивали 60 мин. Таблетки ППУ вынимали, высушивали фильтровальной бумагой и измеряли их диффузное отражение при максимуме поглощения. Градуировочные графики строили в координатах $\Delta F - c$, где $\Delta F = F_i - F_{\text{конт}}$, а c – концентрация нитрит-иона в растворе, мкг/мл.

Метрологические характеристики методик определения нитрит-ионов с применением различных азосоставляющих и спектроскопии диффузного отражения представлены в табл. 1. Значения пределов обнаружения нитрит-ионов уменьшаются (чувствительность увеличивается) в ряду: риванол > 1-нафтол > 2-нафтол > 8-оксихинолин > 2,3-диаминонафталин > 1-нафтиламин. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что чувствительность определения нитрит-ионов с применением реакции диазотирования и последующего азосочетания выше, чем при использовании только реакции диазотирования.

Проверку правильности определения нитрит-ионов проводили методом “введено-найдено” на примере 8-оксихинолина и 1-нафтиламина. Полученные результаты приведены в табл. 2. Методика применена для определения нитрит-ионов в двух образцах вод. Результаты определения приведены в табл. 3.

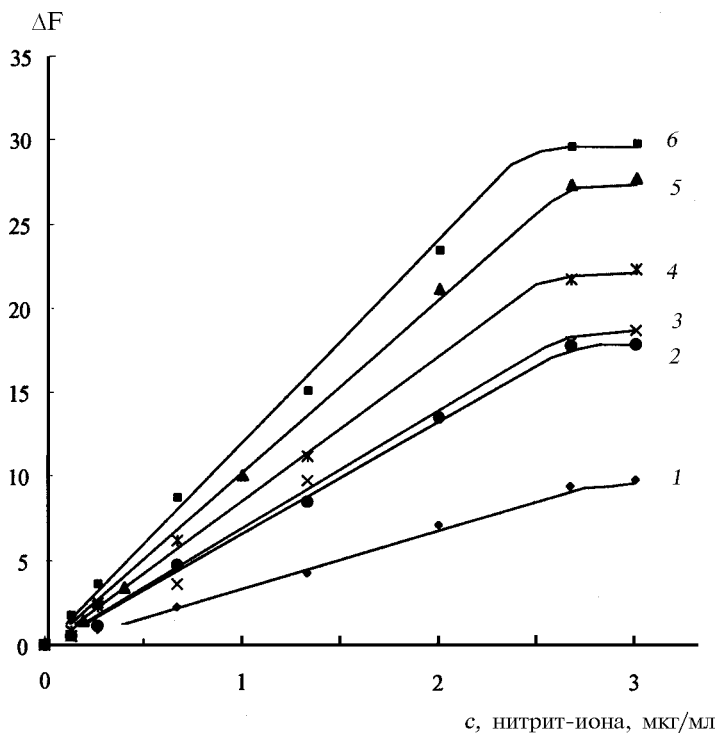


Рис. 3. Функция Кубелки–Мунка диазотированного пенополиуретана (1) и продуктов его взаимодействия с риванолом (2), 1-нафтолом (3), 2-нафтолом (4), 8-оксихинолином (5) и 2,3-диаминонафталином (6) в зависимости от концентрации нитрит-ионов

Т а б л и ц а 3

Результаты определения нитрит-ионов в образцах воды
($n = 5$; $p = 0,95$)

Объект анализа	Найдено NO_2^- , мкг/мл	s_r
Вода из Путяевского пруда	$0,02 \pm 0,01$	0,26
Вода из р. Яузы	$0,05 \pm 0,01$	0,15

Определение нитрит-ионов с использованием сканера и компьютерных программ обработки изображений. Ранее [11] нами был предложен новый способ определения различных веществ, сорбированных на ППУ. Способ основан на сканировании окрашенных пенополиуретановых образцов с помощью настольного офисного 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 математического редактора *Origin*.

В настоящей работе изучена возможность применения сканера и компьютерных программ обработ-

ки изображений для определения нитрит-ионов. Возможности использования сканера в качестве аналитического прибора при работе с окрашенными полимерными азосоединениями проиллюстрированы на примере реакции азосочетания диазотированного ППУ с 8-оксихинолином, 1-нафтиламином, 1- и 2- нафтолами.

Полученные с помощью сканера файлы изображения окрашенных пенополиуретановых образцов, полученных по методике, описанной выше, были проанализированы по светлоте в координатах R, G и B с помощью программы *Adobe Photoshop 7.0*. Установлено, что с увеличением концентрации нитрит-ионов, сопровождающимся ростом интенсивности окраски полимерных азосоединений, наблюдается уменьшение светлоты цветного изображения R, G, B каналов, вызванное уменьшением доли белого в цвете образца. В качестве примера на рис. 4 приведены зависимости светлоты R-, G-, B-каналов продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтиламином от концентрации нитрит-ионов, из сравнения которых видно, что они имеют явно экспоненциальный характер. Обработка полученных результатов в математическом редакторе подтвердила, что зависимости светлота канала – концентрация нитрит-ионов адекватно описывается убывающей экспонентой первого порядка:

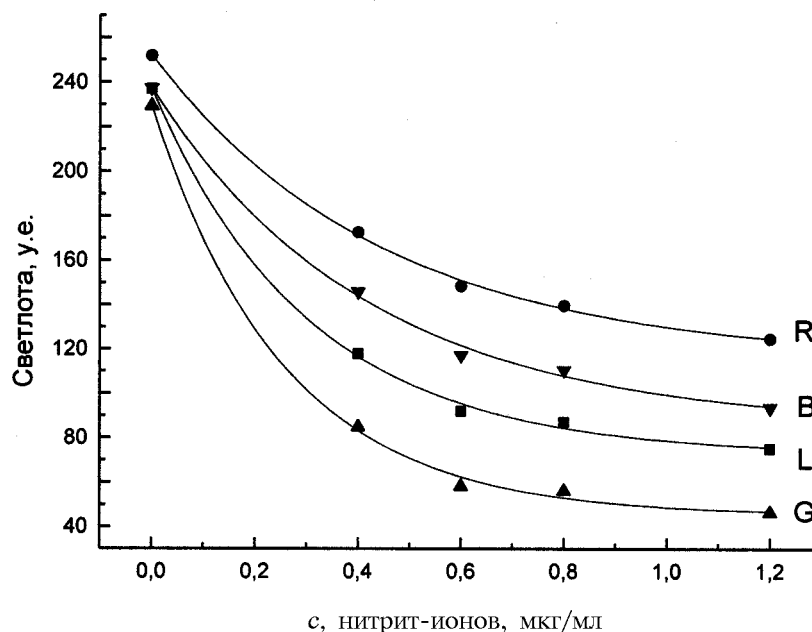


Рис. 4. Зависимость светлоты R-, G-, B-цветовых каналов продуктов взаимодействия диазотированного ППУ с 1-нафтиламином от концентрации нитрит-ионов

Т а б л и ц а 4

Характеристики методик определения нитрит-ионов с применением различных азосоставляющих и офисного сканера

Компоненты цвета	Параметры уравнения кривой вида $Y = Y_0 + A \times \exp(-C/t)$			R^2	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C_{\min} , мкг/мл
	Y_0	A	t			
8-Оксихинолин						
G	6	176	1,75	0,9992	0,030–3,500	0,010
B	0	103	0,19	0,9817	0,003–0,400	0,001
L	59	126	1,38	0,9934	0,025–3,000	0,008
1-Нафтол						
G	93	113	1,05	0,9956	0,019–2,000	0,006
B	86	102	0,53	0,9900	0,009–1,000	0,003
L	125	87	1,14	0,9949	0,021–2,300	0,007
2-Нафтол						
G	86	121	1,13	0,9962	0,021–2,300	0,007
B	77	116	0,52	0,9966	0,009–1,000	0,003
L	122	89	1,09	0,9954	0,021–2,200	0,007
1-Нафтиламин						
G	102	150	0,62	0,9999	0,02–1,200	0,007
B	54	202	0,20	0,9855	0,02–0,40	0,006
L	128	121	0,63	0,9994	0,02–1,30	0,007

$$Y = Y_0 + A \times \exp(-C/t),$$

где Y_0 , A , t – параметры регрессионного уравнения, описывающие расположение и форму кривой, Y – светлота, изменяющаяся в интервале от 0 до 255, C – концентрация нитрит-ионов, мкг/мл.

Экспоненциальные зависимости в координатах светлота канала – концентрация нитрит-ионов переводили в линейные:

$$\ln[A/(y - y_0)] = (1/t) \cdot c.$$

Пределы обнаружения рассчитывали по формуле $C_{\min} = 3s_{\text{контр}}/\text{tg } \alpha$, где $\text{tg } \alpha = 1/t$, $s_{\text{контр}}$ – стандартное отклонение величины $\ln(A/Y - Y_0)$ для контрольного опыта. Сравнение метрологических характеристик методик определения нитрит-ионов (табл. 4) указывает на то, что с помощью сканера и компьютерных программ цифровой обработки изображений можно определять нитрит-ионы с такой же чувствительностью, как и с помощью спектроскопии диффузного отражения с использованием лабораторного колориметра спектрофон (табл. 3).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий. Пенополиуретан в качестве твердого полимерного реагента-диазосоставляющей в реакциях азосочетания обладает рядом преимуществ по сравнению с мономерными аналогами. Прежде всего облегчается завершающая стадия анализа, так как окрашенный продукт легко отделяется от дру-

гих частиц, присутствующих в реакционной смеси и может быть без каких-либо дополнительных операций использован в качестве удобной аналитической формы. С использованием ППУ можно проводить определения в мутных и окрашенных растворах. Таблетка ППУ, выступающая в качестве реагента при определении нитрит-ионов, нерастворима и нелетуча, что делает этот новый класс аналитических реагентов более привлекательным с точки зрения загрязнения окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №01-03-33102)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология и безопасность / Под ред. Н. Г. Рыбальского. М., 1993. Т. 2. Ч. II.
2. Moorcroft M. J., Davis J., Compton R. G. // *Talanta*. 2001. **54**. P. 785.
3. Abbas M. N., Mostafa G. A. // *Anal. chim. acta*. 2000. **410**. P. 185.
4. Ширинова А. Г., Иванов В. М. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 1996. **37**. С. 267.
5. Wang G. F., Satake M., Horita K. // *Talanta*. 1998. **46**. P. 671.
6. Horita K., Wong G., Satake M. // *Anal. chim. acta*. 1997. **350**. P. 295.
7. Miro M., Frenzel W., Cerda V., Estela J. M. // *Anal. chim. acta*. 2001. **437**. P. 55.
8. Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Zhukova V. A., Zolotov Yu. A. // *Anal. Chim. Acta*. 2000. **405**. P. 231.
9. Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Myshak E. N., Shelmenkova O. V., Zolotov Yu. A. // *Mendeleeev Comm*. 2000. P. 244.
10. Дмитриенко С. Г., Свиридова О. А., Белоусова С. Б., Пяткова Л. Н., Золотов Ю. А. // *Зав. лаборатория*. 2000. **66**. С. 10.
11. Свиридова О. А., Дмитриенко С. Г., Сенявин В. М., Бадакова С. А. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2002. **43**. С. 150.
12. Dmitrienko S. G., Sviridova O. A., Pyatkova L. N., Senyavin V. M. // *Anal. Bioanal. Chem*. 2002. **374**. P. 361.

Поступила в редакцию 15.12.03

ON THE NEW APPROACH TO THE THEORY OF PREFERENTIAL WETTING OF HETEROGENEOUS SOLID SURFACES

Dmitrienko S.G., Apyari V.V., Sviridova O.A., Badakova S.A., Zolotov Yu.A.

(Division of Analytical Chemistry)

It was proposed to use polyurethane foam (PUF) as solid polymer reagent for determination of nitrite. The determination is based on the diazotization of terminal toluidine groups of PUF with nitrite in acid solution, followed by azo coupling reactions of polymer cation with compounds such as 1-naphthylamine, 2,3-diaminonaphthalene, rivanole, 8-oxyguinoline, 1- and 2-naphthols. It was shown, that intensely colored polymer azo compounds, appearing in the process of diazotization and azo coupling may be useful as analytical forms for recognition of nitrite by means of diffuse reflectance spectroscopy ($C_{\min} = n\text{-ng/ml}$). The possibility of using a desktop scanner and digital image-processing software for the numerical evaluation of the color intensity of polymer azo compounds is studied. It has been found that nitrite can be determined using of a scanner with the same sensitivity as with the use of diffuse reflectance spectroscopy.