

УДК 543.422:543.38

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1-НАФТИЛАМИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА И ТЕТРАФТОРБОРАТА 4-НИТРОФЕНИЛДИАЗОНИЯ

Е.В. Кузьмина, Л.Н. Хатунцева, В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко

(кафедра аналитической химии; e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru)

Изучена сорбция 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина на пенополиуретане в зависимости от времени контакта фаз, кислотности водной фазы, концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония и 1-нафтиламина. Разработана высокоэффективная методика сорбционно-фотометрического определения 1-нафтиламина.

1-Нафтиламин (НА) имеет важное значение в синтезе азокрасителей в качестве диазо- и азосоставляющей, служит исходным веществом в производстве аминафталинсульфокислот, 1-нафтола, некоторых гербицидов и пигментов [1]. Нарушения технологических процессов в текстильной промышленности или в химических производствах, недостаточная очистка сточных вод предприятий приводят к загрязнению этим веществом объектов окружающей среды. Другой источник его поступления – метаболизм пестицидов, используемых в сельском хозяйстве, например нафталама, в результате чего 1-нафтиламин накапливается в почвах, откуда попадает либо в воду природных водоемов, либо в воздушную среду вследствие ветровой эрозии почвы. Кроме того, 1-нафтиламин содержится в выбросах автотранспорта и металлургических производств. Существующие нормы ориентировочных безопасных уровней воздействия (ОБУВ) 1-нафтиламина составляют $0,003 \text{ мг/м}^3$ в атмосфере воздуха населенных мест и $0,002 \text{ мг/л}$ в питьевой воде [2].

Наиболее распространенными методами определения 1-нафтиламина в водах являются спектрофотометрические [3] и хроматографические [4-6]. Определение следов 1-нафтиламина в объектах окружающей среды возможно только после его предварительного концентрирования. Для увеличения селективности и эффективности концентрирования ароматические соединения часто переводят в более гидрофобные производные, в частности азосоединения [7]. Ранее этот подход с использованием пенополиуретанов использовали для сорбционно-фотометрического определения фенолов [8] и 1-нафтола [9] в виде азопроизводных.

Настоящая работа посвящена изучению сорбции 1-нафтиламина в виде 4-нитрофенилазопроизводного с использованием пенополиуретана (ППУ), а также раз-

работке сорбционно-фотометрической методики его определения.

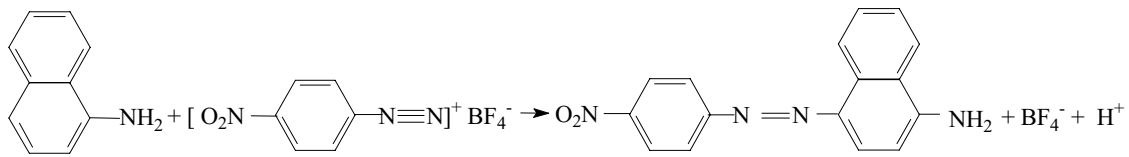
Экспериментальная часть

Растворы и реагенты. Использовали 1-нафтиламин (“ч.д.а.”). Для получения исходного раствора (1 мг/мл) точную навеску 1-нафтиламина растворяли в 0,1 М HCl; растворы меньшей концентрации (10 мкг/мл) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой непосредственно перед измерением. Тетрафторборат 4-нитрофенилдиазония (НФД) синтезировали и очищали по методике [8]. Водный раствор НФД ($2,5 \times 10^{-3}$ М) готовили по точной навеске перед началом работы. В работе использовали ацетон (“х.ч.”) и соляную кислоту (“ос.ч.”)

В качестве сорбента применяли пенополиуретан на основе смеси оксида этилена и пропилена торговой марки 5–30 (ГПО “Радикал” Украина). Таблетки ППУ (диаметр 16 мм, масса $0,025 \pm 0,005$ г) выбивали металлическим пробойником из промышленного листового полимера толщиной 5 мм. Для очистки от примесей их дважды промывали ацетоном при встряхивании в течение 10 мин на электромеханическом вибросмесителе, после чего высушивали до воздушно-сухого состояния. Таблетки хранили в защищенном от света месте.

Методика эксперимента. Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. Для этого в сосуд с притертой пробкой помещали исследуемый раствор (25 мл), затем таблетку ППУ прожимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали сосуд на электромеханическом вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. Таблетку вынимали из сосуда, отжимали между листами фильтровальной бумаги и измеряли коэффициент диффузного отражения. Содержание 1-нафтиламина в водной

С х е м а



фазе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом.

Спектры диффузного отражения и диффузное отражение измеряли на колориметре “Спектрон” (Россия) во фторопластовых кюветах, спектры поглощения и оптические плотности растворов – на спектрофотометре “СФ 103” (НПКФ “Аквион”, Россия) и фотоэлектроколориметре “КФК-2” (Россия), рН растворов – на иономере “Эксперт-001” (Россия).

Результаты и их обсуждение

Спектральные характеристики 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина. 4-Нитрофенилазопроизводное 1-нафтиламина, окрашенное в красно-лиловый цвет, получали по реакции азосочетания нафтиламина с тетрафторборатом 4-нитрофенил-

диазония (схема). Предварительное изучение условий образования азопроизводного 1-нафтиламина показало, что на выход продукта реакции влияют рН реакции азосочетания и концентрация тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония. 1-Нафтиламин вступает в реакцию азосочетания в кислой среде, при увеличении рН образуется малорастворимое соединение.

На рис. 1, а приведены спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина. Видно, что при увеличении концентрации 1-нафтиламина до 1,0 мкг/мл оптическая плотность возрастает, что свидетельствует об увеличении количества образующегося азопроизводного. При этом положение максимума поглощения в спектре сохраняется неизменным – 520 нм. На рис. 1, б приведены спектры диффузного отражения азопроизводного, сорбированного на ППУ.

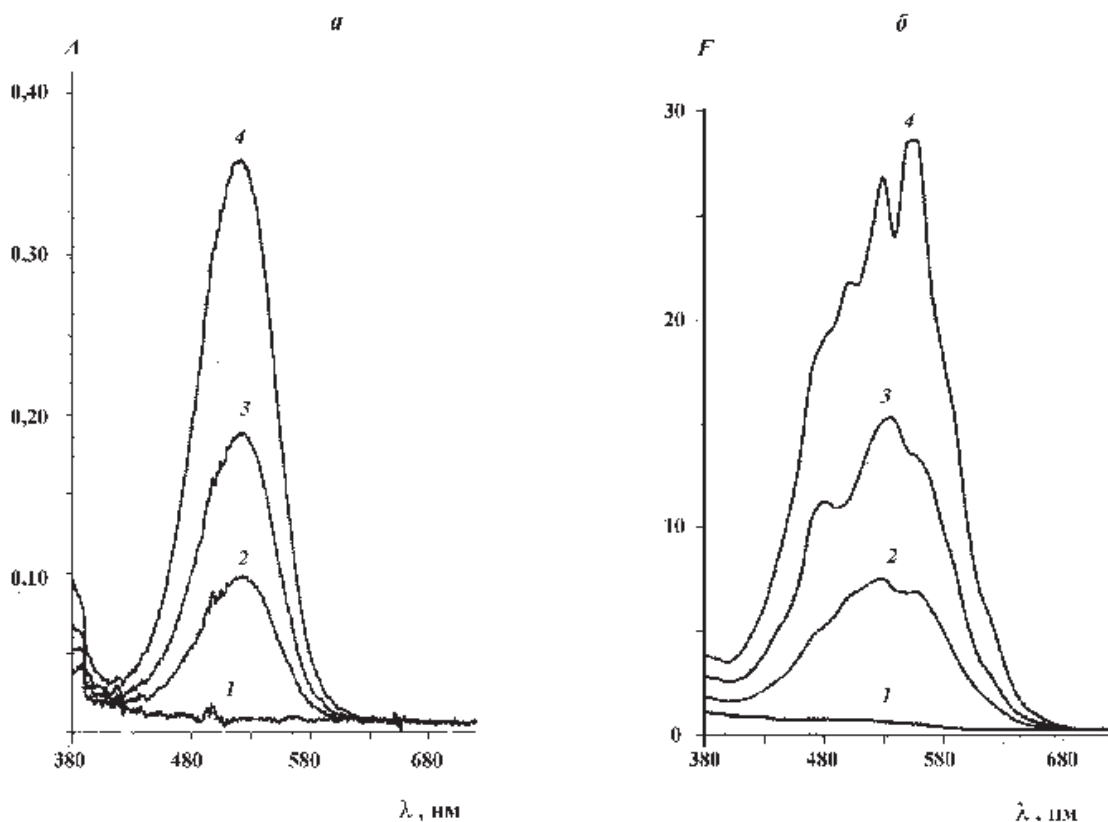


Рис. 1. Спектры поглощения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина (а) и диффузного отражения этого соединения, сорбированного на пенополиуретане 5–30 (б) ($c_{\text{НСГ}} = 5 \times 10^{-3}$ М; $c_{\text{НФД}} = 1 \times 10^{-4}$ М) $l = 2$ см (а); $l = 60$ мин (б); $c_{\text{НА}}$ (мкг/мл): 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0

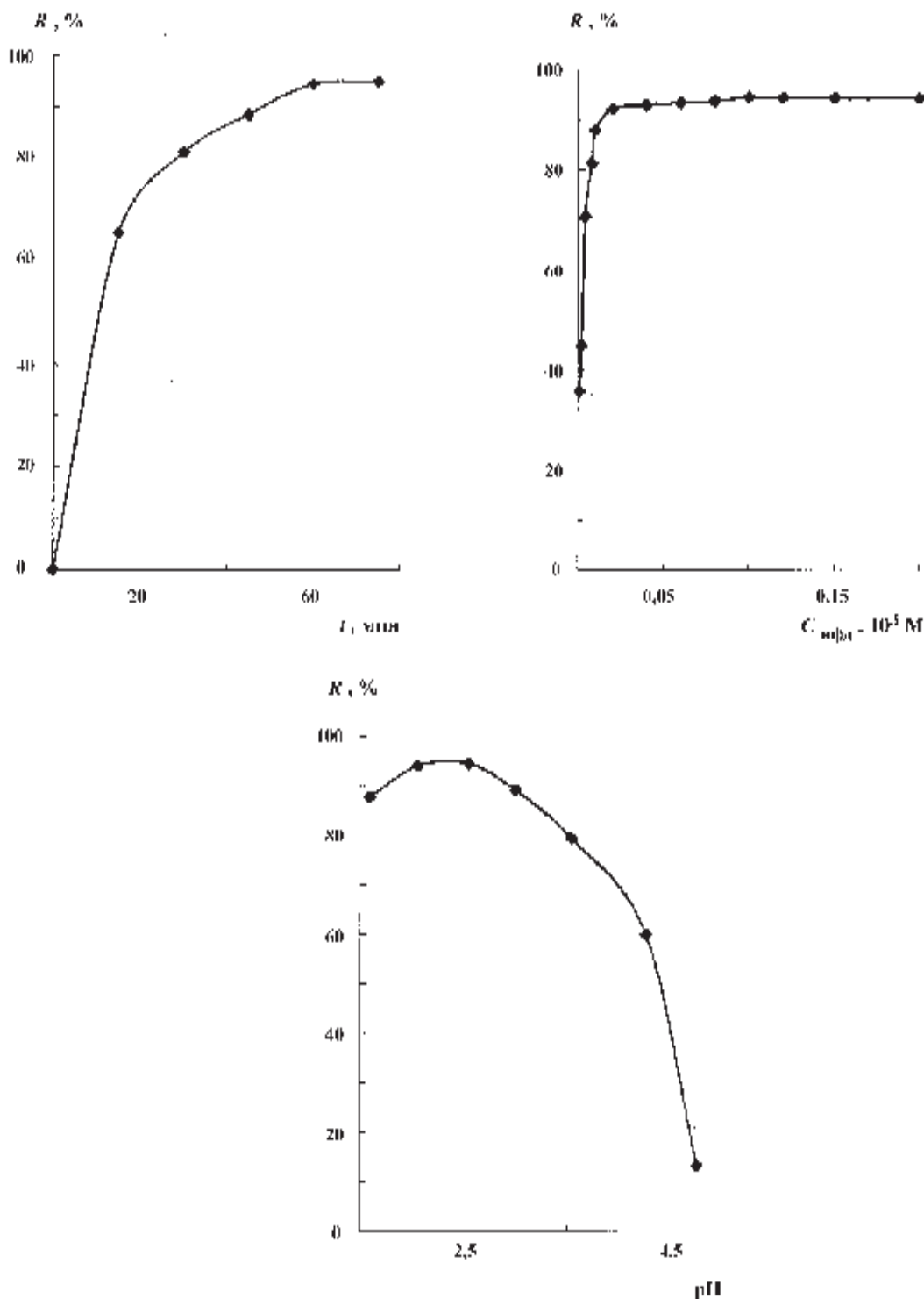


Рис. 2. Зависимость степени извлечения 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина на пенополиуретане 5–30 от времени контакта фаз (а); концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония (б); pH водной фазы (в). $c_{\text{НА}} = 1,0$ мкг/мл (а–в); $c_{\text{HCl}} = 5 \times 10^{-3}$ М (а, б); $c_{\text{НФД}} = 1 \times 10^{-4}$ М (а, в); $t = 60$ мин (б, в); $V = 25$ мл; $m_{\text{ППУ}} \sim 0,025$ г

Сорбция азопроизводного приводит к небольшому bathochromному сдвигу максимума спектров диффузного отражения по сравнению со спектрами поглощения: $\lambda_{\text{макс}}$ спектров диффузного отражения соответствует 530 нм.

Выбор оптимальных условий сорбции 4-нитрофенилазопроизводного 1-нафтиламина. Изучено влияние времени контакта фаз на степень извлечения азопроизводного (рис. 2, а). Видно, что сорбционное равновесие устанавливается в течение 60 мин (сте-

Т а б л и ц а 1

Метрологические характеристики методики определения 1-нафтиламина

| Объем анализируемой пробы, мл | Уравнение градуировочного графика | Диапазон определяемых концентраций, мкг/мл | $C_{\text{мин}}$, мкг/мл |
|-------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------|
| 25 | $\Delta F = 17,4c$ | 0,007–0,750 | 0,0024 |
| 50 | $\Delta F = 30,9c$ | 0,004–0,400 | 0,0014 |
| 100 | $\Delta F = 47,5c$ | 0,003–0,300 | 0,0009 |
| 250 | $\Delta F = 56,3c$ | 0,002–0,25 | 0,0007 |

Т а б л и ц а 2

Проверка правильности методики определения 1-нафтиламина методом “введено-найдено” ($n = 3, P = 0,95$)

| Объект анализа | Введено, мкг/мл | Найдено, мкг/мл | s_f |
|------------------------|-----------------|-----------------|-------|
| Дистиллированная вода | 0,25 | 0,25±0,02 | 0,03 |
| Водопроводная вода | 0,25 | 0,22±0,04 | 0,07 |
| Речная вода (р. Волга) | 0,25 | 0,26±0,03 | 0,05 |

пень извлечения 95%). Во всех последующих экспериментах время контакта фаз составляло 60 мин.

Исследовано влияние концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония на сорбцию азопроизводного. Как видно из рис. 2, б, сорбция растет с увеличением концентрации тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония вплоть до $1 \cdot 10^{-4}$ М и остается неизменной при дальнейшем увеличении концентрации реагента. Во всех дальнейших опытах концентрация реагента составляла $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Изучено влияние кислотности раствора в интервале 2 М HCl – pH 4 на сорбцию азопроизводного. Степень извлечения увеличивается с ростом pH (рис. 2, в). В диапазоне pH 2,0–2,5 на приведенной зависимости наблюдается плато. Во всех последующих экспериментах концентрация HCl составляла $5 \cdot 10^{-3}$ М (pH 2,3).

Функция Кубелки–Мунка линейно связана с концентрацией 1-нафтиламина в водном растворе, что указывает на принципиальную возможность использования спектроскопии диффузного отражения для определения 1-нафтиламина.

Методика определения 1-нафтиламина. Для построения градуировочных графиков в сосуды с притер-

тыми пробками вводили от 0 до 40 мкг 1-нафтиламина, затем последовательно добавляли по 2,5 мл 5×10^{-2} М раствора HCl, 1 мл тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония и воду до общего объема 25 мл. В растворы помещали таблетки пенополиуретана 5–30 ($m \approx 0,025$ г), прожимали их стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и встряхивали 60 мин на механическом вибросмесителе. Таблетки вынимали, отжимали между листами фильтровальной бумаги, измеряли диффузное отражение (R) при 530 нм на колориметре “Спектротон” и строили градуировочный график в координатах F – c , где c – концентрация 1-нафтиламина в растворе (мкг/мл); $F = (1 - R)^2/2R$ – функция Кубелки–Мунка.

Некоторые характеристики разработанной методики приведены в табл. 1. Предел обнаружения уменьшается при увеличении объема анализируемой пробы. Так, при изменении объема раствора от 25 до 250 мл предел обнаружения 1-нафтиламина уменьшается от 2 до 0,7 нг/мл.

Изучена селективность определения. Определению 0,25 мкг/мл 1-нафтиламина не мешают 1000-кратные количества фенола, 20-кратные резорцина и 2-нафтола, 10-кратные анилина и 1-нафтола, образующих окра-

шенные азопроизводные в щелочной среде. Определению не мешают также неорганические ионы: 1000-кратные количества гидрокарбоната, 500-кратные сульфата, 200-кратные хлорида, кальция, магния, калия и натрия, 100-кратные меди, 10-кратные цинка и железа (III).

Правильность и воспроизводимость результатов подтверждена методом "введено-найдено" при анализе дистиллированной, водопроводной и речной (р. Волга) воды. Результаты приведены в табл. 2.

Сравнение характеристик разработанной методики сорбционно-фотометрического определения 1-нафтил-амин с характеристиками методики фотометрического определения, основанной на образовании аналогичного азопроизводного [3], показывает, что новая методика превосходит известную по пределу обнаружения в 5 раз, не уступая ей по селективности. Кроме того, разработанная методика характеризуется простотой выполнения, относительно низкой стоимостью и доступностью используемого сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М., 1963.
2. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / Под ред. Л.К. Исаева. СПб., 1998.
3. Younis T.I., Bashir W.A. // Talanta. 1995. **42**. P. 1121.
4. Ghassempour A., Arshadi M.R., Asghari F.S. // Fr. J. Anal. Chem. 2001. **369**. P. 176.
5. Zhu Y., Wang M., Du H., Wang F., Shifen M., Haddad P.R. // J. Chromatogr. A. 2002. **956**. P. 215.
6. Hu K., Morris M.E. // J. Chromatogr. B. 2003. **788**. P. 17.
7. Юрченко В.В., Зулфигаров О.С., Мельник Д.Н., Пилипенко А.Т. // Химия и технология воды. 1990. **12**. С. 457
8. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Runov V.K., Zolotov Yu.A. // Chem. Anal. (Warsaw). 1995. **40**. С.291.
9. Dmitrienko S.G., Myshak E.N., Zhigulev A.V., Runov V.K., Zolotov Yu.A. // Anal. Lett. 1997. **30**. P. 2527.

Поступила в редакцию 20.12.05

THE SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF 1-NAPHTHYLAMINE USING POLYURETHANE FOAMS AND 4-NITROPHENYLDIAZONIUM TETRAFLUOROBORATE

Ye.V. Kuz'mina, L.N. Khatuntseva, V.V. Apyari, S.G. Dmitrienko

(Division of Analytical Chemistry)

The sorption of 1-naphthylamine as 4-nitrobenzeneazonaphthylamine by polyurethane foams is studied as a function of the phase contact time, the concentration of hydrochloric acid, 4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate and 1-naphthylamine. A highly efficient procedure for the sorption-photometry determination of 1-naphthylamine is developed.