

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА**

**Химический факультет
Кафедра аналитической химии**

**СОРБЦИЯ ТИМОЛОВОГО СИНЕГО
ПЕНОПОЛИИРЕТАНОМ**

**Курсовая работа
студентки 2XX группы
XXXXXXXX.X.X.
Научный руководитель:
XXXXXXXX.X.X**

**Москва
200X г.**

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	4
1. Сорбция органических красителей пенополиуретанами.....	4
2. Теоретические вопросы спектроскопии диффузного отражения.....	16
Экспериментальная часть.....	19
1. Реагенты, аппаратура, техника эксперимента.....	19
2. Сорбция разных форм тимолового синего.....	20
3. Изотермы сорбции.....	22
4. Спектры поглощения и диффузного отражения тимолового синего.....	24
5. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения с применением пенополиуретанов.....	26
5.1. Толщина поглощающего слоя.....	26
5.2. Влажность образцов.....	27
5.3. Концентрационные зависимости.....	29
ВЫВОДЫ.....	32
ЛИТЕРАТУРА.....	33

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время успешно развиваются оптические сорбционно-спектроскопические методы, включающие концентрирование определяемого соединения из жидкой или газовой фазы на твердотельном чувствительном элементе, химическое преобразование соединения с реагентом, входящим в его состав, сопровождающееся изменением спектральных характеристик в видимом диапазоне, и регистрацию этого изменения.

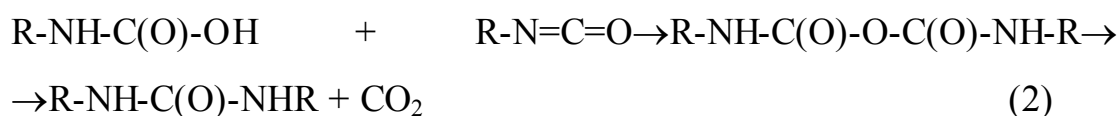
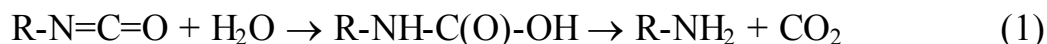
Наиболее часто регистрируют изменение диффузного отражения чувствительных элементов. Однако до сих пор в полной мере не отработаны вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения, обеспечивающих получение надежных метрологических характеристик методик анализа, особенно это относится к ППУ- сорбентам.

В настоящей работе на примере разных форм тимолового синего, сорбированных на ППУ, рассмотрены методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения светорассеивающих образцов. Выбор в качестве модельного окрашенного соединения тимолового синего обусловлен тем, что спектры поглощения разных форм этого красителя перекрывают весь видимый диапазон длин волн.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорбция органических красителей пенополиуретанами

Пенополиуретаны (ППУ) на основе простых и сложных эфиров получают в результате вспенивания полимерной массы углекислым газом (реакции 1, 2).



Они представляют собой вспененные пластические материалы, в которых часть твердой фазы заменена на газ, обычно воздух, находящийся в полимере в виде многочисленных пузырьков-ячеек. В зависимости от относительной скорости молекулярного роста и реакции газообразования на стадии вспенивания стенки ячеек оказываются прорванными или не разрушенными, что приводит к формированию полимеров соответственно с открыто- или закрыто-ячеистой структурой. Как правило, эластичные пенополиуретаны обладают открыто-ячеистой, а жесткие – закрыто-ячеистой структурой. С геометрической точки зрения, если пузырьки газа занимают объем меньше 76% , то они могут иметь сферическую форму. В противном случае, пузырьки вероятнее всего искажены в квазисферические полиэдры– в основном пентагональные додекаэдры. Сам полимер распределен по стенкам пузырьков, которые фактически являются полиуретановыми мембранами. В открыто-ячеистых пенополиуретанах по крайней мере две мембраны из пентагонального додекаэдра прорваны, что улучшает , что улучшает гидро- и аэродинамические свойства этих материалов. Так как в них доступная для сорбируемых веществ поверхность сильно увеличивается, т.к. сорбция может происходить

и снаружи ячейки и изнутри, почти все вещество, из которого состоит пенополиуретан, принимает участие в сорбции [1]. Это уникальная особенность ППУ, в других твердых сорбентах, гранулированных или пористых, сорбция происходит только на небольшой части вещества. Кроме того такая структура ППУ предоставляет более широкие возможности для модификаций сорбента. ППУ способны удерживать различные органические растворители, хелатные реагенты, неорганические осадители на тонких пленках и перемычках, образующих скелет пены [2].

Первое упоминание об использовании пенополиуретанов в качестве сорбентов относится к 1970 году, когда английский ученый Боуэн обнаружил, что эти полимеры способны сорбировать из растворов хлористоводородной кислоты такие ионы металлов, как Hg(II), Au(III), Fe(III), Tl(III), Sb(V), Mo(VI). В последующие годы последовала серия исследований, в результате которых появились данные об извлечении более 30 металлов из фторидных, хлоридных, тиоцианатных и цианидных растворов. Кроме того, оказалось, что ППУ хорошо сорбируют из воды и воздуха многие органические соединения: полиядерные ароматические углеводороды, и в частности бензопирен— один из самых опасных загрязнителей окружающей среды, полихлорированные органические соединения, пестициды, инсектициды, фосфорорганические соединения, анионные и катионные поверхностно—активные вещества, фенолы и многие другие [1].

Интересно, что ППУ на основе простых эфиров более эффективны по сравнению с ППУ на основе сложных эфиров при сорбции соединений из водных растворов, тогда как при сорбции из воздуха различие в сорбционном поведении полимеров разных типов не наблюдается. Большое разнообразие адсорбционных

центров на поверхности и в объеме пенополиуретанов обуславливает целый комплекс взаимодействий сорбент– сорбат, среди которых основными являются ван-дер-вальсовы, электростатические и гидрофобные, а так же взаимодействия с образованием водородных связей. Относительный вклад каждого из типов связывания зависит от строения звена полимера и химической природы сорбируемых молекул или ионов [1] .

Сорбция сильных и слабых кислот становится возможной в основном за счет образования водородных связей, т.к. в составе полимерных звеньев пенополиуретанов содержится большое число групп, способных выступать в роли акцепторов протонов. Анионообменные свойства ППУ, благодаря которым эти сорбенты эффективно сорбируют анионные комплексы металлов и другие отрицательно заряженные частицы, связаны с появлением в их структуре положительно заряженных фрагментов. Эти фрагменты образуются либо в результате протонирования уретановой группы, либо за счет селективного связывания ионов щелочных металлов полиэфирными звеньями полимера. ППУ эффективно сорбируют незаряженные, крупные, гидрофобные молекулы, такие как нафталин, пирен, бензопирен. Взаимодействие этих соединений с адсорбционными центрами пенополиуретанов осуществляется за счет гидрофобных взаимодействий [1].

В настоящее время вопрос о механизме сорбции органических соединений на ППУ окончательно не выяснен. В литературе обсуждаются следующие механизмы сорбции:

- поверхностная адсорбция на пенных мембранах;
- экстракционный механизм;
- катион-хелатный механизм.

Принимая во внимание небольшую площадь поверхности, измеренную для ППУ различных типов[3-5], адсорбционный механизм был отвергнут многими исследователями[3, 6-8]. Так сорбционные емкости ППУ различного типа для большинства соединений оказываются достаточно большими и изменяются от 0,5 до 1,8 моль/кг, несмотря на небольшую удельную поверхность от 0,007 до 0,035 м²/г[3].

Экстракционный механизм, основан на предположении, что ППУ могут выступать в роли твердых полимерных экстрагентов [6,8]. В соответствии с этим механизмом напряженные органические молекулы сорбируются посредством растворения в гидрофобном пенном материале. Авторы работы [4–6] сравнивают сорбцию ароматических органических соединений ППУ на основе простых и сложных эфиров с экстракцией их диэтиловым эфиром или этилацетатом соответственно. На основании симбатного изменения коэффициентов распределения большого числа фенолов в сорбционной и экстракционной системах сделан вывод о сходстве механизма сорбции фенолов ППУ с экстракцией. По их мнению, в пользу экстракционного механизма свидетельствуют экспериментальные данные по влиянию на сорбцию фенолов природы и концентрации неорганических и диэлектрической проницаемости водных растворов.

Катион-хелатный механизм предложен для объяснения сорбции анионных комплексов металлов ППУ [10]. согласно этому механизму многие катионы, такие как Na⁺, K⁺, Ag⁺, NH₄⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, H₃O⁺, способны образовывать комплексы с макромолекулами полиуретана многократно связываясь определёнными участками цепи полимера. Это приводит к возникновению твердофазных фрагментов, которые могут рассматриваться как ионообменная

матрица или как сольватированный катион в твердом растворе. Анионные комплексы металлов и другие отрицательно заряженные частицы переходят в фазу сорбента за счёт анионного обмена. В работе [10] указывается на сходство катион-хелатного механизма с механизмом действия краун-эфиров.

Сорбция около 60 катионных и анионных органических соединений ППУ на основе простых и сложных эфиров изучена в работе [11]. Значение коэффициентов распределения для некоторых из них приведены в таблице 1.

Сорбция красителей ППУ зависит от природы красителя, его структуры и полярности. Так, например, все катионные красители лучше сорбируются ППУ на основе сложных эфиров, чем простых, тогда как анионные красители – наоборот, что по мнению авторов работы, связано с различным механизмом сорбции: экстракционным – для катионных красителей и катион-хелатным – для анионных. Увеличение степени извлечения с ростом гидрофобности красителей свидетельствует о значительной роли гидрофобных взаимодействий сорбент-сорбат. Например, значения коэффициентов распределения этилового фиолетового, отличающегося от бриллиантового зелёного только наличием дополнительной группы $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, увеличиваются в три и двенадцать раз для ППУ на основе простых и сложных эфиров соответственно (табл.1). Сорбция красителей ППУ характеризуется более высокими значениями коэффициентов распределения по сравнению с экстракцией их диэтиловым эфиром и этилацетатом (табл.2). Минимальные значения коэффициентов распределения на ППУ равны нескольким десяткам $\text{см}^3/\text{гр.}$, максимальные – десяткам тысяч.

Сорбция красителей трифенилметанового ряда уменьшается с увеличением полярности их молекул. За меру полярности взято значение R_f (целлюлоза/ вода и целлюлоза/ бутанол- этанол- вода) (табл.1). Самые высокие значения коэффициентов распределения для ППУ на основе простых и сложных эфиров соответственно наблюдаются для наименее полярных красителей, не содержащих в своем составе сульфонатных групп: этиловый фиолетовый (790-8500); малахитовый зелёный (320, 970); Виктория голубой R (750, 2500); гентизин фиолетовый(790, 850); розанилин (420, 2200). Более полярные анионные трифенил метановые красители содержат в своей структуре сульфонатные группы и характеризуются низкими значениями коэффициентов распределения, причём сорбция уменьшается с увеличением числа сульфонатных групп в молекулах красителей.

Наблюдаемые различия в сорбционном поведении трифенилметановых красителей с изменением их полярности, а так же то, что более полярные ППУ на основе сложных эфиров сорбируют красители лучше, чем на основе простых, служит подтверждением экстракционному механизму сорбции. С экстракционным механизмом согласуются также данные по влиянию на сорбцию катионных красителей солей щелочных металлов (оказывают высаливающее действие) и метанола.

Добавление метанола в водную фазу вызывает повышение растворимости таких неполярных красителей, как этиловый фиолетовый, гентизин фиолетовый, розанилин, Виктория голубой R, и снижение сорбции (табл.3), что согласуется с экстракционным механизмом. В случае же полярных красителей ожидаемое значительное увеличение сорбции при переходе от водного к

метанольному раствору не наблюдается (нафтоловый желтый S и патентованный синий в табл.3).

Анионные красители сорбируются ППУ, по видимому, по катион-хелатному механизму, подтверждением которому в частности служат данные по влиянию солей щелочных металлов. Сорбция бромкрезолового пурпурного увеличивается в следующем ряду: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+$ [11,12]. Этот порядок практически идентичен тому, который наблюдается для 18-краун-6 и его производных [13].

Таблица 1

Коэффициенты распределения красителей на пенополиуретанах и значения R_f в системе вода /+бутанол+ этанол/- целлюлоза

Краситель	Информация о структуре	D, л/кг		R_f	
		простые	Сложные	вода	Бутанол–этанол–вода 50:15:10
Этиловый фиолетовый	Катионный краситель; трифенилметановый краситель	1800	9400	0.00	1.00
Гентизин фиолетовый	Катионный краситель; трифенилметановый краситель	790	8600	0.01	1.00
Янус зеленый В	Катионный краситель; I(N=N)	210	5400	0.00	1.00
Виктория голубой R	Катионный краситель; трифенилметановый краситель	750	2500	0.00	1.00
Розанилин	Катионный краситель; трифенилметановый краситель	420	2200	0.01	1.00
Родамин В	Катионный краситель	980	1600	0.03	1.00
Малахитовый зеленый	Катионный краситель; трифенилметановый краситель	320	970	0.05	1.00
Бриллиантовый зеленый	Катионный краситель; трифенилметановый краситель	640	800	0.04	1.00
Метиленовый черный	Катионный краситель	99	160	0.01	0.56
Бромкрезоловый пурпурный	Анионный краситель	9500	400	0.75	0.99
Ализариновый желтый	Анионный краситель; I(N=N)	230	60	0.29	0.97
Нафтоловый желтый	Анионный краситель; I(NaSO ₃)	59	17	0.95	0.47
Фуксиновый кислотный	Анионный краситель; трифенилметановый краситель; 3(NaSO ₃)	43	12	1.00	0.21
Протравной синий 29	Анионный краситель; трифенилметановый краситель; I(NaSO ₃)	30	49	0.93	0.89
Патентованный синий	Анионный краситель; трифенилметановый краситель; 2(NaSO ₃)	20	13	0.90	0.75

Таблица 2

Коэффициенты распределения красителей в системе
вода–пенополиуретан и вода–экстрагент

Краситель	Сорбция, D, л/кг		Экстракция, D, л/кг	
	простые	сложные	Диэтиловый эфир	Этилацетат
Эозин У	410	81	–	5,1
Этиловый фиолетовый	1800	9400	0,1	0,2
Новый этиленовый голубой	89	170	0,1	0,1
Родамин В	980	1600	11,3	33,0

Таблица 3

Коэффициенты распределения красителей в системе
вода /+метанол/– пенополиуретан

Краситель	Вода; D, л/кг		Вода + метанол 1:1; D, л/кг	
	простые	сложные	Простые	Сложные
Этиловый фиолетовый	1800	8400	28	190
Гентизин фиолетовый	800	8500	23	67
Нафтоловый желтый S	59	17	20	20
Патентованный синий	20	13	53	12
Розанилин	420	2200	20	33
Виктория голубой R	750	2500	30	170

В работе [14] рассмотрена сорбция родаминовых красителей пенополиуретанами. Показано, что коэффициенты распределения родаминовых красителей при сорбции ППУ на основе сложных эфиров существенно выше, хотя сорбционная емкость этого полимера, по крайней мере для родамина 3В, меньше, чем ППУ на основе простых эфиров.

Сорбция красителей пенополиуретанами на основе простых эфиров зависит от строения их звена. С ростом гидрофобности молекул красителей увеличиваются коэффициенты распределения, величины предельной сорбции и константы сорбции, что

свидетельствует о значительной роли гидрофобных взаимодействий сорбент–сорбат.

Показано, что поведение красителей при их извлечении из различных по составу водных фаз, различно. Это можно объяснить, предположив, что при изменении кислотности, солевого состава происходит своеобразная модификация сорбента ионами гидроксония, щелочных металлов аммония за счет их специфического связывания полиэфирными фрагментами по катион–хелатному механизму.

Сорбция сульффталеиновых красителей в значительной степени зависит от кислотности и солевого состава раствора. Как показано в работе [15], максимальная сорбция красителей наблюдается при $\text{pH} \sim 2$, где они существуют в виде HR^- , а тимоловый синий – смеси HR^- и H_2R . При увеличении pH красители переходят в форму R^{2-} и степень их извлечения уменьшается. В присутствии солей щелочных металлов и аммония сорбция красителей заметно возрастает, причем этот эффект в наибольшей степени проявляется в области, где красители существуют в виде R^{2-} . Сорбция сульффталеиновых красителей обратима вне зависимости от кислотности и солевого состава раствора. На сорбцию красителей влияет не только их ионное состояние, но и состояние поверхности ППУ. Сорбция отрицательно заряженных анионных форм сульффталеиновых красителей происходит за счет образования на поверхности ППУ электронейтральных соединений или ассоциатов с неполностью скомпенсированным отрицательным зарядом, т.е. сорбция протекает по катион–хелатному механизму.

Показано, что коэффициенты распределения увеличивается с ростом гидрофобности молекул изученных красителей.

Сорбция нейтральной и катионных форм акридинового желтого ППУ рассмотрена в работе [17]. Проведенное исследование указывает на то, что степень извлечения АУ зависит не только от формы его существования в растворе, но и от типа ППУ. В меньшей степени сорбируется двухзарядный катион. Степень его извлечения не превышает 26% для всех изученных ППУ. Однозарядный катион и нейтральная форма АУ извлекаются с большей эффективностью. Сорбция однозарядного катиона возрастает в ряду ППУ:

35-08 > 2200 > 140 > М-40 > 5-30. В литературе ППУ, имеющие в своем составе полиэфирные цепочки рассматриваются, как аналоги краун-эфиров и подандов. Известно [18], что краун-эфиры и поданды не вступают во взаимодействие с аминами, но селективно связывают их протонированные ионы. Устойчивость образующихся ассоциатов уменьшается при переходе от первичных к вторичным и, далее, к третичным аминам. Протонированный первичный амин образует три водородные связи с атомами кислорода краун-эфиров (через один), а три других атома кислорода вступают в ион-дипольное взаимодействие с положительно заряженным атомом азота алкиламмония.

Вероятно, что такое же взаимодействие реализуется между однозарядной формой АУ, имеющего в своем составе протонированную первичную аминогруппу, и ППУ, содержащим полиэфирную цепочку на основе окиси этилена. Наличие таких специфических взаимодействий увеличивает сорбционную способность ППУ по отношению к однозарядной форме АУ. По-видимому, подобные взаимодействия реализуются в случае ППУ 140, 2200 и 35-08.

Практическая независимость коэффициентов распределения нейтральной формы от типа ППУ позволяет предположить, что она

сорбируется в основном за счет неспецифических гидрофобных взаимодействий.

Таблица 4

Степени извлечения и коэффициенты распределения
различных форм акридинового желтого на различных типах
пенополиуретанов

ППУ	R, %			LgD		
	RH_2^{2+}	RH^+	R	RH_2^{2+}	RH^+	R
140	26	77	63	2,34	3,34	3,05
5-30	3	42	79	0,95	2,52	3,04
M-40	2	41	63	1,00	2,54	2,93
2200	17	88	70	1,95	3,54	3,03
35-08	12	96	74	1,48	3,76	2,88
ВП	8	49	74	1,52	2,55	3,00

2. Теоретические вопросы спектроскопии диффузного отражения

В спектроскопии диффузного отражения измеряют количество света, отраженного твердым образцом

$$R=I/I_0, \quad (1)$$

где R -диффузное отражение, I_0 - интенсивность падающего на образец света, I - интенсивность отраженного от образца света.

Наиболее общая теория спектроскопии диффузного отражения развита Кубелкой и Мунком. Для бесконечно толстого слоя частиц с диаметров несколько микрометров окрашенных порошкообразных материалов выведено уравнение, связывающее R с оптическими характеристиками образца

$$(1-R_\infty)^2/2R_\infty=\beta/s \quad (2)$$

где R_∞ -абсолютное диффузное отражение, β - коэффициент поглощения, s - коэффициент рассеяния света.

Вместо R_∞ обычно имеют дело с относительным диффузным отражением R , которое измеряют относительно стандарта – MgO или $BaSO_4$. В этом случае предполагают, что значение β стандартов равно нулю, а их абсолютное диффузное отражение равно единице. Но поскольку R_∞ стандартов не больше 0,98-0,99, то на практике имеют дело с отношением

$$R_\infty \text{ образца}/R_\infty \text{ стандарта}=R. \quad (3)$$

Тогда уравнение (2) можно записать в виде

$$F=(1-R)^2/2R=\beta/s \quad (4)$$

где F функция Кубелки–Мунка.

Для слабопоглощающих образцов, содержащих сорбированные соединения,

$$\beta = 2.3\epsilon c, \quad (5)$$

где ϵ – молярный коэффициент поглощения сорбата, c – его концентрация.

Подставив это выражение в уравнение (4), получим

$$F = (1-R)^2 / 2R = 2.3\epsilon c / s \quad (6)$$

откуда следует, что функция Кубелки–Мунка линейно связана с концентрацией сорбата, а зависимость $F=f(\lambda)$ совпадает со спектром его поглощения в растворе. Но первое справедливо лишь для толстого слоя мелкодисперсных слабопоглощающих образцов, второе – при условии, что s не зависит от длины волны.

На диффузное отражение влияет ряд факторов, основными из которых являются нормально (зеркальное) отражение, размер частиц образца, его влажность.

Отраженный свет состоит из двух компонент: зеркально и диффузно отраженного. Зеркальное отражение накладывается на диффузное, что приводит к искажению спектров и отклонению зависимости $F=f(c)$ от линейной. Для устранения зеркальной составляющей отражение измеряют между скрещенными поляризационными пластинками или призмами, или перемешивая образец с непоглощающим свет стандартом (MgO , $BaSO_4$ и др.).

Спектры диффузного отражения обычно уширяются при увеличении размера частиц. С уменьшением F увеличивается, что обусловлено уменьшением коэффициента рассеяния света s по той же причине увеличивается диффузное отражение сухих образцов по сравнению с влажными.

В случае окрашенных образцов, для которых соблюдается уравнение Кубелки–Мунка, теоретическую зависимость

погрешности определения концентрации dc/c можно рассчитать после дифференцирования уравнения (6)

$$dc/c = [(R+1)/(R-1)]dR/R. \quad (7)$$

Если абсолютная погрешность измерения R составляет 1%, т.е. $dR=0,01$, то минимальное значение dc/c соответствует положительному решению квадратного уравнения

$$R^2 + 2R - 1 = 0, \quad (8)$$

Т.е. $R=0,414$. теоретический диапазон значений R , при котором dc/c не превышает удвоенного значения минимальной погрешности, равен $0,106-0,808$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Реагенты, аппаратура, техника эксперимента

В работе использовали органический краситель тимоловый синий, относящийся к группе сульфоталеиновых красителей. Некоторые характеристики тимолового синего приведены в табл. 5. Раствор тимолового синего готовили растворением точной навески в определенном объеме дистиллированной воды с добавлением некоторого количества (3 мл) 0,05 М NaOH.

В качестве сорбента применяли ППУ. Полиуретановым пенам придавали необходимую для их использования в методе спектрометрии диффузного отражения форму (в соответствии с формой кюветы). Масса таблеток ППУ изменялась от 30 до 50 мг. ППУ очищали следующим образом: выдерживали в 0,1 М растворе серной кислоты в течение 30 мин., затем промывали водой до pH последней 4–5, подсушивали на воздухе, промывали ацетоном и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Изучение сорбции красителя проводили в статическом режиме по следующей методике. В колбы с притертыми пробками вносили необходимые количества красителя и разбавляли водой до 25 мл. Нужные значения pH водной фазы создавали введением 0,05 М NaOH и 0,01 М HCl. Затем в раствор опускали обработанную по указанной выше методике пену, прожимали ее стеклянной палочкой в течение 1 мин. Для удаления пузырьков воздуха и встряхивали колбы на механическом вибраторе в течение времени, необходимого для установления равновесия (60 мин.). Раствор над сорбентом сливали и использовали для определения равновесной концентрации

красителя с помощью спектрофотометрического метода анализа. Образцы для спектроскопических исследований сорбированного красителя получали аналогично с дополнительным их высушиванием до воздушно-сухого состояния.

Оптические плотности измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2, рН растворов – на рН-метре рН-121. Значения диффузного отражения в видимой области регистрировали на колориметре «Спектрон».

Таблица 5

Некоторые характеристики тимолового синего

Краситель	Молекулярная масса	$pK^a_2, (pK^a_1)$	Интервал перехода рН и окраска индикатора
Тимоловый синий	466,59	9,30	8,0–9,6 желтая– синяя λ_{max} 430– 575
		(1,56)	(1,2–2,8) красная –желтая λ_{max} 544– 430

2. Сорбция разных форм тимолового синего

Ранее было показано [15], что время установления сорбционного равновесия и степень извлечения красителя зависят от формы существования его в растворе. Молекулярная форма красителя H_2R сорбируется ППУ-140 за 15-20 мин. количественно, тогда как степень извлечения анионной формы HR^- составляет 40 %, сорбционное равновесие устанавливается при этом за 45- 60 мин. Двухзарядная анионная форма TC не извлекается ППУ. Из щелочных растворов, окрашенных в синий цвет, характерный для этой формы, ППУ в незначительной степени (менее 5%) извлекает желтую форму.

Изучена сорбция нейтральной и однозарядной форм тимолового синего в зависимости от его концентрации из 0,3 М HCl и водного раствора с pH 4 соответственно. В табл. 6, 7 приведены рассчитанные значения равновесных концентраций красителя, степеней извлечения (R, %) и величин предельной сорбции.

Таблица 6

Сорбция нейтральной формы тимолового синего на ППУ 5-30 в зависимости от его концентрации ($\lambda = 560$ нм)

C_{H_2R}, M	$A_{\text{до сорбции}}$	$A_{\text{после сорбции}}$	$l, \text{см}$	$M_{\text{ППУ}}, \text{г}$	$[H_2R]_{\text{водн}}, M$	R, %	$a \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-6}$	0,165	0,025	5	0,0489	$1,5 \cdot 10^{-7}$	85	4,3
$2 \cdot 10^{-6}$	0,300	0,035	5	0,0474	$2,3 \cdot 10^{-7}$	89	9,3
$4 \cdot 10^{-6}$	0,580	0,060	5	0,0475	$4,1 \cdot 10^{-7}$	90	18,9
$6 \cdot 10^{-6}$	0,830	0,080	5	0,0480	$5,8 \cdot 10^{-7}$	90	28,2
$1 \cdot 10^{-5}$	0,340	0,035	1	0,0484	$1,0 \cdot 10^{-6}$	90	46,5
$2 \cdot 10^{-5}$	0,590	0,055	1	0,0477	$1,8 \cdot 10^{-6}$	91	95,4
$4 \cdot 10^{-5}$	1,400	0,075	1	0,0489	$2,0 \cdot 10^{-6}$	95	194,3
$1 \cdot 10^{-4}$	1,450	0,21	1	0,0474	$1,4 \cdot 10^{-5}$	86	450,6
$2 \cdot 10^{-4}$	1,500	0,43	1	0,0485	$5,7 \cdot 10^{-5}$	72	737,1

Таблица 7

Сорбция однозарядной формы тимолового синего на ППУ 5-30 в зависимости от его концентрации ($\lambda = 440$ нм)

C_{HR}, M	$A_{\text{до сорбции}}$	$A_{\text{после сорбции}}$	$l, \text{см}$	$M_{\text{ППУ}}, \text{г}$	$[HR]_{\text{водн}}$	R, %	$a \cdot 10^7$
$1 \cdot 10^{-6}$	0,055	0,001	5	0,0486	$1,0 \cdot 10^{-8}$	99	5,3
$2 \cdot 10^{-6}$	0,170	0,002	5	0,0480	$2,3 \cdot 10^{-8}$	99	21,5
$4 \cdot 10^{-6}$	0,240	0,005	5	0,0500	$8,3 \cdot 10^{-8}$	98	19,5
$6 \cdot 10^{-6}$	0,355	0,030	5	0,0481	$5,0 \cdot 10^{-7}$	92	28,6
$1 \cdot 10^{-5}$	0,580	0,260	5	0,0485	$4,5 \cdot 10^{-6}$	55	28,8
$2 \cdot 10^{-5}$	0,930	0,490	5	0,0483	$1,0 \cdot 10^{-5}$	50	51,7
$4 \cdot 10^{-5}$	0,600	0,280	1	0,0478	$1,8 \cdot 10^{-5}$	45	111,5
$1 \cdot 10^{-4}$	1,500	0,88	1	0,0497	$5,8 \cdot 10^{-5}$	41	207,9

Из сравнения данных видно, что в области низких концентраций ($\sim 10^{-6}$ М) и нейтральная и однозарядная формы тимолового синего сорбируются количественно. При концентрациях $\sim 10^{-5}$ М однозарядная форма красителя сорбируется на 50%, в то время как нейтральная – на 90%. Двухзарядная форма тимолового синего из водного раствора с рН 11,5 в изученном интервале концентраций не сорбируется. Приведенные данные хорошо согласуются с результатами, полученными в лаборатории ранее для других типов ППУ.

3. Изотермы сорбции

Одним из традиционных подходов к исследованию состояния соединений на поверхности твердых тел является построение изотерм сорбции в системе раствор– твердое тело.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции нейтральной и однозарядной форм тимолового синего. Обе они относятся к изотермам Ленгмюра. Считается, что сорбция описывается изотермой L-типа, когда энергия взаимодействия сорбата с сорбентом больше энергии взаимодействия молекул растворителя с сорбентом. На основании работ, выполненных в лаборатории ранее, можно предположить, что более высокая сорбируемость нейтральной формы тимолового синего связана с тем, что наряду с гидрофобными взаимодействиями образуются и водородные связи с донорными атомами сорбента. Основными типами межмолекулярных взаимодействий при сорбции однозарядного аниона являются гидрофобные и электростатические.

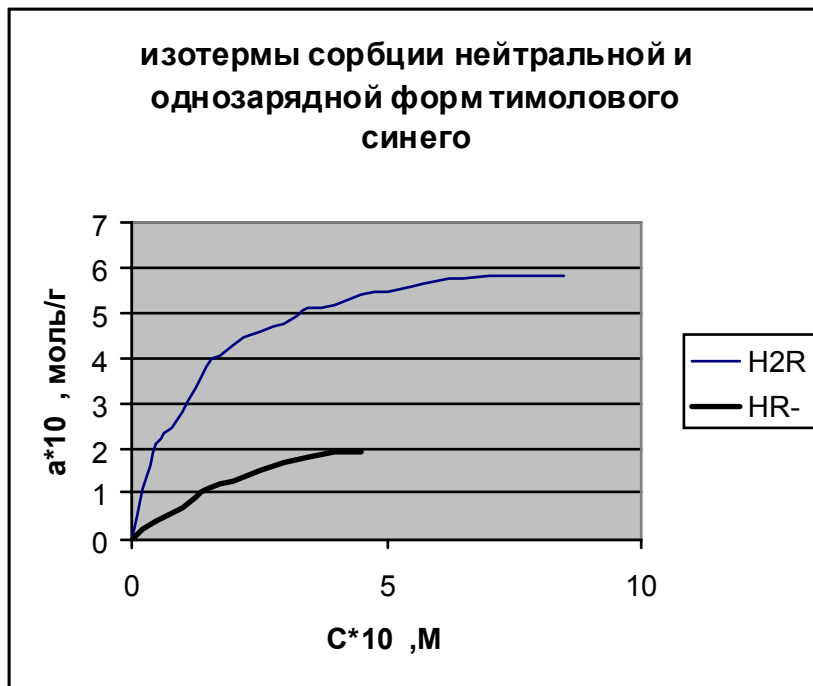


Рис. 1. Изотермы сорбции нейтральной и однозарядной форм тимолового синего

4. Спектры поглощения и диффузного отражения разных форм тимолового синего

С применением спектроскопии диффузного отражения изучено состояние красителя в фазе ППУ 5-30. Для получения спектра двухзарядной формы красителя, образцы ППУ после сорбции однозарядной формы обрабатывали тетрабутиламмонийгидроксидом. На рис. 2 приведены спектры диффузного отражения разных форм тимолового синего. Из сравнения этих спектров со спектрами поглощения водных растворов красителя, приведенных на рис. 3, видно, что при переходе в фазу сорбента не наблюдается существенных изменений ни в форме спектров, ни в положении их максимумов (табл. 8), что свидетельствует об отсутствии сильных взаимодействий в системе сорбент- сорбат.

Таблица 8

Значения λ_{\max} для водных растворов разных форм красителя и сорбатов

Форма красителя	λ_{\max} , нм	
	Водный раствор	ППУ 5-30
H_2R (0,3 М HCl)	545	550
HR^- (pH~4)	430	430
R^{2-} (pH~11)	605	610

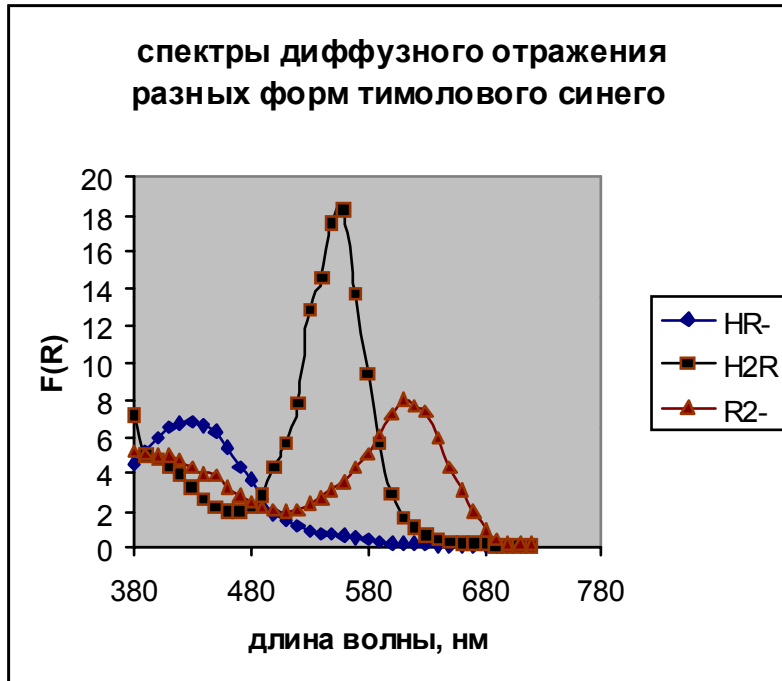


Рис. 2

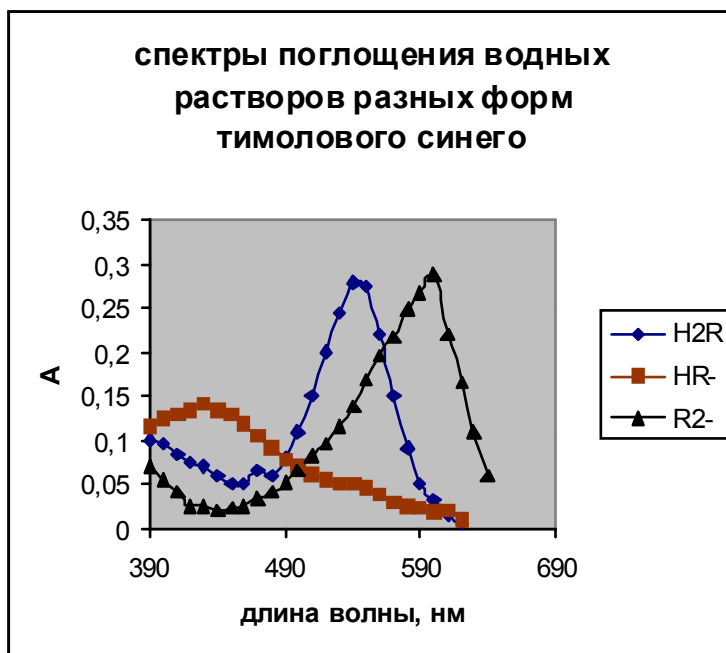


Рис. 3

5. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения с применением пенополиуретанов

Были изучены факторы, влияющие на диффузное отражение: толщина слоя образца, его влажность и концентрация сорбатов.

5.1 Толщина поглощающего слоя

Проблема измерения диффузного отражения сорбатов на ППУ при различной толщине слоя возникает при практической реализации сорбционно-спектроскопических методик анализа, поскольку полимеры выпускаются промышленностью в виде листов различной толщины, объемных упаковочных и набивочных материалов и др. Поэтому геометрические параметры таких сорбентов весьма разнообразны.

В работе [16] показано, что независимо от β красителя и типа ППУ с увеличением толщины слоя l диффузное отражение уменьшается, а оптические артефакты, связанные с изменением l , исчезают при $l > 4$ мм.

Эксперимент состоял в следующем: после установления равновесия, таблетку ППУ извлекали из раствора, высушивали фильтровальной бумагой до влажного состояния и измеряли диффузное отражение, затем таблетку разрезали и вновь проводили измерения.

Полученные зависимости говорят о том, что оптимальный размер образца соответствует размерам кюветы прибора, при толщине поглощающего слоя < 4 мм в формировании сигнала участвуют дно и стенки кюветы.

На рис. 4 и в табл. 9 приведены зависимости величины диффузного отражения от толщины поглощающего слоя.

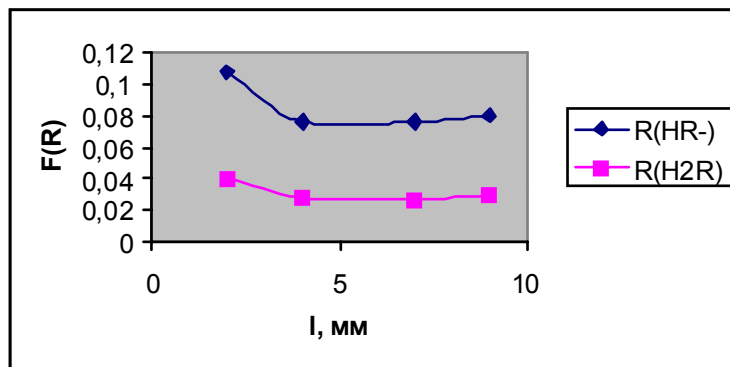


Рис. 4. Зависимость диффузного отражения тимолового синего, сорбированного на ППУ 5-30 от толщины поглощающего слоя

Таблица 9

Зависимость диффузного отражения от толщины поглощающего слоя

$l, \text{ см}$	$R(HR-)$	$R(H2R)$
2	0,10775	0,037
4	0,07625	0,028
7	0,08625	0,0265
9	0,09225	0,0315

5.2 Влажность образцов

Показано [16], что диффузное отражение воздушно-сухих образцов по сравнению с влажными незначительно уменьшается, что обусловлено увеличением в этом направлении эффективной толщины поглощающего слоя и коэффициента рассеяния света; по этой же причине эффект влияния влажности больше при меньших длинах волн.

Для изучения изменения диффузного отражения в зависимости от влажности образцов, спектры сорбатов снимали по мере высыхания объектов на воздухе. Полученные данные отображены на рис. 5, 6.

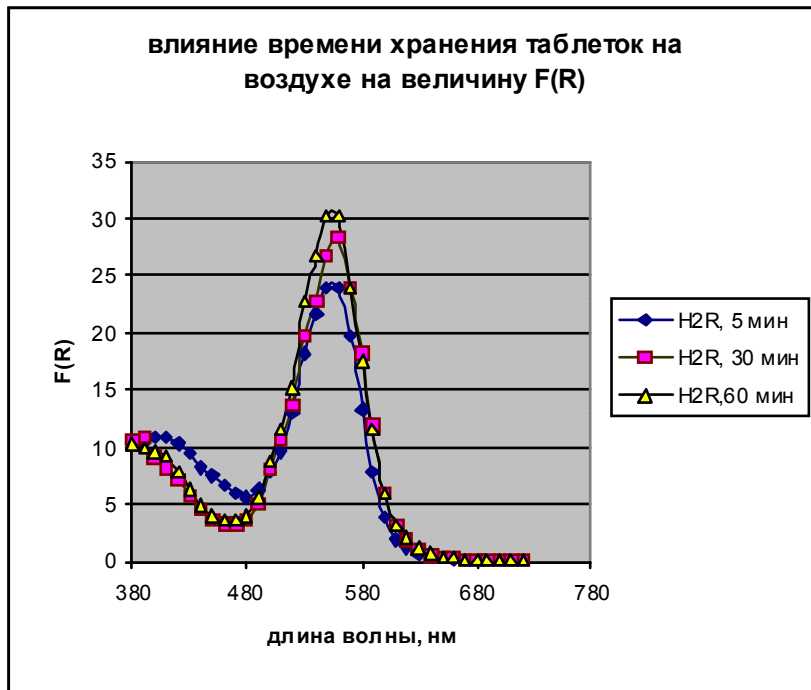


Рис. 5. Спектры диффузного отражения сорбатов нейтральной формы красителя от времени хранения на воздухе ($V=25$ мл, $c=2 \cdot 10^{-5}$)

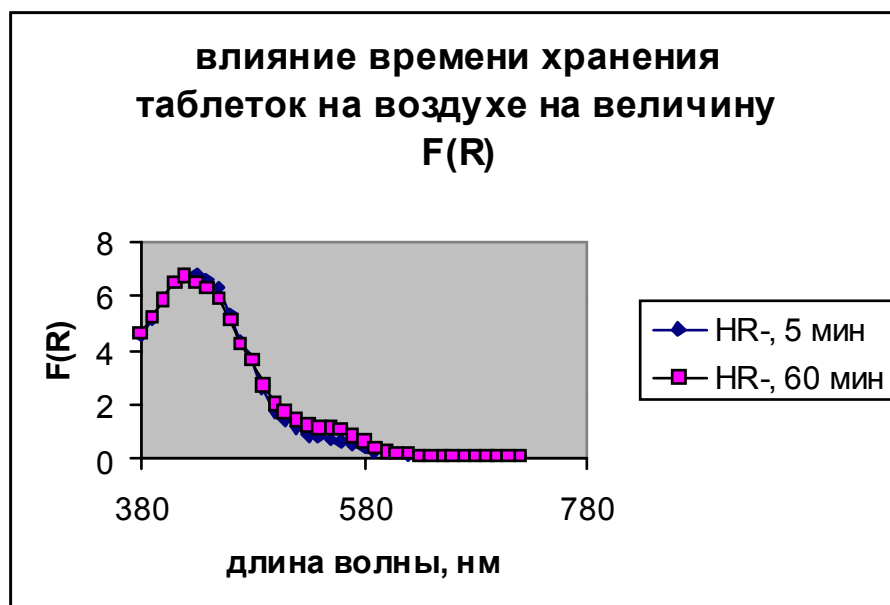


Рис. 6. Спектры диффузного отражения сорбатов однозарядной формы красителя от времени хранения на воздухе ($V=25$ мл, $C=1 \cdot 10^{-5}$)

Видно, что изменения сигнала по мере высыхания таблетки не превышают 20%.

5.3 Концентрационные зависимости

Изучена зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации сорбатов в фазе ППУ 5-30. Полученные данные приведены в таблице 10. Градуировочные зависимости приведены на рис. 7. В табл. 11 приведены уравнения градуировочных графиков и рассчитанные по ним значения относительных (C_{\min} , моль/г) и абсолютных (C_{\min} , моль) пределов обнаружения.

Таблица 10

Зависимость функции Кубелки–Мунка от концентрации сорбатов разных форм красителя

H ₂ R		HR ⁻		R ²⁻	
a*10 ³ , моль/г	F(λ=560 нм)	a*10 ³ , моль/г	F(λ=430 нм)	a*10 ³ , моль/г	F(λ=610 нм)
4,3	0,84	5,3	1,23	5,3	1,04
9,3	1,73	7,3	1,93	7,3	9,66
18,9	3,64	19,5	5,62	19,5	5,06
28,2	5,06	51,7	9,23	51,7	10,65
46,5	17,53	150,6	9,89		
95,4	19,84	208,1	13,72		
194,3	34,72				

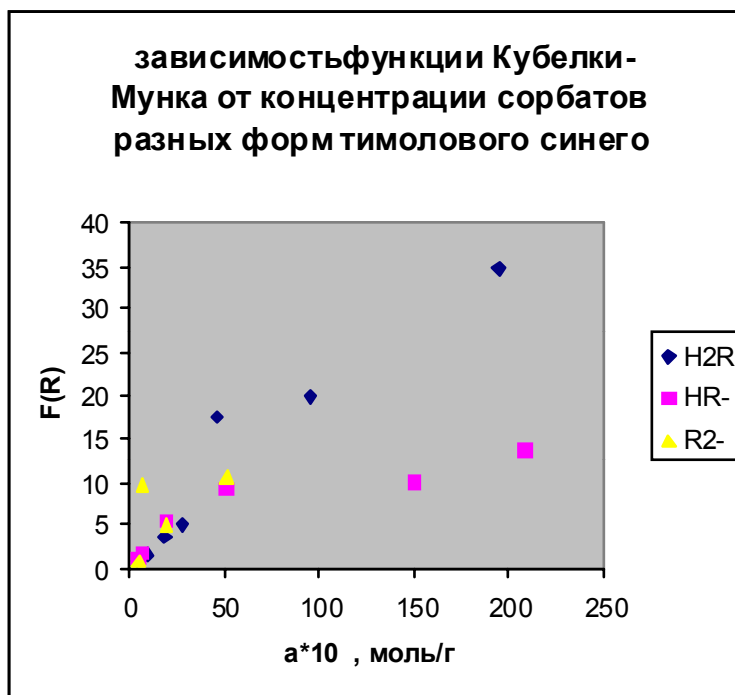


Рис. 7. Зависимость функции Кубелки-Мунка от концентрации сорбатов

Таблица 11

Метрологические характеристики сорбционно- фотометрических методик определения разных форм тимолового синего

Форма красителя	Молярный коэффициент поглощения	Уравнение градуировочного графика	C_{\min} , моль/г	C_{\min} , моль	S_p
H_2R	$2.8 \cdot 10^4$	$F(R)=1.74 \cdot 10^6 C$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-10}$	0.016
HR^-	$1.4 \cdot 10^4$	$F(R)=6.5 \cdot 10^5 C$	$3.6 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	0.034
R^{2-}	$2.6 \cdot 10^4$	$F(R)=2.1 \cdot 10^6 C$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-10}$	0.059

Из сравнения величин молярных коэффициентов поглощения и пределов обнаружения для разных форм тимолового синего видно, что, чем выше молярный коэффициент поглощения, тем ниже предел обнаружения. В литературе [16] показано, что коэффициенты чувствительности сорбционно- фотометрического определения красителей пропорциональны значениям их молярных коэффициентов поглощения в водных растворах.

Пределы обнаружения могут быть снижены, по крайней мере на порядок, при увеличении объема раствора на стадии сорбции.

Таким образом, по пределам обнаружения спектроскопия диффузного отражения относится к чувствительным методам аналитической химии.

ВЫВОДЫ

1. Изучена сорбция разных форм тимолового синего на ППУ 5-30. Показано, что нейтральная форма сорбируется на 90%, однозарядная – на 50%, а двухзарядная форма не сорбируется вовсе.
2. Рассчитанные изотермы сорбции для нейтральной и однозарядной форм тимолового синего относятся к L-типу.
3. Проведено сравнение спектров поглощения водных растворов красителя и спектров диффузного отражения сорбатов. Показано, что при переходе в фазу сорбента не наблюдается никаких существенных изменений ни в форме спектров, ни в положении максимумов.
4. Показано, что функция Кубелки-Мунка линейно связана с концентрацией красителя в фазе ППУ при концентрациях красителя $\sim 10^{-6}$ – 10^{-5} М. Рассчитанные пределы обнаружения для нейтральной, однозарядной и двухзарядной форм тимолового синего равны $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль/г, $1,4 \cdot 10^{-8}$ моль/г и $2,6 \cdot 10^{-8}$ моль/г соответственно. Наблюдается корреляция между пределами обнаружения и значениями молярных коэффициентов поглощения для разных форм красителя: чем больше молярный коэффициент поглощения, тем ниже предел обнаружения.
5. Сравнение абсолютных пределов обнаружения равных $6 \cdot 10^{-10}$ моль, $2 \cdot 10^{-9}$ моль, $7 \cdot 10^{-10}$ моль для нейтральной, однозарядной и двухзарядной форм соответственно, указывает на высокую чувствительность сорбционно-фотометрических методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриенко С.Г. Пенополиуретан. Старый знакомый в новом качестве // Соросовский образовательный журнал. 1998. №8.
2. Braun T., Farag A.B.// Talanta. 1972. V.19. №6.P.828.
3. Bowen H.J.M. // J. Chem. Soc. A. 1970. №7.P.1082.
4. Lo V.S.K., Chow A. // Talanta. 1981. V.28. №3. P.157.
5. Braun T., Farag A.B. // Talanta. 1975. V.22. №10. P.699.
6. Oren J.J., Gough K.M., Gesser H.D. et.al. // J. Chem. Soc. 1979. V.57. №15. P.2032.
7. Braun T., Farag A.B., Maloney M.B. // Anal. Chim. Acta. 1977. V.93. №1. P.191.
8. Lo V.S.K., Chow A. // Anal. Chim. Acta. 1979. V.106. N1. P.161.
9. Schumack L., Chow A. // Talanta. 1987. V.34. N11. P.957.
10. Hamon R.F., Khan A.S., Chow A. // Talanta. 1982. V. 29. N4. P.313.
11. Chow A., Branach W., Chance J. // Talanta. 1990. V37. N4. P.407.
12. Christensen J.J., Eatough D.J., Izatt R.M. // Chem. Rev. 1974. V.74. P.351.
13. Хираока М. Краун–соединения. М.: Мир. 1986. 363 с.
14. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Мышак Е.Н., Рунов В.К.// Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1296.
15. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Малиновская Н.В., Рунов В.К.//Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 710.
16. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Косырева О.А., Гурарий Е.Я., Рунов В.К.// Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 4. С. 368
17. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Мышак Е.Н., Рунов В.К.// Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 2. С. 318.
18. Макроциклические соединения в аналитической химии/ Под ред. Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина. М.: Наука, 1993. 320 с.