

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра аналитической химии и химической экологии

**ПРИМЕНЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНО-НАСЫЩЕННЫХ ФАЗ НЕИОННЫХ  
ПАВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
РЕЗОРЦИНА**

**АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки II курса 251 группы

направления 04.04.01 Химия

Института химии

Фоминой Евгении Сергеевны

Научный руководитель

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

С.Ю. Доронин

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

Т. Ю. Русанова

подпись, дата

Саратов 2016

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Одной из актуальных проблем современной аналитической химии является определение резорцина в различных объектах, так как он широко применяется в синтезе органических соединений, в качестве важного органического первичного материала в связывающих растворах, УФ-адсорбентах, красителях, взрывчатых веществах. Ранее, на кафедре аналитической химии и химической экологии, было изучено цветометрическое определение резорцина по реакции диазотирования 4-нитроанилина и последующего азосочетания с использованием мицеллярной экстракции комбинированными системами на основе катионных и анионных ПАВ (представитель – ОП-10). Однако, следует отметить, что разработанные ранее методики осложнены большим числом применяемых реактивов (более 6 компонентов), которые необходимо добавлять в реакционную смесь, что сопряжено с ростом случайных погрешностей при выполнении определений. Кроме того, применение катионных ПАВ в смеси с неионными практически не снижает предел обнаружения резорцина.

**Научная новизна.** В данной работе исследовано влияние концентрации NaOH и этанола на характер формирования мицеллярно-насыщенных фаз неионных ПАВ на примере оксиэтилированных алкилфенолов ОП-10, Тритон X-100, Тритон X-114. Установлена закономерность увеличения объема мицеллярной фазы нПАВ от его массовой доли в системе. Установлены оптимальные условия для экстракции в фазы нПАВ продукта взаимодействия 4-нитрофенилдиазония с резорцином в системах: 4-нитроанилин – нитрит-ион – NaOH – этанол – нПАВ. Получены оптимизированные растворы реактантов, состоящие из смеси нПАВ, 4-нитроанилина, нитрита натрия и этанола, позволяющие в 3 раза сократить число операций при выполнении методики определения резорцина. Показано, что из всех исследованных ПАВ такие растворы применимы лишь на основе Тритона X-100 и Тритон X114, в отличие от ОП-10. Показана эффективность применения для определения резорцина цветометрического подхода и построения профиля лепестковых диаграмм в

координатах интенсивностей параметров цветности R, G, B для двух аналитических реакций.

**Практическая значимость.** Результаты исследований позволили внедрить новые способы определения резорцина в различных объектах максимально быстрым и чувствительным способом.

**Цель настоящего исследования.** Провести исследования применения мицеллярно-насыщенных фаз различных неионных ПАВ для оптимизации приготовления рабочих растворов реактантов, а также на цветометрические характеристики определения резорцина по реакциям взаимодействия с 4-нитрофенилдиазонием и ионами  $Fe^{3+}$ .

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

- исследовать влияние концентрации гидроксида натрия и этанола на характер формирования мицеллярно-насыщенных фаз неионных ПАВ на примере оксиэтилированных алкилфенолов ОП-10, Тритон X-100, Тритон X-114.

- установить оптимальные условия для экстракции в фазы нПАВ продукта взаимодействия 4-нитрофенилдиазония с резорцином в системах: 4-нитроанилин – нитрит-ион – NaOH – этанол – нПАВ.

- установить условия, в которых растворы реактантов, состоящие из смеси нПАВ, 4-нитроанилина, нитрита натрия и этанола, сократят количество стадий определения резорцина.

- показать эффективность применения для определения резорцина цветометрического подхода.

**Объекты и методы исследования.**

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, ч.д.а, концентрированная, плотность 1,19 г/мл. Рабочие концентрации готовили разбавлением исходного концентрированного раствора.

Гидроксид натрия (NaOH, ч.д.а., ГОСТ 9285 - 78). Для приготовления исходного раствора концентрацией 10 М его навеску 200 г переносили в мерную колбу объемом 500 мл и растворяли в дистиллированной воде. Концентрацию NaOH варьировали разбавлением 10 М раствора.

Неионный ПАВ - ОП-10 ( $R_2C_6H_3O(C_2H_4O)_n$ , где  $R=C_8-C_{12}$ ,  $n=10-12$ ). ГОСТ 8433-81, массовая доля основного вещества 82%. Для приготовления исходного 20% раствора навеску 24,5 г реактива растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Рабочие концентрации ОП-10 варьировали разбавлением исходного 20% раствора.

Неионный ПАВ Triton X-100  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$  ( $n = 9-10$ ). Массовая доля основного вещества 99%. Для приготовления исходного 20% раствора навеску 20,2 г реактива растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Рабочие концентрации Triton X-100 варьировали разбавлением исходного 20% раствора.

Неионный ПАВ Triton X-114  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$  ( $n = 7-8$ ). Массовая доля основного вещества 99%. Для приготовления исходного 20% раствора навеску 20,2 г реактива растворяли в 100 мл дистиллированной воды. Рабочие концентрации Triton X-114 варьировали разбавлением исходного 20% раствора.

Нитрит натрия ( $NaNO_2$ ), ГОСТ 4197-74, х.ч., дважды перекристаллизованный из горячей воды. Для приготовления исходного раствора нитрита натрия концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  М навеску массой 0,3440 г переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки.

4-Нитроанилин ( $C_6H_6N_2O_2$ ), ГОСТ 5274-75, ч., перекристаллизованный из воды. Для приготовления исходного раствора концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  М навеску 0,3450 г реактива растворяли в мерной колбе вместимостью 25 мл в этаноле спирте.

Резорцин ( $C_6H_6O_2$ ). Для приготовления исходного раствора концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$  М навеску 0,0275 г растворяли в мерной колбе вместимостью 25 мл дистиллированной воде. Во всех исследованиях применяли очищенный сублимацией резорцин. Для очистки резорцина от

примесей применяли установку. Для этого навеску резорцина (~3,84 г) помещали в фарфоровую чашку и нагревали на песчаной бане при  $T = 115-120^{\circ}\text{C}$ . Сублимированный очищенный резорцин собирали со стенок стеклянной воронки.

### **Структура и объем работы.**

Работа состоит из введения, двух глав, выводов, библиографического списка, состоящего из 57 наименований, приложения. Работа изложена на 71 листах, включает 16 таблиц и 33 рисунков.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, изложены новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель и задачи работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы (57 источников) по методам определения резорцина в различных объектах. Указаны соответствующие метрологические характеристики методик определения резорцина.

**Во второй главе** описаны материалы, использованные в работе.

В подглаве **2.2** рассматриваются: выбор оптимальных условий фазового разделения системы, 4-нитроанилин –  $\text{NO}_2^-$  - резорцин – этанол – нПАВ, мицеллярная среда на основе ОП-10. Проводится оценка формирования двухфазных систем при различных концентрациях ОП-10 и влияние концентрации NaOH, а также характер фазового разделения при варьировании объемной доли этанола. Выясняется влияние порядка смешивания и приготовления растворов на особенности фазового разделения системы.

В подглаве **2.2.3** рассматривается мицеллярная среда на основе Тритона X-114, проводится оценка формирования двухфазных систем при различных концентрациях Тритона X-114 и влияние концентрации NaOH, а также характер фазового разделения при варьировании объемной доли этанола.

В подглаве **2.3** рассматривается: цветометрическое исследование системы: резорцин – Тритон – NaOH, проводится изучение реакции

комплексообразования резорцина с  $\text{Fe}^{3+}$  и исследование реакции азосочетания резорцина с 4-нитро-фенилдиазонием.

### Основное содержание работы:

Установлена закономерность увеличения объема фазы, насыщенной нПАВ, от массовой его доли в системе ( $V_{\text{ф}} - \omega_{\text{нПАВ}}$ ) при оптимальной концентрации NaOH (2,8 М). На примере системы ОП-10 - NaOH представлена зависимость объема мицеллярной фазы нПАВ от его концентрации (рис. 1 а, б). Как видно из рис. 1, размер мицеллярной фазы линейно зависит от концентрации ОП-10. Аналогичные зависимости получены и для других ПАВ, применяемых в работе (Triton X-100 и Triton X-114).

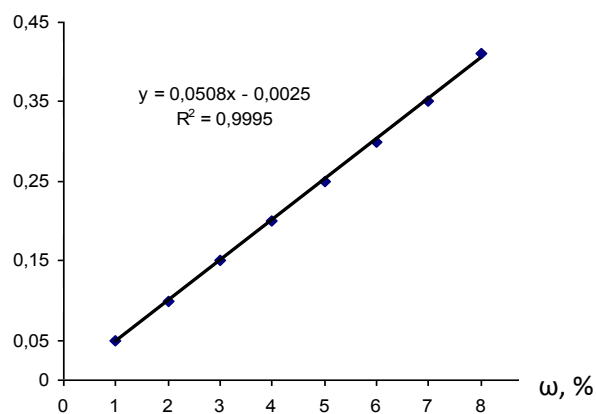
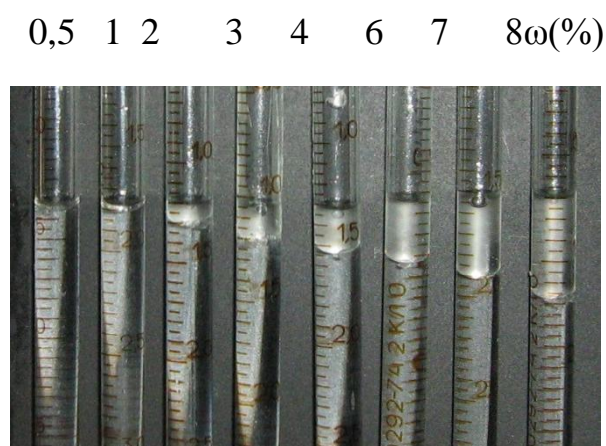


Рис. 1 а. Характер фазового разделения в системе ОП-10 – NaOH в зависимости от  $\omega(\text{ОП-10})$ .

Рис. 1 б. Линейная зависимость объема мицеллярной фазы ОП-10 от его концентрации.

Был исследован процесс фазового разделения растворов нПАВ на примере ОП-10. Для этого в семь пробирок емкостью 10 мл добавляли по 1,5 мл 20%-ного раствора ОП-10, создавая при этом его концентрацию 6%. Затем последовательно в пробирки прибавляли 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; и 3,5 мл 10М раствора NaOH для создания его концентраций соответственно от 1М до 7М. Общий объем полученных растворов до 5 мл доводили дистиллированной водой. Полученные результаты представлены на рис. 2.

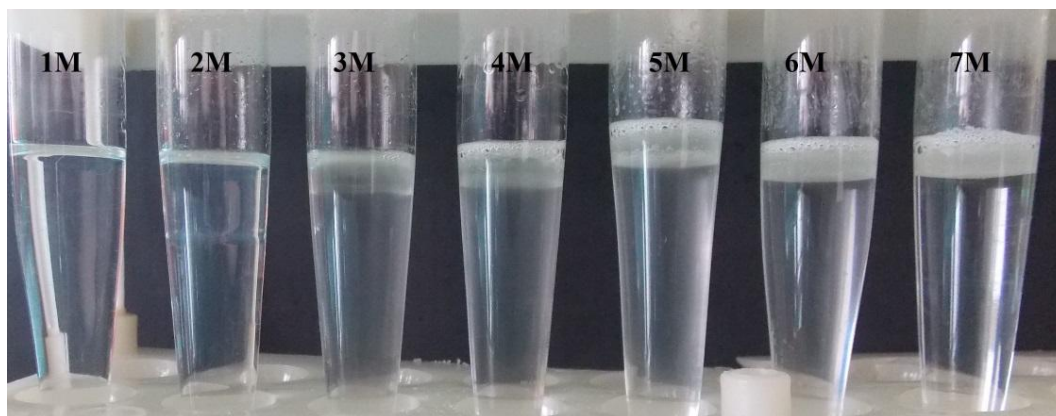


Рисунок 2. Влияние концентрации NaOH на характер фазового разделения системы ОП-10 – NaOH (через 12 часов).

Из рисунка видно, что для системы ОП-10 – NaOH характерно отсутствие фазового разделения при концентрации NaOH  $\leq 2$  М. Фазовое разделение ОП-10, включающее ароматическое кольцо, достигается в интервале концентраций NaOH 2-6 М, твердая фаза ПАВ в таких системах фиксируется при концентрациях NaOH более 6 М.

Исследования фазового разделения системы 4-нитроанилин –  $\text{NO}_2^-$  - резорцин – этанол – нПАВ проводили при различных концентрациях NaOH в растворе (табл. 1). Для этого в 5 пробирок емкостью 10 мл вносили по 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М спиртового раствора 4-НА, 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{NaNO}_2$ , добавили 0,5 мл  $\text{HCl}$  1 М перемешивали и выдерживали смесь в течении 5 минут, затем вносили 0,1 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  М резорцина, 1,5 мл 20% ОП-10, 0,5 мл этанола и добавляли NaOH для создания различных концентраций и  $\text{H}_2\text{O}$  по данным из таблицы 3. Полученные растворы тщательно перемешивали и фиксировали разделение фаз цифровым фотоаппаратом (рисунок 6).

Таблица 1. Концентрации и аликвотные части 20%-ного раствора ОП-10 и NaOH

№	$c(\text{NaOH}), \text{M}$	$V(10 \text{ M NaOH}), \text{мл}$	$V(\text{H}_2\text{O}), \text{мл}$
1	2,2 М	1,1	1,1
2	2,4 М	1,2	1,0

3	2,6 М	1,3	0,9
4	2,8 М	1,4	0,8
5	3,0 М	1,5	0,7
6	3,2 М	1,6	0,6
7	3,4 М	1,7	0,5
8	3,6 М	1,8	0,4

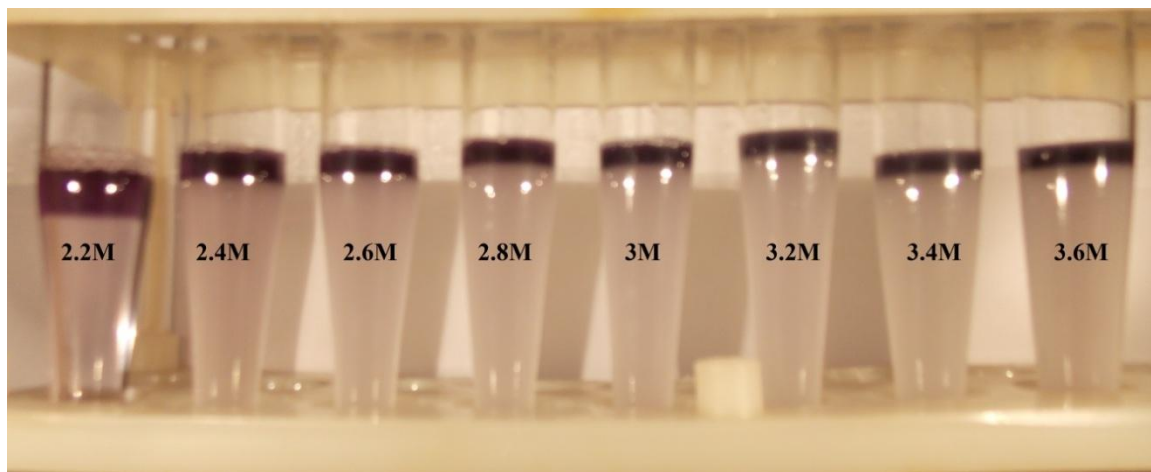


Рисунок 3. Характер фазового разделения в системе 4-NA -  $\text{NO}_2^-$  - резорцин – ОП-10 – этанол в зависимости от  $c_{\text{NaOH}}$ .  $C_{4\text{-NA}} = c_{\text{NO}_2^-} = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{\text{рц}} = 4 \cdot 10^{-6}$  М,  $c_{\text{HCl}} = 0.1$  М,  $c_{\text{ОП-10}} = 6\%$ .

Как видно из рисунка, фазовое разделение достигается при  $c_{\text{NaOH}} \geq 2,4$  М констатируется помутнение растворов с последующим разделением фаз. Для дальнейшего изучения процессов мицеллярной экстракции была выбрана концентрации NaOH – 2,8 М, так как ПАВ-обогащенная фаза становилась гомогенной уже через 30 минут, а при дальнейшем увеличении концентрации NaOH заметных изменений не наблюдалось.

Изучено фазовое разделение системы 4-NA -  $\text{NO}_2^-$  - резорцин – ОП-10 – этанол – NaOH при варьировании концентрации этанола. Для этого в 5 пробирок ёмкостью 10 мл вносили по 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М спиртового раствора 4-НА, 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{NaNO}_2$ , добавили 0,5 мл HCl 1 М перемешивали и выдерживали смесь в течении 5 минут, затем вносили 0,1 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  М резорцина, 1,5 мл 20%-ного раствора ОП-10, этанол, разные алиquotы, представленные в



табл. 2 и добавляли в каждую пробирку по 1,4 мл 10М NaOH, затем систему доводили дистиллированной водой до общего объема 5 мл. При создании концентрации этанола (объемной доли,  $\phi$ ) учитывали его содержание в растворе 4-НА.

Таблица 2. Концентрации и аликвотные части этанола

№	C(ОП-10), %	V (95% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH), мл	$\phi$ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH), %	V(H <sub>2</sub> O дисц.), мл
1	6	0,2	5,7	1,1
2		0,4	9,5	0,9
3		0,6	13,3	0,7
4		0,8	17,1	0,5
5		1,0	20,9	0,3

Исследование влияния объемной доли (5,7 - 20,9 об. %) этанола на способность к фазовому разделению системы 4-нитроанилин – нитрит-ион – резорцин – ОП-10 – NaOH показало, что уже при  $\phi$ (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 13,3% достигается изотропность водной и мицеллярной фаз. При этом объем мицеллярной фазы возрастает незначительно, а скорость фазового разделения увеличивается в 2-3 раза, что способствует сократить время для достижения равновесных состояний в таких системах. Таким образом, установлено, что оптимальными для разделения фаз в исследуемой системе являются: концентрация NaOH ~2,8 М, объемная доля этанола ~13,3%.

Исследования фазового разделения системы 4-нитроанилин – NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – резорцин – этанол – Тритон X-100 проводили при различных концентрациях NaOH в растворе (табл. 3). Для этого в 5 пробирок емкостью 10 мл вносили по 0,1 мл 1·10<sup>-2</sup> М спиртового раствора 4-НА, 0,1 мл 1·10<sup>-2</sup> М NaNO<sub>2</sub>, добавили 0,5 мл HCl 1 М перемешивали и выдерживали смесь в течении 5 минут, затем вносили 0,1 мл 2·10<sup>-4</sup> М резорцина, 1,5 мл 20% Triton X-100, 0,5 мл этанола и добавляли NaOH для создания различных концентраций и H<sub>2</sub>O по данным табл. 3. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Таблица 3. Концентрации и аликвотные части 20%-ного раствора Triton X-100 и NaOH

$c(\text{NaOH}), \text{M}$	$V(10 \text{ M NaOH}), \text{мл}$	$V(\text{H}_2\text{O}), \text{мл}$
2,2 М	1,1	1,1
2,4 М	1,2	1,0
2,6 М	1,3	0,9
2,8 М	1,4	0,8
3,0 М	1,5	0,7
3,2 М	1,6	0,6
3,4 М	1,7	0,5
3,6 М	1,8	0,4

Изучено фазовое разделение системы 4-НА -  $\text{NO}_2^-$  - резорцин – Тритон X-100 – этанол – NaOH при варьировании концентрации этанола. Для этого в 5 пробирок ёмкостью 10 мл вносили по 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М спиртового раствора 4-НА, 0,1 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{NaNO}_2$ , добавили 0,5 мл  $\text{HCl}$  1 М перемешивали и выдерживали смесь в течении 5 минут, затем вносили 0,1 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  М резорцина, 1,5 мл 20%-ного раствора Тритона X-100, этанол, разные аликвоты, представленные в табл. 4 и добавляли в каждую пробирку по 1,4 мл 10М NaOH, затем систему доводили дистиллированной водой до общего объема 5 мл. Полученные результаты представлены на рис. 4. При создании концентрации этанола (объемной доли,  $\phi$ ) учитывали его содержание в растворе 4-НА.

Таблица 4. Концентрации и аликвотные части этанола

$c(\text{Triton X-100}), \%$	$V(95\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \text{мл}$	$\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \%$	$V(\text{H}_2\text{O}), \text{мл}$
6	0,2	5,7	1,1

	0,4	9,5	0,9
	0,6	13,3	0,7
	0,8	17,1	0,5
	1,0	20,9	0,3

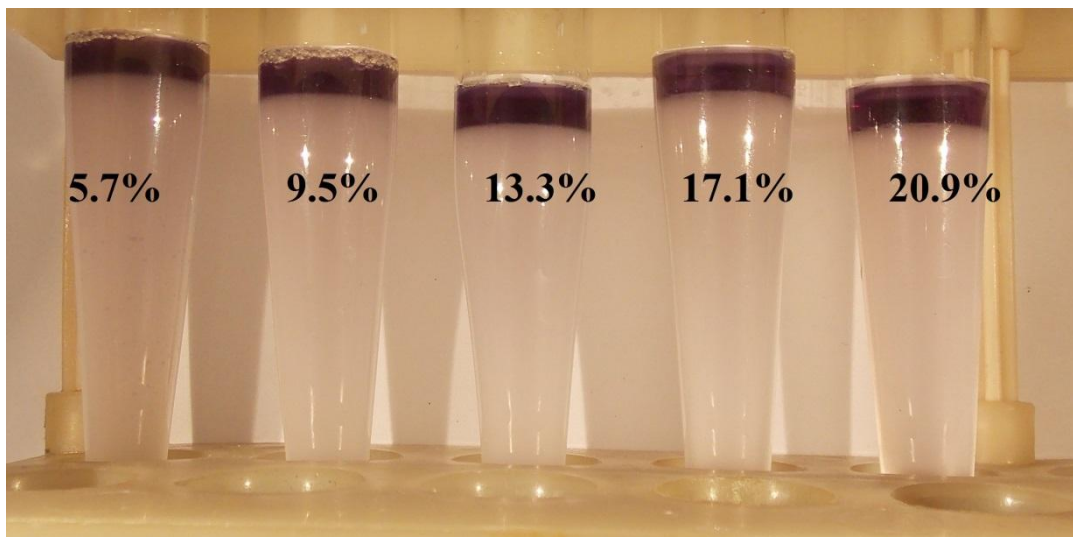


Рисунок 4. Характер фазового разделения в системе 4-НА – нитрит-ион – резорцин – Triton X-100 в зависимости от  $\varphi_{\text{этанол}}$  через 30 минут после сливания:  $c_{4\text{-НА}} = c_{(\text{NO}_2^-)} = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{\text{HCl}} = 0,1$  М,  $c_{\text{Рц}} = 4 \cdot 10^{-6}$  М,  $c_{\text{Triton X-100}} = 6\%$ ,  $c_{\text{NaOH}} = 2,8$  М.

Исследование влияния объемной доли этанола (5,7 - 20,9 об. %) на способность к фазовому разделению системы 4-нитроанилин – нитрит-ион – Рц – Тритон X-100 – NaOH показало, что уже при  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 13,3\%$  достигается изотропность водной и мицеллярной фаз. При этом объем мицеллярной фазы возрастает незначительно, а скорость фазового разделения увеличивается в 2-3 раза, что способствует сократить время для достижения равновесных состояний в таких системах. Таким образом, было установлено, что оптимальными для разделения фаз в исследуемой системе являются: концентрация NaOH  $\sim 2,8$  М, объемная доля этанола  $\sim 13,3\%$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ данных литературы глубиной 15 лет по методам определения резорцина в различных объектах. Указаны соответствующие метрологические характеристики методик определения резорцина.

2. Исследовано влияние концентрации NaOH и этанола на характер формирования мицеллярно-насыщенных фаз неионных ПАВ на примере оксиэтилированных алкилфенолов ОП-10, Тритон X-100, Тритон X-114. Установлена закономерность увеличения объема мицеллярной фазы нПАВ от его массовой доли в системе.

3. Установлены оптимальные условия для экстракции в фазы нПАВ продукта взаимодействия 4-нитрофенилдиазония с резорцином в системах: 4-нитроанилин – нитрит-ион – NaOH – этанол – нПАВ. Оптимальные концентрации в растворе:  $c_{4\text{-НА}} = c_{(\text{NO}_2^-)} = 2 \cdot 10^{-4}$  М,  $c_{\text{HCl}} = 0,1$  М,  $c_{\text{ОП-10}} = c_{\text{Тритон X-100}} = c_{\text{Тритон X-114}} = 6\%$ ,  $c_{\text{NaOH}} = 2,8$  М.

4. Получены оптимизированные растворы реагентов, состоящие из смеси нПАВ, 4-нитроанилина, нитрита натрия и этанола, позволяющие в 3 раза сократить число операций при выполнении методики определения резорцина. Показано, что из всех исследованных ПАВ такие растворы применимы лишь на основе Тритона X-100 и Тритон X114, в отличие от ОП-10.

5. Показана эффективность применения для определения резорцина цветометрического подхода и построения профиля лепестковых диаграмм в координатах интенсивностей параметров цветности R, G, B для двух аналитических реакций.