

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 СИСТЕМЫ p -НИТРОАНИЛИН – NO^{2-} –Тритон X-100
ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ α -, β -НАФТОЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки II курса 251 группы
направления 04.04.01 «Химия»
Института химии
Такшаитовой Эльмиры Иршатовны

Научный руководитель

Доцент, к.х.н.
должность, уч. степень, уч. звание


подпись, дата

И.В. Косырева
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание


подпись, дата

Т.Ю. Русанова
инициалы, фамилия

Саратов 2017 год

Введение

В современном мире химические тесты широко используются в экологической, промышленной, клинической и криминалистической сферах и обеспечивают возможность простого и недорогого анализа – качественного, полуколичественного и количественного. Тест-системы для химического анализа представляют собой простые, портативные, легкие и дешевые аналитические средства и соответствующие экспрессные методики для обнаружения и определения веществ без существенной пробоподготовки (иногда без подбора проб), без использования сложных стационарных приборов, лабораторного оборудования, самой лаборатории и сложной обработке результатов; в большинстве случаев применяют автономные средства однократного использования.

Важными факторами при создании тест-средств на органические вещества является повышение чувствительности аналитических реакций. Для того чтобы улучшить контрастность, снизить предел обнаружения, сместить равновесие реакций применяют организованные среды на основе индивидуальных поверхностно-активных веществ различной природы. Такой подход эффективно применяется для улучшения метрологических характеристик фотометрических определений различных неорганических и органических аналитов.

Актуальность работы. Тест-определение нафтолов является одной из актуальных задач аналитической химии, т.к. фенольные соединения, с одной стороны, известны как биологически активные компоненты, входящие в состав большого числа растений, твердых и жидких пищевых продуктов, а с другой стороны, широкое применение фенолов в промышленности и сельском хозяйстве приводит к тому, что они становятся чрезвычайно распространенными загрязнителями объектов окружающей среды.

Целью работы явилось разработка спектрофотометрического и цветометрического определения нафтолов с помощью системы нафтол – 4-НА – NO_2^- - Тритон-100 – NaOH – этанол.

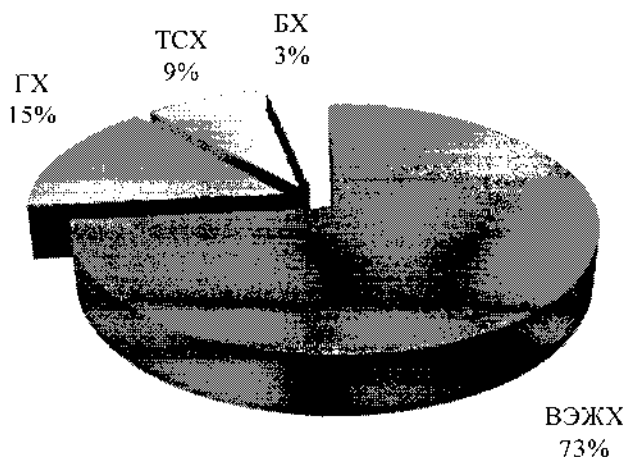
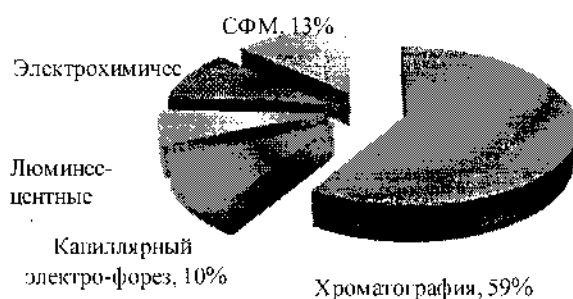
Структура работы. Магистерская работа общим объемом 71 страниц машинописного текста состоит из введения, двух основных глав: 1 глава – литературный обзор; 2 глава – экспериментальная часть (7 разделов) и заключения.

Практическая значимость: разработка тест-методик определения нафтолов в объектах окружающей среды.

Основное содержание работы

Первый раздел – литературный обзор по мицеллярная экстракция в «точке помутнения» - как способ концентрирования фенолов

Для определения полифенольных соединений применялись такие методы как хроматографические, люминесцентные, спектрофотометрические (СФМ) и капиллярный электрофорез (КЭФ). Наибольшее число публикаций (59%) приходится на долю хроматографических методов анализа, которые представлены: высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ), газовой (ГХ), тонкослойной (ТСХ), и бумажной (БХ) хроматографией



Второй раздел – экспериментальная часть, включает в себя следующие подразделы:

2.1 Реагенты и аппаратура

2.2. Исследование характеристик фазового разделения растворов ПАВ – NaOH

2.2.1 Исследование характеристик фазового разделения растворов Тритон X100 – NaOH

2.2.2 Исследование характеристик фазового разделения растворов Тритон X114 – NaOH

2.3.Изучение влияния концентрации Тритона X-100 на систему нафтол – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.3.1 Изучение влияния концентрации Тритона X-100 на систему нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.3.2 Изучение влияния концентрации Тритона X-100 на систему нафтол-1 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.4 Изучение влияния концентрации этанола на систему нафтол – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.4.1 Изучение влияния концентрации этанола на систему нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.4.2 Изучение влияния концентрации этанола на систему нафтол-1 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.5. Спектрофотометрическое исследование количественных характеристик в системе: *n*-нитроанилин – NO₂⁻ -нафтол – Тритон X-100 – NaOH– этанол

2.5.1.Спектрофотометрическое исследование количественных характеристик нафтола – 2 в системе: *n*-нитроанилин – NO₂⁻ -нафтол-2 – Тритон X-100 – NaOH– этанол

2.5.2.Спектрофотометрическое исследование количественных характеристик нафтола – 1 в системе: *n*-нитроанилин – NO₂⁻ -нафтол-1 – Тритон X-100 – NaOH– этанол

2.6.Разработка тест – методики определения нафтолов

2.6.1 Разработка тест – методики определения нафтола – 2 с помощью системы нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.6.2 Разработка тест – методики определения нафтола – 1 с помощью системы нафтол-1 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

2.7 Исследование профелей лепестковых диаграмм при тест-определении нафтолов

Тест – методика определения нафтолов.

Тест – методика определения нафтола – 2 с помощью системы нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол.

Визуально-колориметрическое определение нафтола-2:

Разработали тест – методику определения нафтола-2 с помощью системы нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол.

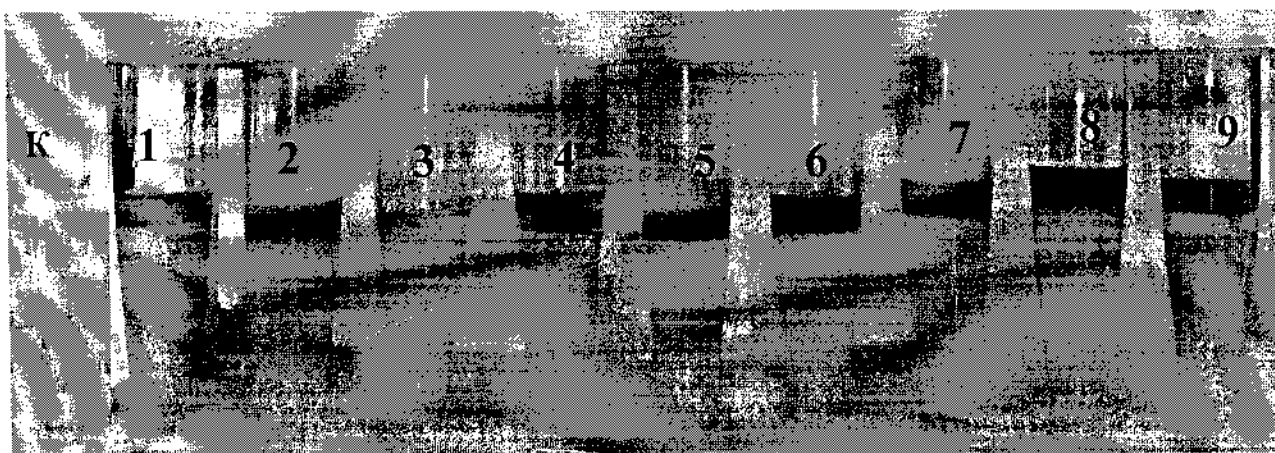


Рисунок 1 - Влияние концентрации нафтола-2 на систему нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол.

$C_{\text{нафтола-2, моль/л}} = 1 - 10^{-4}; 2 - 5 \cdot 10^{-5}; 3 - 1 \cdot 10^{-5}; 4 - 5 \cdot 10^{-6}; 5 - 4 \cdot 10^{-6}; 6 - 2 \cdot 10^{-6}; 7 - 10^{-6}; 8 - 4 \cdot 10^{-7}; 9 - 2 \cdot 10^{-7}$

Цветометрическое определение нафтола-2:

После проведения тест-определения, пробирки с растворами фотографировали фотокамерой Huawei X5.

Необходимую часть цветного изображения усредняли, применяя графический редактор Adobe PhotoShop CS5, до одного пикселя с помощью фильтра «пикселизация». После усреднения цвета, у полученного изображения определяли яркость цветовых параметров R, G, B. По полученным параметрам

строили градуировочные зависимости яркости цветового канала от логарифма концентрации нафтола-2, далее на рисунках представлены примеры зависимостей оптимальных параметров цвета от логарифма концентрации нафтола-2.

На рисунке 2 представлена зависимость яркости канала R от логарифма концентрации нафтола-2. Уравнение регрессии составляет $y = 49,6x - 185$ и коэффициент корреляции графических зависимостей равен $R^2 = 0,98$.

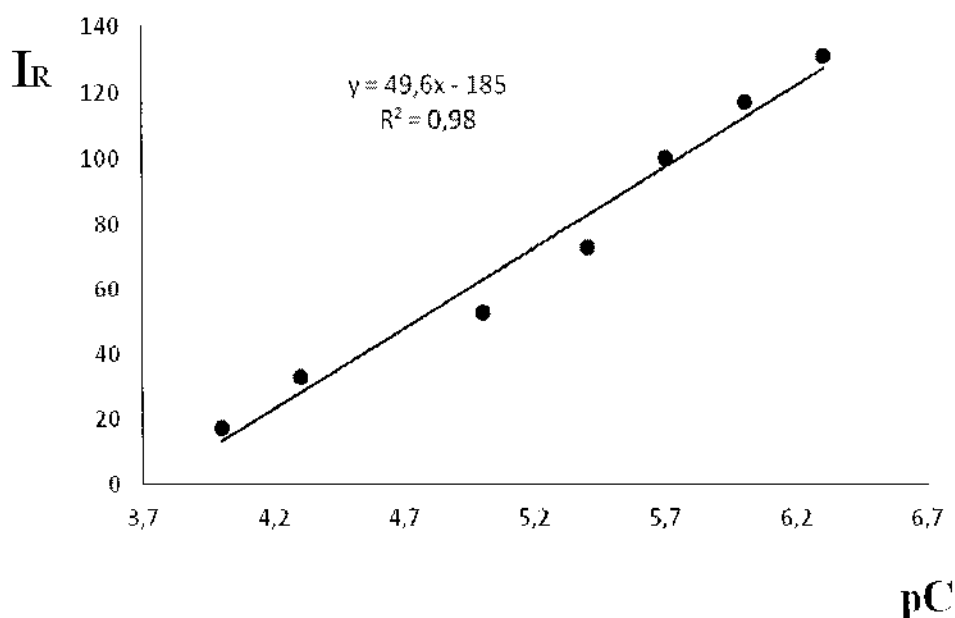


Рисунок 2 - Зависимость яркости канала R от логарифма концентрации нафтола-2 системы нафтол-2 – 4-НА – NO^{2-} - Тритон X-100 – NaOH – этанол

На рисунке 3 представлена зависимость яркости канала B от концентрации этанола. Уравнение регрессии составляет $y = 38,1x - 140$ и коэффициент корреляции графических зависимостей равен $R^2 = 0,96$.

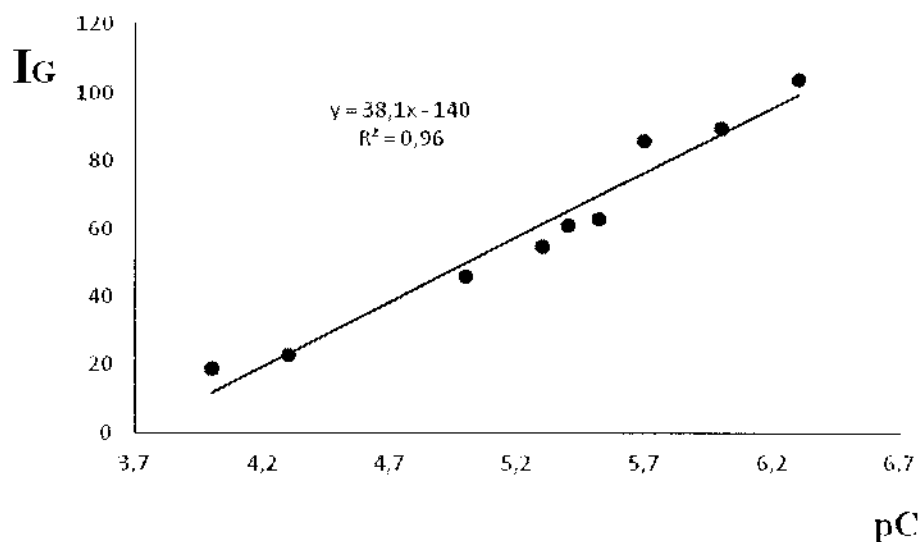


Рисунок 3 - Зависимость яркости канала В от логарифма концентрации нафтола-2 системы нафтол-2 – 4-НА – NO²⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

Как видно из рисунка 26-28 лучшим каналом по яркости (интенсивность яркости канала R= 140), по контрастности ($\Delta I_R = 120$) по чувствительности ($\text{tg}\alpha=49$), а так же коэффициенту регрессии $R^2 = 0,98$ является канал R.

Разработаны тест методики определения нафтола - 2 с помощью системы нафтол-2 – 4-НА – NO²⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол с визуально колориметрической и цветиметрической индикацией. НГОС = $5 \cdot 10^{-7}$ мг/л; ДОС = $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Тест – методика определения нафтола – 1 с помощью системы нафтол-1 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол.

Визуально-колориметрическое определение нафтола-2:

Разработали тест – методику определения нафтола-1 с помощью системы нафтол-1 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол.



Рисунок 4- Влияние концентрации нафтола-1 на систему нафтол-1 – 4-НА – NO²⁻ – Тритон X-100 – NaOH – этанол.
 $C_{\text{нафтола-2, моль/л}} = 1 - 10^{-4}; 2 - 5 \cdot 10^{-5}; 3 - 1 \cdot 10^{-5}; 4 - 5 \cdot 10^{-6}; 5 - 4 \cdot 10^{-6}; 6 - 3 \cdot 10^{-6};$
 $7 - 2 \cdot 10^{-6}; 8 - 10^{-6}; 9 - 5 \cdot 10^{-7}$

Цветометрическое определение нафтола-1:

После проведения тест-определения, пробирки с растворами фотографировали фотокамерой Huawei X5.

Необходимую часть цветного изображения усредняли, применяя графический редактор Adobe PhotoShop CS5, до одного пикселя с помощью фильтра «пикселизация». После усреднения цвета, у полученного изображения определяли яркость цветовых параметров R, G, B. По полученным параметрам строили градуировочные зависимости яркости цветового канала от логарифма концентрации нафтола-1, далее на рисунках представлены примеры зависимостей оптимальных параметров цвета от логарифма концентрации нафтола-1.

На рисунке 5 представлена зависимость яркости канала G от логарифма концентрации нафтола-1. Уравнение регрессии составляет $y = 56,1x - 222$ и коэффициент корреляции графических зависимостей равен $R^2 = 0,97$.

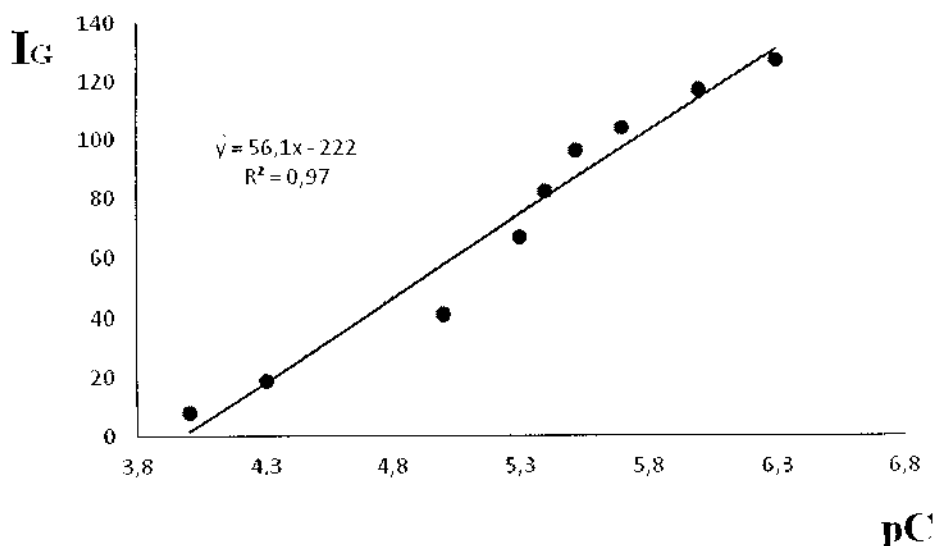


Рисунок 5 - Зависимость яркости канала G от логарифма концентрации нафтола-1 системы нафтол-1 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол

На рисунке 6 представлена зависимость яркости канала В от концентрации этанола. Уравнение регрессии составляет $y = 37,6x - 143$ и коэффициент корреляции графических зависимостей равен $R^2 = 0,99$.

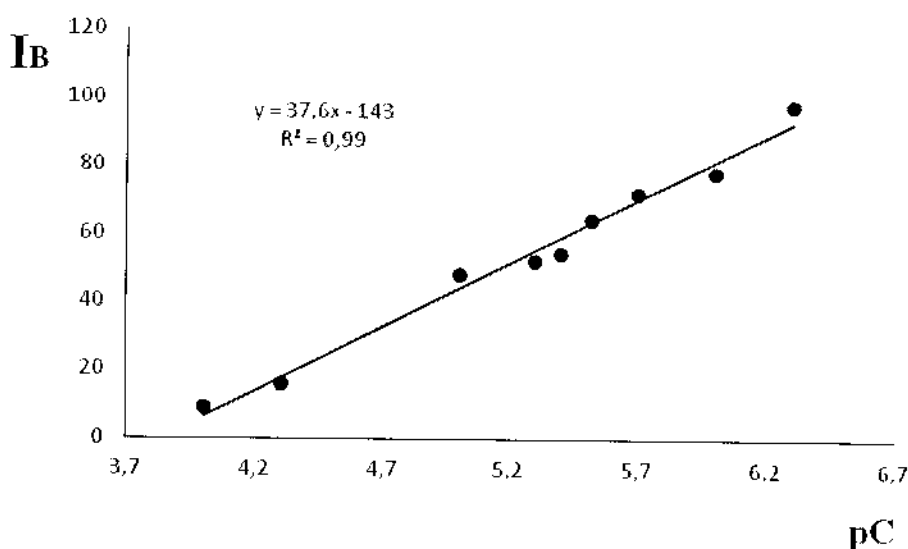


Рисунок 6 - Зависимость яркости канала В от логарифма концентрации нафтола-1 системы нафтол-1 – 4-НА – NO_2^- - Тритон X-100 – NaOH – этанол

Как видно из рисунка 29-31 лучшим каналом по яркости (интенсивность яркости канала $R = 140$), по контрастности ($\Delta I_R = 120$) по чувствительности ($\text{tg}\alpha = 49$), а так же коэффициенту регрессии $R^2 = 0,98$ является канал R.

Разработаны тест методики определения нафтола - 1 с помощью системы нафтол-1 – 4-НА – NO_2^- - Тритон X-100 – NaOH – этанол с визуально колорометрической и цветометрической индикацией. НГОС = $3 \cdot 10^{-6}$ мг/л; ДОС = $3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Спектрофотометрическое исследование количественных характеристик нафтола – 2 в системе: *n*-нитроанилин – NO_2^- -нафтол-2 – Тритон X-100 – NaOH– этанол

Спектры поглощения этой системы имеют один максимум с $\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм. При введении в систему нафтола-2 аблюдается появление полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм, при увеличении концентрации нафтола-2 наблюдается увеличение

оптической плотности. Построена зависимость оптической плотности от концентрации в системе с нафтол-2 (рисунок 7).

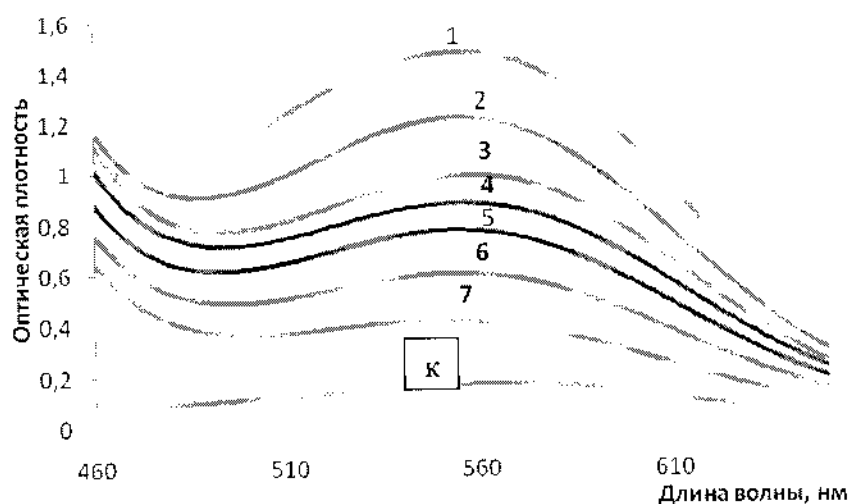


Рисунок 7 – Спектры поглощения системы нафтол-2 – 4-НА – NO₂⁻ - Тритон X-100 – NaOH – этанол относительно этанола

$c_{n\text{-нитроанилина}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $c_{\text{NaOH}} = 2,8 \text{ M}$; $\omega_{\text{Тритон}} \times 100 = 7\%$; $\varphi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 10\%$.
 $c_{\text{нафтола-2}} = 1 \cdot 10^{-4}$; 2 - $5 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1 \cdot 10^{-5}$; 4 - $5 \cdot 10^{-6}$; 5 - $4 \cdot 10^{-6}$; 6 - $2 \cdot 10^{-6}$; 7 - $1 \cdot 10^{-6}$

Концентрацию экстрагированного нафтол-2 определяли по градуировочному графику, представленному на рисунке 8.

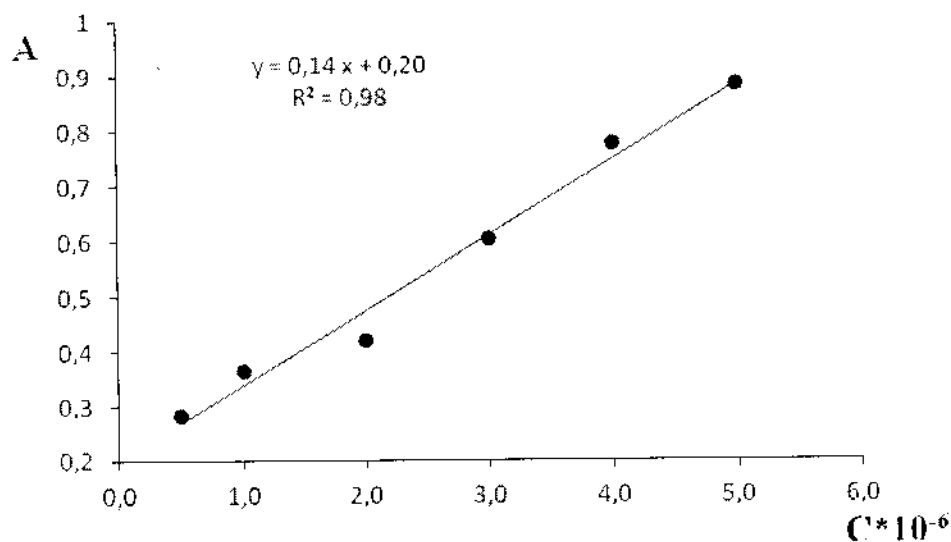


Рисунок 8 – Зависимость А от C_{нафтол-2}

Рассчитаны количественные характеристики (коэффициент распределения, D и степень извлечения, R) экстракции *нафтола-2* в исследуемой системе с учетом концентрации *нафтола-2*

Спектрофотометрическое исследование количественных характеристик *нафтола-1* в системе: *n*-нитроанилин – NO_2^- -*нафтол-1* – Тритон X-100 – NaOH– этанол

Спектры поглощения этой системы имеют один максимум с $\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм. При введении в систему *нафтола-1* аблюдается появление полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм, при увеличении концентрации *нафтола-1* наблюдается увеличение оптической плотности. Построена зависимость оптической плотности от концентрации в системе с *нафтол-1* (рисунок 9).

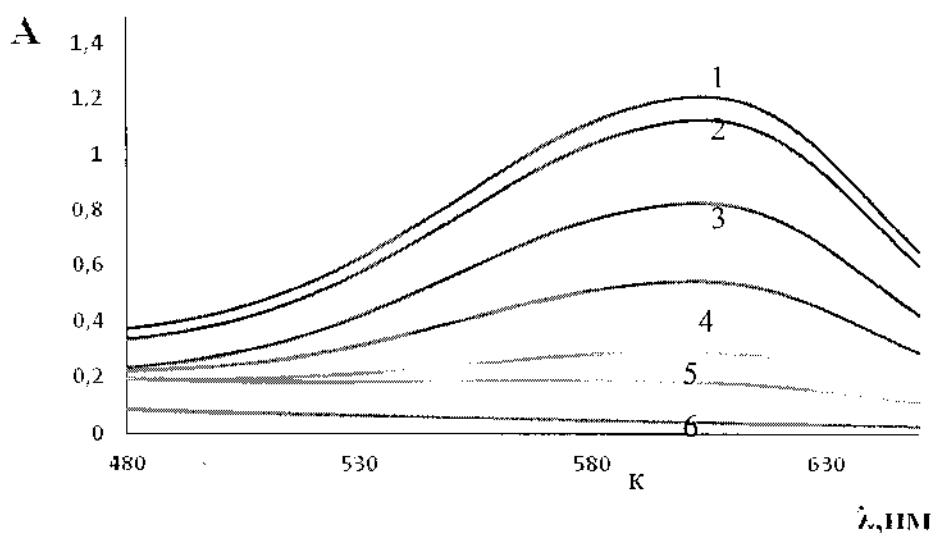


Рисунок 9 – Спектры поглощения системы *нафтол-1* – 4-НА – NO_2^- - Тритон X-100 – NaOH – этанол относительно этанола

$c_{n\text{-нитроанилина}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; $c_{\text{NaOH}} = 2,8$ М; $\omega_{\text{Тритон X100}} = 7\%$; $\varphi_{\text{C}_{21}\text{H}_{50}\text{O}_{11}} = 15\%$.
 $c_{\text{нафтола-1}} = 1 - 1 \cdot 10^{-4}$; 2 - $5 \cdot 10^{-5}$; 3 - $1 \cdot 10^{-5}$; 4 - $5 \cdot 10^{-6}$; 5 - $4 \cdot 10^{-6}$; 6 - $3 \cdot 10^{-6}$

Концентрацию экстрагированного *нафтол-1* определяли по градуировочному графику, представленному на рисунке 10.

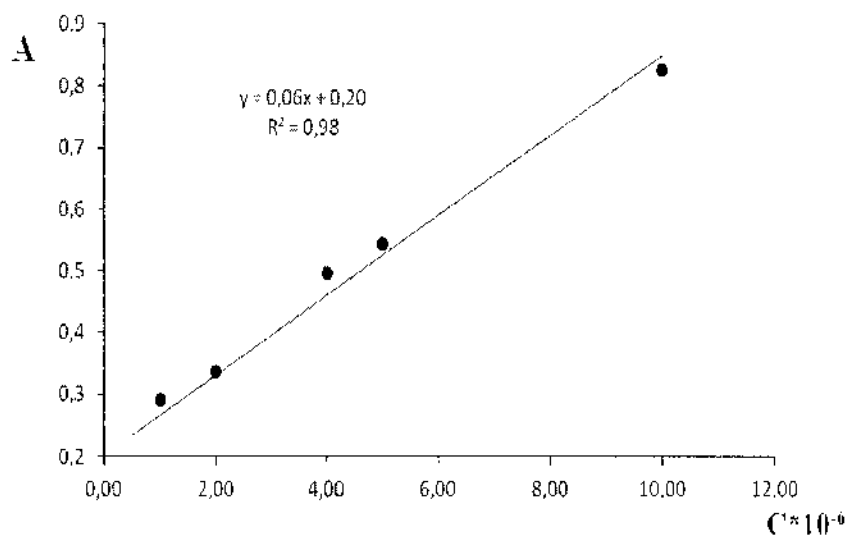


Рисунок 10 – Зависимость A от $C_{\text{нафтол-1}}$

Рассчитаны количественные характеристики (коэффициент распределения, D и степень извлечения, R) экстракции *нафтола-1* в исследуемой системе с учетом концентрации *нафтола-1*.

Для описания хромогенного эффекта реакции диазотирования 4-НА и последующего азосочетания с *нафтолами* полученные цветометрические данные представляли в виде лепестковых диаграмм с 5 осями, на которых отложены цветные координаты параметров R, G, B, M, J, K.

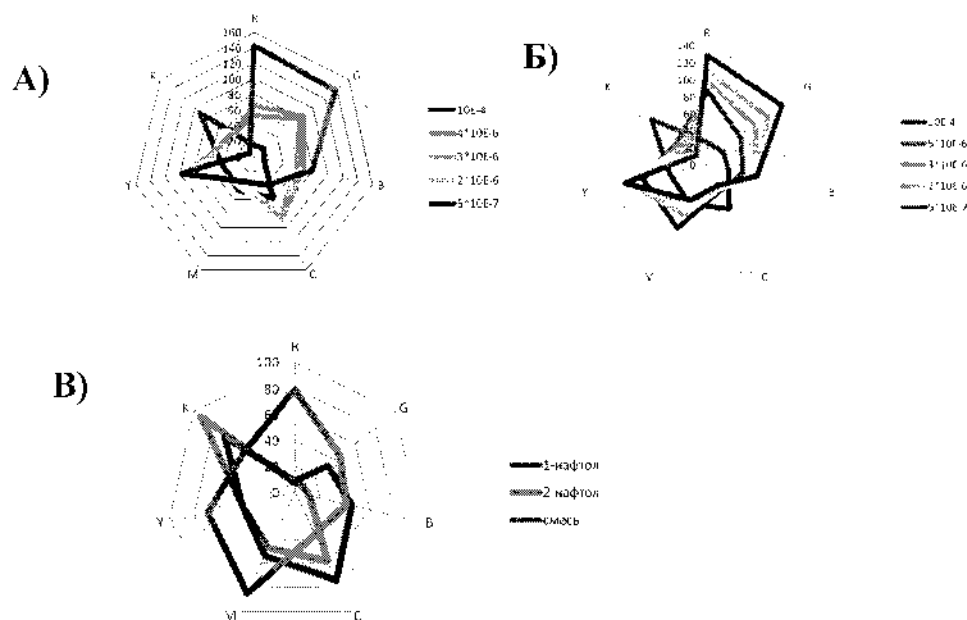


Рисунок 12 – Профили лепестковых диаграмм системы: А- α -нафтол, Б- β -нафтол, В- α, β -нафтолы ($C=10^{-5}$), их смесь.

Линейность градуировочных зависимостей наблюдалась в пределах $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$ М для нафтолов, уравнения регрессии и величина достоверности аппроксимации представлены на рисунках 12,13.

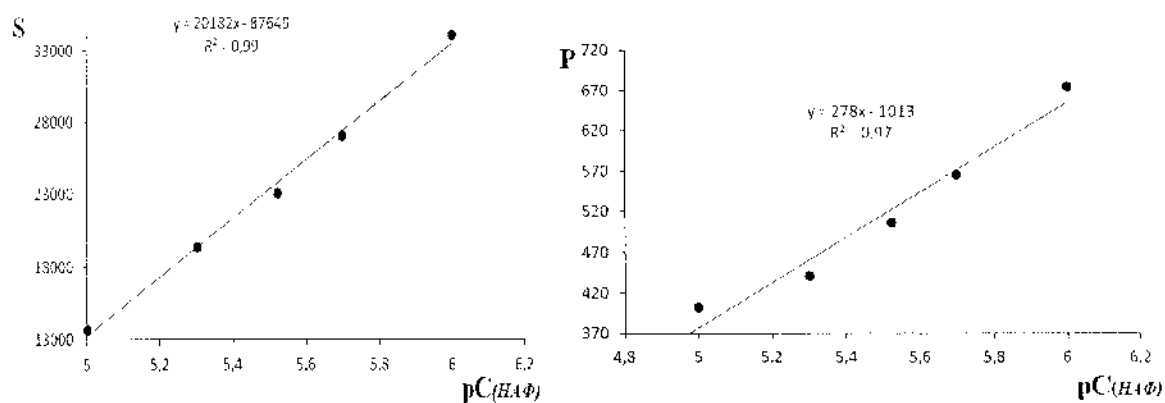


Рисунок 12 – Зависимость площади(S) и периметра(P) от логарифма концентрации α -нафтола

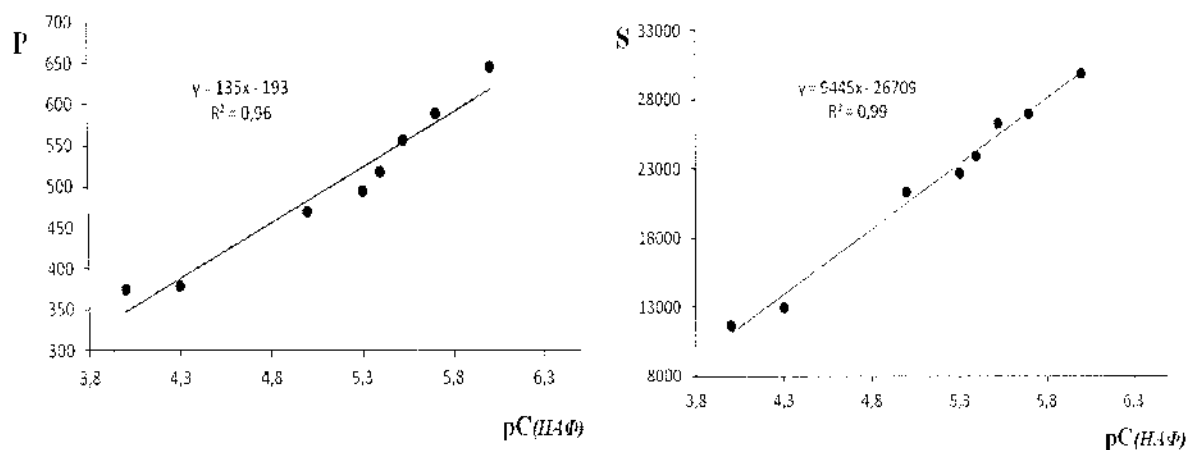


Рисунок 13 – Зависимость площади(S) и периметра(P) от логарифма концентрации β -нафтола

Заклучение

1. В данной работе был проведен анализ литературных данных по мицеллярной экстракции в «точке помутнения» - как способ концентрирования фенолов за последние 15 лет, 59% публикаций направлены на изучение хроматографических методов, в частности ВЭЖХ;
2. Для эффективного концентрирования азосоединений - продуктов взаимодействия *n*-нитрофенил - диазония с α и β - нафтолами предложена система: *n*-НА - NO²⁻ - Тритон X-100 - NaOH - этанол. Установлены оптимальные условия: 4-НА ($5 \cdot 10^{-3}$ М) - NO²⁻ ($5 \cdot 10^{-3}$ М) - Тритон X-100 (15%) - NaOH (2,2 - 2,8 М) - C₂H₅OH (7 %).
3. Разработаны методики визуально-колориметрического (НГОС = $5 \cdot 10^{-7}$ М), цветометрического (нафтол-1(канал R): $y = 37,6x - 143$, $R^2 = 0,99$; нафтол-2(канал В): $y = 49,6x - 185$, $R^2 = 0,98$; НГОС = $5 \cdot 10^{-7}$ М)
4. Проведено спектрофотометрическое исследование α и β - нафтолов, построены линейные зависимости в координатах А-С в системе: *n*-нитроанилин - NO₂⁻-нафтол- Тритон X-100 - NaOH- этанол (нафтол-1($\lambda_{\text{макс}} = 556$ нм.): $y = 0,06x + 0,20$, $R^2 = 0,98$; нафтол-2($\lambda_{\text{макс}} = 610$ нм): $y = 0,14x + 0,20$, $R^2 = 0,98$. ДОС = $5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$ М).
5. Построены профили лепестковых диаграмм при определении нафтолов, получены зависимости площади и периметра от концентрации нафтолов (нафтол-1: периметр - $y = 278x - 1013$, $R^2 = 0,97$; площадь - $y = 20182x - 87649$, $R^2 = 0,99$; нафтол-2: периметр - $y = 135x - 193$, $R^2 = 0,96$; площадь - $y = 9445x - 26709$, $R^2 = 0,99$).