

АДДУКТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ТИАЗИНОВОГО РЯДА С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ, ПРИМЕНЯЕМОМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТОПЛИВА

© Ф. А. Чмиленко, И. В. Коробова, С. В. Назаренко

Дніпропетровський національний університет

Методом спектрофотометрії досліджено взаємодію поліакриламідів з тіазиновими барвниками азуром I і азуром II. Визначено склад аддуктів, оптимальні умови їхнього утворення. Запропоновано спектрофотометричну методику визначення поліакриламідів у водних розчинах, яка характеризується хорошою відтворюваністю і достатньою експресною.

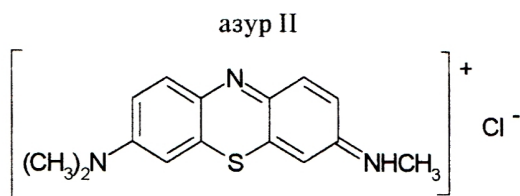
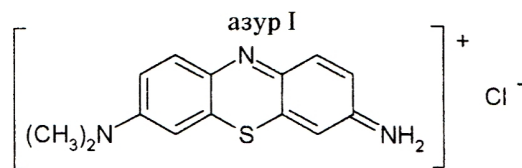
При производстве микросферического ядерного топлива золь-гель методами важной задачей является определение органических соединений, используемых и образующихся в ходе технологического процесса.

Целью нашей работы была разработка спектрофотометрической методики определения полиакриламида (ПАА), который применяется при получении микросфер оксидов металлов [1, 2].

Полиакриламидные реагенты могут представлять собой как полимер акриламида, так и его сополимеры, в частности анионные производные, содержащие, наряду с амидными, карбоксильные группы. Для модификации полимера используют гидролиз в кислой или щелочной средах [3, 4]. В частично гидролизованном ПАА часть групп $-\text{CONH}_2$ замещена группами $-\text{COONa}$. В водном растворе молекула образует анионные группы $-\text{COO}^-$. Частично гидролизованный полимер является полиэлектролитом при pH выше 3. В нейтральных и щелочных средах происходит гидролиз групп $-\text{CONH}_2$ до $-\text{COO}^-$ и распрямление цепи полимера [5].

С целью разработки методики определения ПАА в водных растворах было изучено взаимодействие полимера с катионными тиазиновыми красителями азуром I и азуром II.

Экспериментальная часть. В работе использовали ПАА двух марок: ПАА-ГС (ТУ 95.1775-88) и Carbofloc 131A (США). Полимер марки ПАА-ГС очищали переосаждением ацетоном из 2 %-го водного раствора, высушивали до постоянной массы и измельчали. Carbofloc использовали без предварительной очистки. Молярные массы ПАА-ГС и Carbofloc, определенные вискозиметрическим мето-



дом, составили $(2.4 \pm 0.2) \cdot 10^6$ и $(7.5 \pm 1.5) \cdot 10^7$ соответственно. Степень гидролиза исходных полимеров, определенная потенциометрическим методом, составила для ПАА-ГС 1—2 %, а для полимера марки Carbofloc 40—45 %. Для повышения содержания карбоксилатных групп в молекуле ПАА использован щелочной гидролиз образцов. Навески массой 0.2 г обрабатывали 5 мл концентрированного раствора NaOH при 100 °C в течение 1.5 ч с добавлением дистиллированной воды.

Для изучения взаимодействия ПАА с красителями готовили исходные растворы ПАА-ГС растворением 1.2500 г очищенного полимера в 50 мл дистиллированной воды и растворением 0.1000 г полимера марки Carbofloc в 100 мл дистиллированной воды. Исходные растворы азуров I и II концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили по точным навескам.

Кислотность растворов контролировали на ионномере ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом марки ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряным электродом сравнения марки ЭВЛ-1МЗ. Спектрофотометрические характеристики растворов измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Германия).

Результаты и их обсуждение. Взаимодействие ПАА с красителями изучали в интервале pH 1.0—12.5. Спектры растворов красителей характеризуются наличием двух максимумов поглощения: 660 нм (относящийся к мономерной форме красителя) и 610 нм (димерная форма) [6].

Установлено, что негидролизированный ПАА марки ПАА-ГС не взаимодействует с исследуемыми реагентами. Полимер марки Carbofloc и модифицированный полимер обеих марок взаимодействует с азуром I при pH 5.0—10.5. Оптимальным является pH 10.0. Азур II образует аддукт с ПАА марки Carbofloc в интервале pH 5.0—10.5, а с гидролизированным полимером при pH 6.0—11.0. Максимальное взаимодействие наблюдается при pH 7.0 и 9.0 соответственно. При введении полимера в растворы тиазиновых красителей наблюдается уменьшение интенсивности поглощения при 660 и 610 нм и появление пика в области 580 нм (рис. 1). Эти изменения в спектральном поведении исследуемых тиазиновых красителей в присутствии ПАА свиде-

тельствуют об агрегации азуров I и II на полимерной цепи, т. е. в присутствии полианиона молекулы красителя сближаются на его поверхности, что позволяет им взаимодействовать, образуя агрегаты, подобные тем, которые существуют в концентрированном растворе красителя [7]. По уменьшению оптической плотности при $\lambda = 660$ нм и оптимальной кислотности среды были получены градуировочные графики для исследованных модификаций полимера. Интервал линейности составил $(2.0—12.0) \cdot 10^{-3}$ г/л для Carbofloc и $(1.0—6.0) \cdot 10^{-3}$ г/л для гидролизованного ПАА (рис. 2) при использовании азура I, а также $(1.0—6.0) \cdot 10^{-3}$ г/л для Carbofloc и $(1.2—4.8) \cdot 10^{-3}$ г/л для гидролизованного ПАА при использовании азура II. Методом молярных отношений (рис. 3) установлено, что мономерное звено полимера взаимодействует с реагентами в соотношении 3:1 для Carbofloc, 2:1 для гидролизованного ПАА. На основании полученных результатов предложена методика определения ПАА в водных растворах, основанная на спектрофотометрическом определении аддукта ПАА с азуром I.

Методика определения ПАА. Раствор азур I концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовят растворением навески красителя в колбе объемом 100 мл на водяной бане.

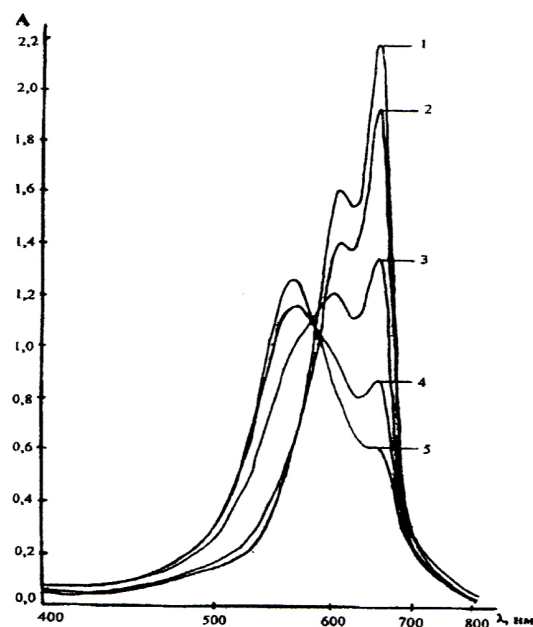


Рис. 1. Влияние содержания гидролизованного ПАА на спектр поглощения азур I. $C_{\text{азур I}} = 6.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ПАА}} \cdot 10^{-3}$, г/л: 1 — 0.0, 2 — 2.0, 3 — 4.0, 4 — 6.0, 5 — 8.0

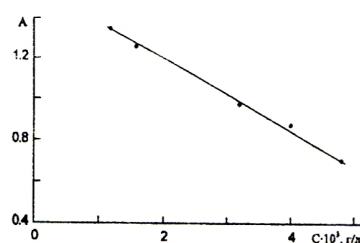


Рис. 2. Градуировочный график определения содержания полиакриламида в модельных водных растворах

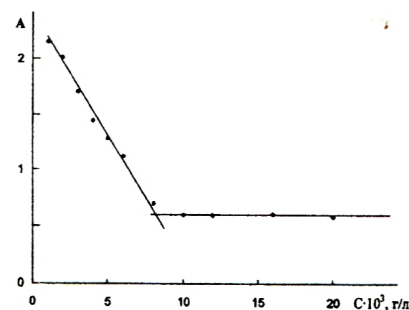


Рис. 3. Определение состава аддукта азур I — ПАА методом молярных отношений

Результаты определения ПАА в водных растворах
($n = 5$; $P = 0.95$)

Название красителя	Введено ПАА, мг/л	Найдено ПАА, мг/л	S_r
азур I	4.80	4.65 ± 0.19	0.04
азур II	2.60	2.40 ± 0.24	0.09

Для построения градуировочного графика в колбы вместимостью 25 мл помещали 3 мл раствора азура, аликвотную часть анализируемой пробы, содержащую 0.025—0.150 мг ПАА, приливали дистиллированной воды и устанавливали pH раствора 9.0 (для азура I) или 10.0 (для азура II). Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M-40 при $\lambda_{\max} = 660$ нм и толщине слоя $l = 1$ см. Методика проверена методом «введено — найдено» на модельных растворах.

1. Астафуров В. И., Репина Е. Ю., Ровный С. И. Методы аналитического контроля органических веществ, используемых и образующихся при производстве смешанного уран-плутониевого ядерного топлива методами внутреннего и внешнего гелирования // Аналит. контроль.—2000.—4, № 1.—С. 4—11.

2. Карпюк А. Д., Коляда Н. С., Пшеничникова Е. Ю. Турбидиметрическое определение полиакриламида в водных растворах с применением окислителей // Журн. аналит. химии.—1992.—47, № 6.—С. 1107—1111.
3. Полиакриламид / Под. ред. В. Ф. Куренкова. — М.: Химия, 1992.—190 с.
4. Назаренко С. В., Коробова И. В., Чмиленко Ф. А. Спектрофотометрическое определение полиакриламида в растворах специального назначения // Космічна наука і технологія. Додаток.—2003.—9, № 1.—С. 71—73.
5. Кузькин С. Ф., Небера В. П. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. — М.: Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по горному делу, 1963.—244 с.
6. Задорожная Е. М., Набиванец Б. И., Маслей Н. Н. // Журн. аналит. химии.—1974.—29, № 5.—С. 993—996.
7. Бектуров Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. — Алма-Ата: Наука, 1983.—208 с.

THE ADDUCTS OF THIAZINE ORGANIC DYES WITH
POLYACRYLAMIDE APPLIED FOR FUEL PRODUCTION

S. V. Nazarenko, I. V. Korobova, F. A. Chmilenko

The interaction of polyacrylamide (PAA) with thiazine organic dyes azurI and azur II was investigated by spectrophotometry. Optimal adductsformation condition and their composition were determined. The PAA determination technique with dyes in water solution characterized good reproducibility.