

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.04.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического

и нефтехимического синтеза

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Оптимизация методики фотометрического определения
карбамида в промышленных выбросах в атмосферу

Студент

А.И. Щеголева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

руководитель

В.С. Писарева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Допустить к защите

Заведующий

кафедрой

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« ____ » _____ 2019г.

Тольятти 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Производство карбамида и экологическая безопасность.....	13
1.1.1 Синтез карбамида	13
1.1.2 Дистилляция плава карбамида и конденсация газообразного аммиака.....	14
1.1.3 Абсорбция и десорбция аммиака из производственных сдувочных газов и гидролиз сточных вод.....	16
1.1.5 Гранулирование карбамида.....	17
1.1.6 Характеристика продукта и экологическая безопасность	18
1.2 Фотометрический метод определения карбамида	21
1.3 Мицеллярный катализ в фотометрии	33
1.4 Описание прототипа методики измерений	41
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
2.1 Приготовление растворов и измерение оптической плотности	43
2.2 Оптимизация условий фотометрирования.....	44
2.2.1 Влияние концентрации <i>n</i> -диметиламинобензальдегида	44
2.2.2 Влияние <i>pH</i> раствора.....	44
2.2.3 Влияние концентрации додецилсульфата натрия	45
2.3 Квантово-химические расчеты.....	45
2.4 Синтез продукта реакции.....	46

2.5	Валидация методики	47
3	РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	52
3.1	Расчет предела обнаружения и предела количественного определения методики	52
3.2	Расчет показателя повторяемости.....	53
3.3	Расчет показателя правильности и точности.....	55
4	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	57
4.1	Оптимизация условий фотометрирования.....	57
4.1.1	<i>Влияние концентрации п-диметиламинобензальдегида</i>	<i>57</i>
4.1.2	<i>Влияние рН раствора.....</i>	<i>60</i>
4.1.3	<i>Влияние концентрации додецилсульфата натрия</i>	<i>70</i>
4.2	Валидация оптимизированной методики для определения карбамида в промышленных выбросах в атмосферу от производства карбамида	81
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
	Список используемых источников.....	87

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$\varepsilon_0 + H_{корр}$ – сумма энергии электронов и термической энтальпии;

$\varepsilon_0 + G_{корр}$ – сумма энергии электронов и термической свободной энергии;

σ – среднее квадратическое отклонение результатов измерений стандартного раствора;

σ_r – среднее квадратическое отклонение результатов измерений пробы в условиях повторяемости;

σ_L – среднее квадратическое отклонение результатов измерений массовой концентрации добавки в условиях внутрилабораторной прецизионности;

ΔH – изменение энтальпии реакции;

ΔG – изменение свободной энергии Гиббса реакции;

ΔS – изменение энтропии реакции;

$\Delta_{ГСО}$ – погрешность стандартного образца;

$\Delta_{C.L}$ – погрешности измерений массовой концентрации добавки в условиях внутрилабораторной прецизионности;

Δ – погрешность методики измерений;

C – массовая концентрация карбамида в пробе;

$C_{(ГСО)}$ – аттестованное значение массовой концентрации карбамида в стандартном образце;

D – оптическая плотность раствора;

$D_{ср}$ – среднее значение оптической плотности раствора;

$D_{расч}$ – расчетное значение оптической плотности раствора;

K_D – относительное отклонение фактического значения оптической плотности раствора от расчетного значения;

m – массовая концентрация карбамида в анализируемом растворе;

\bar{m} – среднее значение массовой концентрации карбамида в анализируемом растворе;

$m^{(ГСО)}$ – массовая концентрация добавки в анализируемом растворе;

n, i, L – количество измерений;

pK_a – показатель константы диссоциации кислоты;

R – относительное расхождение результатов измерений;

S – коэффициент чувствительности;

S_0 – стандартная энтропия образования;

t – коэффициент Стьюдента, рассчитанное значение;

$t_{табл}$ – коэффициент Стьюдента, табличное значение;

V_0 – объем отобранной газовой пробы, приведенный к нормальным условиям;

V_A – объем аликвоты раствора;

V_n – объем раствора пробы;

x – результат измерения массовой концентрации карбамида в растворе пробы в условиях повторяемости;

\bar{x} – среднее значение результатов измерений массовой концентрации карбамида в растворе пробы в условиях повторяемости;

ТИСТ – Twisted Intramolecular Charge Transfer (скрученная структура с внутримолекулярным переносом заряда);

AP – анализируемый раствор;

ДСН – додецилсульфат натрия, лаурилсульфат натрия;

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;

НПВО (ATR) – нарушенное полное внутреннее отражение (attenuated total reflection);

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

n-ДМАБА – *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегид;

ПКО – предел количественного определения;

ПО – предел обнаружения;

РС – раствор сравнения;

УАС – углеаммонийные соли.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Карбамид является одним из самых широко используемых азотных удобрений, составляющим значительную долю на мировом рынке. В России производство карбамида реализовано на 15 заводах, суммарная годовая мощность которых превышает 200 млн. т/год [1]. В настоящее время масштабы производства продолжают уверенно расти, активно строятся и вводятся в эксплуатацию новые агрегаты, модернизируются и реконструируются старые производства.

На фоне прогрессирующего промышленного роста особое внимание уделено вопросам экологии. Загрязнение окружающей среды предприятиями промышленности, наносящее вред здоровью населения, является острой экологической и социальной проблемой. Тенденция к ужесточению норм на промышленные выбросы и рост штрафных санкций требует оптимизации технологий и разработки эффективных мероприятий по снижению промышленных выбросов в атмосферу. Данный вопрос имеет также и большое экономическое значение: улавливание компонентов промышленных выбросов позволяет в значительной мере сократить потери продукта, являющиеся следствием несовершенства технологии и аппаратного оформления производства. Проводимые реконструкции и новые разработки нацелены не только на увеличение выходной мощности агрегатов, но и, возможно даже в большей степени, на снижение содержания загрязняющих веществ в промышленных выбросах.

Текущее направление развития промышленных предприятий диктует необходимость в модернизации существующих методов определения

загрязняющих веществ с целью снижения уровня определяемых концентраций.

Определение малых концентраций карбамида в промышленных выбросах в атмосферу является актуальным вопросом для предприятия ПАО «КуйбышевАзот» (г. Тольятти), объем производства которого в 2018 г. достиг 356,5 тыс. тонн, а на 2020 г. запланировано строительство нового производства карбамида (совместно с Mair Tecnimont S.p.A, Италия) мощностью 1500 т/сутки [2]. Технология грануляции карбамида в псевдооживленном слое, которая будет применена на новом производстве, позволит минимизировать образование пыли карбамида и значительно снизить ее концентрацию в промышленных выбросах, что поднимает вопрос о способе контроля низких содержаний карбамида в выбросах в атмосферу. В 2018 г. Санитарной лабораторией ПАО «КуйбышевАзот» составлено техническое задание на разработку методики измерений с диапазоном измерений массовой концентрации карбамида от 3,0 до 200 мг/дм³ (Приложение А), необходимой для осуществления контроля промышленных выбросов на газоочистных установках производства карбамида.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является разработка модернизированной методики определения массовой концентрации карбамида в промышленных выбросах в атмосферу, позволяющей определять от 3,0 мг/м³ карбамида.

Исходя из поставленной цели, сформулированы следующие задачи:

1) провести анализ литературных источников, посвященных исследованию методов определения малых концентраций карбамида и

выявить метод, способный обеспечить достаточную чувствительность, точность и экспрессность анализа;

2) исследовать особенности выбранного метода, выявить факторы, от которых зависит величина аналитического сигнала, и разработать мероприятия, позволяющие снизить уровень определяемых концентраций;

3) разработать проект методики и провести ее валидацию для анализа проб промышленных выбросов в атмосферу от производства карбамида с целью ее подготовки для проведения аттестации.

Объект исследования

В соответствии с поставленной целью объектом настоящего исследования является методика измерений массовой концентрации карбамида в промышленных выбросах в атмосферу от производства карбамида, обеспечивающая предел количественного определения карбамида не выше 3,0 мг/м³.

Научная новизна

Впервые предложен метод мицеллярного катализа реакции конденсации карбамида с *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегидом, обеспечивающий увеличение выхода фотометрируемого продукта реакции. Предложены оптимизированные условия определения карбамида в условиях мицеллярного катализа.

Впервые предложено обоснование роста чувствительности определения карбамида при введении в анализируемый раствор уксусной кислоты.

Практическая значимость

На основании Технического задания № 1 от 10.30.2018 (Приложение А) разработана методика измерений массовой концентрации карбамида в промышленных выбросах в атмосферу в диапазоне измерений от 2,0 до 750 мг/м³ для контроля газоочистных установок производства карбамида ПАО «КуйбышевАзот».

Использование метода мицеллярного катализа в совокупности с предложенными оптимальными условиями фотометрирования рекомендовано при разработке новых методик на определение содержания карбамида в производственных, природных, биологических и других объектах.

Методы проведения исследования

Поиск и работа с источниками литературы по данной и смежным темам исследования. Проведение лабораторной работы с использованием современных методов физико-химического анализа: спектрофотометрии, потенциометрии, ИК-спектроскопии. Проведение теоретических исследований с использованием расчетных квантово-химических методов анализа.

Научная обоснованность и достоверность

Научная достоверность полученных результатов и выводов обеспечены путем тщательного контроля условий проведения экспериментов, использованием современного поверенного оборудования для проведения физико-химических измерений, проведения не менее трех серий измерений для каждого отдельного эксперимента в условиях

внутрилабораторной прецизионности с допусаемым относительным расхождением результатов измерений не более 25 %.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту

- Оптимизированная методика фотометрического определения карбамида, основанная на реакции карбамида с *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегидом в присутствии мицелл анионного поверхностно-активного вещества, позволяющая определять от 2,0 мг/м³ карбамида в промышленных выбросах в атмосферу и характеризующаяся повышенной чувствительностью, точностью и сниженным пределом количественного определения;

- Новый катализатор реакции конденсации карбамида с *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегидом, представленный мицеллами анионного поверхностно-активного вещества, способствующий увеличению выхода целевого продукта реакции, что позволяет снизить предел обнаружения карбамида, повысить чувствительность определения и снизить расход *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегидп при фотометрическом определении.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты магистерской диссертации докладывались на научно-практической конференции «Студенческие дни науки – 2019» г. Тольятти; XX Международной научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск; Международной научно-практической конференции «Химия на страже безопасности человека и общества в цивилизованном мире», г. Москва.

Публикации

Результаты магистерской диссертации опубликованы в сборнике материалов конференции XX Международной научно-практической конференции им. проф. Л.П. Кулева студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (ISBN 978-5-4387-0870-4), сборнике материалов Международной научно-практической конференции «Химия на страже безопасности человека и общества в цивилизованном мире» (ISBN 978-5-6040646-9-9).

Личный вклад диссертанта

Поиск и анализ литературных данных по теме работы, анализ полученных результатов, произведение расчетов, подведение итогов проведенной работы выполнено непосредственно автором диссертации. Выполнение экспериментальных работ выполнено непосредственно автором диссертации или совместно с соавторами опубликованных работ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографии. Работа изложена на 92 страницах, содержит 13 рисунков, 14 таблиц, 61 источник литературы, 1 приложение.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

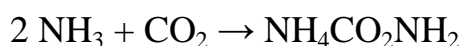
1.1 Производство карбамида и экологическая безопасность

Технологический процесс производства карбамида основан на прямом синтезе карбамида из аммиака и диоксида углерода (IV) и состоит из следующих стадий:

- жидкофазный синтез карбамида из аммиака и диоксида углерода;
- двухступенчатая дистилляция плава карбамида, конденсация газообразного аммиака и улавливание газовой фазы с получением раствора углеаммонийных солей;
- абсорбция аммиака из производственных сдувочных газов, десорбция и гидролиз сточных вод;
- выпаривание водного раствора карбамида;
- гранулирование карбамида.

1.1.1 Синтез карбамида

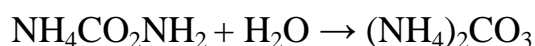
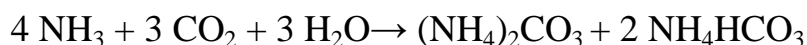
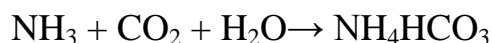
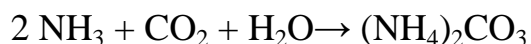
Прямой синтез карбамида осуществляется путем смешения сжиженного аммиака и сжатого углекислого газа в мольном соотношении (3,8-4,0) : 1 в смесителе, в который также подается раствор углеаммонийных солей (УАС). В смесителе происходит образование карбамата аммония при температуре 170-180 °С и давлении 190-200 кгс/см² согласно схеме:



Полученный плав, состоящий из карбамата аммония, избыточного аммиака и воды подается в колонну синтеза, где при температуре 185-195 °С и давлении 190-200 кгс/см² происходит разложение карбамата аммония:



Кроме того, протекает ряд других реакций:



В данных условиях степень превращения углекислого газа в карбамид составляет от 63 до 70 %.

1.1.2 Дистилляция плава карбамида и конденсация газообразного аммиака

Полученный плав карбамида содержит до 28 % карбамида, карбамат аммония, избыточный аммиак, углекислый газ и воду. Плав из колонны синтеза дросселируется и поступает в колонну ректификации, предназначенной для отделения избыточного аммиака, выделяющегося при дросселировании и разложении карбамата аммония. Отделенный плав колонны дистилляции имеет следующий состав:

- 61,3 % карбамида;
- 29,0 % воды;

- 7,2 % аммиака;
- 2,3 % углекислого газа;
- 0,25 % биурета.

Газовая фаза колонны дистилляции имеет следующий состав:

- 68,7 % аммиака;
- 25,0 % углекислого газа;
- 5,4 % воды;
- 0,9 % кислорода.

Газы дистилляции с температурой 115-125 °С направляются на конденсацию водяного пара и поглощение основного количества углекислого газа. Непоглощенный углекислый газ поглощается в промывной колонне, орошаемой возвратным аммиаком, с получением раствора УАС, подаваемый на стадию синтеза.

Очищенный аммиак с содержанием углекислого газа не более 0,02 % направляется в конденсаторы и используется на орошение промывной колонны. Инертные газы и несконденсированный аммиак направляются на дальнейшую переработку.

Плав колонны дистилляции дросселируется, отделенные газы направляются на абсорбционную очистку, а плав подается в колонну ректификации, где подогревается до температуры 120-135 °С; за счет снижения давления выделяется газообразный аммиак. В сепараторе происходит отделение аммиака, углекислого газа и водяного пара, которые направляются в конденсатор с выделением раствора УАС. Аммиак, содержащий непоглощенный углекислый газ, поступает на промывку

жидким аммиаком, а затем в колонну тонкой очистки, где в противотоке орошается жидким аммиаком и конденсатом сокового пара. Очищенный аммиак возвращается в цикл.

1.1.3 Абсорбция и десорбция аммиака из производственных сдувочных газов и гидролиз сточных вод

Сдувки газообразного аммиака с промывной колонны, испарителя жидкого аммиака и сборников плава карбамида направляются в абсорбер, где происходит улавливание аммиака путем его абсорбции раствором УАС, движущимся в противотоке. Полученная аммиачная вода поступает в первый десорбер, где происходит разложение УАС при 135-145 °С и давлении 3,0-4,5 атм на аммиак и углекислый газ. Раствор после первого десорбера направляется во второй десорбер, где из жидкой фазы острым паром отгоняются аммиак и углекислота. Жидкая фаза из десорбера с массовой концентрацией аммиака не более 100 мг/дм³ сбрасывается в химзагрязненную канализацию.

Сточные воды, представляющие собой собранную влагу из углекислого газа, подаваемого на стадию синтеза, конденсаты со стадии выпарки и абсорбции аммиака, технологический пар и промывные воды с различных технологических стадий, направляются на очистку. Собранные сточные воды нагревают до температуры 130 °С и подают в десорбер, где отгоняют острым паром аммиак и углекислый газ. Отогнанные газы конденсируют с получением раствора УАС, а жидкую фазу направляют в гидролизеры. Гидролиз осуществляют при давлении 1,9 МПа и температуре 130 °С, после чего газовую фазу конденсируют и вместе с жидкой фазой направляют в десорберы для отгонки аммиака и углекислого газа, после чего сбрасывают в химзагрязненную канализацию.

1.1.4 Выпаривание водного раствора карбамида

После дистилляции плава с концентрацией карбамида не ниже 66 % поступает в вакуум-испаритель, где концентрируется за счет дросселирования до 68-75 %, и направляется на двухступенчатую выпарку. На первой ступени происходит выпарка плава при температуре 120-130 °С и давлении 400-500 мм рт.ст. до концентрации не менее 92 %. На второй ступени температуру повышают до 136-140 °С с получением плава карбамида концентрацией не менее 99,8 %. Пар с первой и второй ступеней конденсируют, выделяют газообразный аммиак, несконденсированные инертные газы сбрасывают в атмосферу.

1.1.5 Гранулирование карбамида

Плава карбамида смешивается с карбамидо-формальдегидным концентратом, добавляемым для уменьшения слеживаемости, и направляется на грануляторы, где происходит разбрызгивание плава по сечению гранбашни и застывание его в виде гранул, охлаждающихся потоком воздуха. Сформированные гранулы скатываются в охлаждающий аппарат кипящего слоя с температурой не выше 50 °С. После охлаждения готовый гранулят направляется на упаковку.

Охлаждающий воздух, движущийся вверх в стволе гранбашни навстречу падающим гранулам, подвергается очистке от аммиака и пыли карбамида в очистном устройстве путем его орошения 30-45 % раствором карбамида, распыляемом при помощи форсунок. Воздух, проходящий через зону орошения и сетчатую насадку, сбрасывается в атмосферу, а собранная влага собирается в ванну и направляется на дальнейшую переработку.

1.1.6 Характеристика продукта и экологическая безопасность

Карбамид (мочевина) выпускается по ГОСТ 2081-2010 «Карбамид. Технические условия» и представляет собой бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Технический продукт выпускается в виде гранул и имеет белый или слегка желтоватый цвет.

Раствор карбамида в воде обладает слабощелочными свойствами. При взаимодействии карбамида с кислотами образуются солеобразные соединения, с азотной кислотой карбамид образует нитрат карбамида – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ – малорастворимые в воде кристаллы, разлагающиеся при нагревании со взрывом. При обработке карбамида фосфорной кислотой образуется фосфат карбамида, который используется в производстве сложных удобрений. При смешении в определенных соотношениях с аммиачной селитрой карбамид образует комплексные соединения, более растворимые, чем каждая соль в отдельности. Карбамид, реагируя с формальдегидом при нагревании в присутствии щелочи, образует различные высокомолекулярные продукты, которые применяются в промышленности для изготовления пластических масс. Карбамид с добавками карбамидоформальдегидного концентрата не токсичен, по пожарной опасности находится на границе, разделяющей горючие и трудно-горючие вещества, хорошо растворяется в воде.

При температурах 160-190 °С карбамид разлагается с образованием цианата аммония. При атмосферном давлении и температуре 180-190 °С карбамид распадается с образованием биурета, циануровой кислоты и аммелида. При температуре выше 200 °С карбамид разлагается на аммиак и циануровую кислоту. Карбамид в растворе практически устойчив при температуре не выше 80 °С. Присутствие биурета в карбамиде нежелательно, так как он вредно действует на растения. Степень

превращения карбамида в биурет при прочих равных условиях зависит только от температуры.

Карбамид применяется в сельском хозяйстве, в том числе в личных подсобных хозяйствах и фермерских хозяйствах в качестве минерального азотного удобрения. По сравнению с другими азотными удобрениями карбамид содержит наибольшее количество азота, это в основном и определяет экономическую целесообразность его использования в сельском хозяйстве. Карбамид широко применяется также и для технических целей: в производстве мочевино-формальдегидных полимеров, которые используются для изготовления пластических масс, клеев, искусственных волокон, обладающих большой влагостойкостью. В фармацевтической промышленности применяется для приготовления некоторых лекарств. Карбамид также нашел широкое применение в животноводстве в качестве добавки к кормам жвачных животных для покрытия их потребности в белке (протеине).

Предельная допустимая концентрация аэрозоля карбамида в воздухе рабочей зоны (ПДК р.з.) составляет 10 мг/м^3 (максимальная разовая по ГОСТ 12.1.005 [3]), относится к 3 классу опасности по степени воздействия на организм человека (ГОСТ 12.1.007 [4]). Расчетный недействующий уровень (DNEL) воздействия на организм человека при вдыхании 292 мг/м^3 (краткосрочные и долгосрочные системные эффекты) [5].

При отравлении аэрозолем карбамида возможны першение в горле, кашель, боль в груди. Длительное вдыхание пыли карбамида в концентрациях, превышающих предельно допустимую, приводит к развитию хронического воспаления слизистой оболочки трахеи и бронхов (трахеобронхиту), изменениям функции почек и печени. При ингаляционном отравлении наблюдается раздражение слизистой оболочки дыхательных путей, затрудненное дыхание. При воздействии на кожу вызывает

раздражение. При попадании в глаза вызывает слезотечение и поражение роговицы глаза. При пероральном отравлении возможны пенистые выделения, судороги [5].

При выполнении работ с карбамидом должна быть обеспечена приточно-вытяжная и местная вентиляция помещений, исправность и герметичность оборудования, коммуникаций и тары, должен проводиться систематический контроль за состоянием воздушной среды. Все работы необходимо проводить с использованием мер индивидуальной защиты: респираторов или ватно-марлевых повязок, спецодежды и резинокотажных перчаток [5].

По гигиеническим нормативам регламентированы следующие: лимитирующий показатель вредности $0,2 \text{ мг/м}^3$ (резорбтивный) для атмосферного воздуха; предельно допустимая концентрация карбамида в водных объектах, имеющих рыбохозяйственное значение (ПДК рыб.хоз.) 80 мг/дм^3 (токсикологический). По степени воздействия на окружающую среду относится к 4 классу опасности. Прогнозируемая безопасная концентрация карбамида (PNEC) для пресной воды $0,47 \text{ мг/дм}^3$; для морской воды $0,047 \text{ мг/дм}^3$ [5].

Согласно постоянному технологическому регламенту производства карбамида ТР-4 ПАО «КуйбышевАзот» при производстве карбамида выделяются химгрязные стоки, направляемые на биологическую очистку, а также загрязненные стоки, сбрасываемые в коллектор. В атмосферу сбрасываются газы после абсорбционной очистки, воздух очистного устройства гранбашни, вент.выбросы. ПДВ установлен для производственных помещений отделения переработки – 10 мг/м^3 ; для выбросов с гранбашни – 25 мг/м^3 . ПДК р.з. установлен для пыли карбамида в отделениях переработки, упаковки и складе готовой продукции – 10 мг/м^3 .

Норматив на содержание карбамида в ливневых стоках 28,18 мг/м³ (карбамидный азот), в коллекторе химгрязных стоков 850 мг/м³.

1.2 Фотометрический метод определения карбамида

В литературе описано достаточно ограниченное число методов, позволяющих проводить надежное определение малых концентраций карбамида.

Наиболее широкое распространение получили фотометрические методы, отличающиеся экспрессностью, простотой исполнения и высокой точностью определения. Определение карбамида фотометрическим методом осложнено поиском реагента, способного реагировать с карбамидом достаточно быстро, в мягких условиях, с получением продукта реакции с хорошим выходом и высоким коэффициентом экстинкции. В литературе описаны всего несколько способов фотометрирования карбамида: ферментативный гидролиз карбамида при помощи уреазы и определение образовавшегося иона аммония фотометрическим методом с реактивом Несслера; прямое фотометрирование карбамида путем дериватизации диацетилмонооксимом или п-диметиламинобензальдегидом.

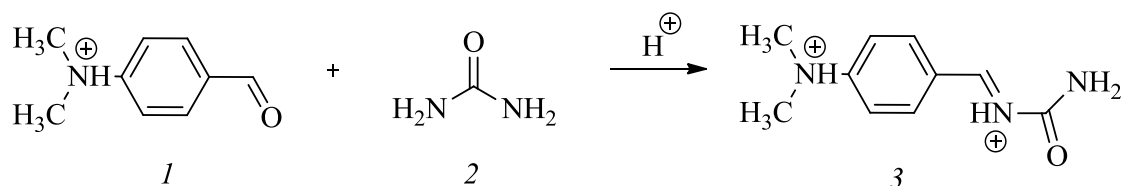
Метод ферментативного гидролиза является классическим методом для медицинских анализов, отличается высокой чувствительностью и дает возможность определять от 5 г/дм³ азота карбамида [6] в биологических жидкостях. Сам же фотометрический метод определения ионов аммония с реактивом Несслера имеет намного более низкий предел количественного определения, например, он регламентирован для анализа сточных и природных вод [7] с диапазоном измерений от 0,05 до 4 мг/дм³.

Большой интерес представляют методы прямого определения карбамида. Известен метод, основанный на образовании окрашенного

продукта взаимодействия карбамида и диацетилмонооксида [8]. Реакция протекает в концентрированной соляной кислоте при нагревании и позволяет проводить определение не только карбамида, но и его замещенных производных. В ряде работ [8-11] было проведено исследование данного метода и сравнение его с методом определения карбамида, основанного на реакции с *n*-диметиламинобензальдегидом. Изучение механизма взаимодействия карбамида с диацетилмонооксидом не дало однозначных результатов: предполагалось, что взаимодействие карбамида происходит с диацетилем, образующимся в результате гидролиза диацетилмонооксида. При этом образующийся гидроксилламин вызывает снижение выхода фотометрируемого продукта реакции. Предложено [10] использование персульфата калия для снижения мешающего влияния гидроксилламина, в результате чего оптическая плотность возросла на 10-15 %, однако это привело к постепенному обесцвечиванию раствора даже в отсутствие света. Был также описан метод, использующий диацетил вместо диацетилмонооксида, что предположительно должно было увеличить скорость взаимодействия реагентов и исключить присутствие в растворе гидроксилламина. Однако, в работе [9] было показано, что оптическая плотность раствора, при использовании в качестве фотометрического реагента диацетила, оказалась на порядок ниже, чем при аналогичной реакции с диацетилмонооксидом. Механизм реакции достоверно не был установлен. Кроме того отмечено, что определение карбамида данной реакцией имеет ряд других недостатков: необходимость нагревания раствора для обеспечения достаточного выхода продукта реакции, непродолжительная стабильность фотометрируемого раствора (по данным [9] раствор стабилен в течение часа), более ограниченная область линейности градуировочного графика [11].

Наиболее распространенной реакцией, применяемой для определения малых концентраций карбамида, является конденсация карбамида с *n*-

диметиламинобензальдегидом в кислой среде с получением основания Шиффа, поглощающего в области 420-440 нм. Реакция со спиртовым раствором *n*-диметиламинобензальдегида (реактива Эрлиха) впервые описана Барреншином [12]. Установлено, что реакция протекает в эквимольных соотношениях, а продукт реакции представлен в виде соли.



Метод определения карбамида, основанный на данной реакции, впервые предложен Уоттом и Крипом [13] в 1954 году и в настоящее время до сих пор является наиболее удобным в применении благодаря возможности проведения реакции при комнатной температуре, высокой скорости определения и относительно низкому пределу обнаружения. Разработанный метод основан на смешении аликвоты пробы с реактивом Эрлиха (спиртовым раствором *n*-диметиламинобензальдегида) с соляной кислотой, диапазон линейности градуировочного графика от 50 до 240 ppm.

Данный метод был стандартизирован для анализа азотных удобрений [14] и комбикормов [15], аттестован для проведения фармакологических и медицинских анализов [16], анализа сточных вод [17], промышленных выбросов [18], воздуха рабочей зоны [19] и др.

Изучению данного метода посвящено большое число работ. В работе [9] проводили модификацию метода, разработанного Уоттом и Крипом, и предложили исключить из раствора воду, заменив ее изопропиловым спиртом. Исследовали влияние смены растворителя на примере ряда спиртов: 95 % этилового спирта, абсолютированного этилового спирта, *n*-

пропанола, 2-пропанола, 2-бутанола, изобутанола, *n*-бутанола, *трет*-бутанола, уксусной кислоты. Показано, что с бутанолами затруднительно достигнуть возникновения окраски раствора; использование абсолютированного этанола и *n*-пропанола дает аналогичные результаты, что и при использовании 95 % этанола; использование изопропилового спирта и уксусной кислоты позволяет увеличить оптическую плотность раствора в несколько раз. Из-за нестабильности раствора в уксусной кислоте было принято использовать изопропанол. Установлено, что присутствие 0,25 % воды в растворе снижает оптическую плотность на 50 %. Кроме того, предложено заменить соляную кислоту, используемую для растворения *n*-диметиламинобензальдегида и каталирование реакции конденсации, на серную кислоту, так как содержание воды в последней меньше. Хорошую стабильности и высокую оптическую плотность показали растворы, приготовленные при использовании смеси уксусной кислоты и изопропанола. В модифицированных условиях был построен градуировочных график в диапазоне определяемых концентраций от 1 до 8 ppm. Отмечено, что чувствительность метода возросла в 25 раз относительно метода, описанного Уоттом и Крипом. К недостаткам описанного метода стоит отнести недопустимость использования водных растворов проб: пробы должны быть предварительно высушены и растворены в изопропанол. Для полного растворения карбамида в изо-пропанол смешивание необходимо проводить путем встряхивания раствора в течение часа.

Браун [11] изучал возможность применения данного метода для анализа биологических жидкостей и проанализировал влияние концентрации реагентов и времени реакции на оптическую плотность раствора. Установлено, что увеличение концентрации альдегида приводит к увеличению чувствительности определения карбамида, однако также отмечается значительное возрастание оптической плотности фона, связанное с поглощением *n*-диметиламинобензальдегида. В качестве рабочей длины

волны была выбрана длина волны 440 нм, не отвечающая максимуму поглощения основания Шиффа, но позволяющая проводить надежное определение при достаточно низком уровне фонового сигнала, оказывающем влияние на стабильность показаний. Изучено влияние концентрации серной кислоты в растворе в диапазоне значений от 0,2 до 1,8 М, установлена оптимальная концентрация серной кислоты в диапазоне значений от 0,5 до 1,3 М. В результате кинетических исследований было отмечено, что окраска раствора развивается мгновенно и несколько возрастает в течение первых 10 минут реакции, после чего приобретает стабильное значение. Проведено сравнение разработанного метода с ранее применяемым диацетильным методом, получены удовлетворительные результаты.

В работе [20] также проводили сравнение диацетильного метода и метода с реагентом Эрлиха на примере определения карбамида в крови и моче, получена удовлетворительная корреляция результатов анализа.

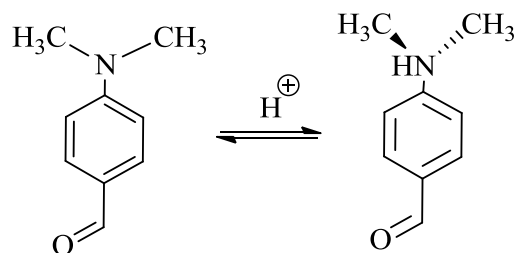
Модификации метода Уотта и Криспа проведены в ряде работ [9, 11, 20-30]. В работе [23] исследовалась зависимость оптической плотности раствора от концентрации альдегида, получена линейная зависимость в диапазоне массовых долей альдегида от 0 до 8 %. Установлено, что аналитический сигнал практически не изменяется при вариации концентрации этанола в пределах от 50 до 90 %. Исследовано влияние серной и соляной кислот на оптическую плотность раствора в диапазоне концентраций от 0 до 3,8 моль-экв/дм³. Показано, что положение максимума кривой зависимости оптической плотности от концентрации кислоты совпадает, однако в случае серной кислоты оптическая плотность почти в 2 раза выше. Построен градуировочный график в диапазоне концентраций карбамида от 0,1 до 4 г/дм³.

В работе [30] изучено влияние концентрации п-диметиламинобензальдегида, соляной и уксусной кислот на оптическую

плотность раствора. Отмечено, что введение уксусной кислоты в раствор увеличивает его оптическую плотность в 1,5 раза, а добавление избыточного количества соляной кислоты приводит к снижению чувствительности. Зависимость от концентрации *n*-диметиламинобензальдегида имеет сложный характер: исследователи впервые выделяют два плато с относительно стабильной оптической плотностью раствора в диапазоне концентраций *n*-диметиламинобензальдегида от 4,8 до 6,4 г/дм³ и от 9,6 до 12,8 г/дм³, что связывают со стехиометрией взаимодействия карбамида с *n*-диметиламинобензальдегидом, равной 1:1 для первого плато и 1:2 для второго плато. Однако, после образования, по мнению исследователей, дизамещенного продукта, при дальнейшем возрастании концентрации *n*-диметиламинобензальдегида до 14,4 г/дм³ происходит дальнейшее увеличение оптической плотности раствора, что выходит за рамки описанного выше предположения о стехиометрии реакции. Проведено также исследование влияния времени реакции на величину оптической плотности и отмечено, что раствор стабилен в течение первых 5 минут, после чего наблюдается значительное снижение аналитического сигнала. В предложенных оптимизированных условиях построен градуировочный график в диапазоне концентраций карбамида от 4 до 30 мг/дм³.

В работе [24] отмечено, что изменение параметров реакции, таких как мольное соотношение между *n*-диметиламинобензальдегидом и кислотой и тип растворителя, может значительно влиять на эффективность определения и приводить к невоспроизводимым результатам анализа, как в работах [9, 25-28, 30]. В данной работе было исследовано влияние ряда различных растворителей: этилового, метилового, изопропилового спиртов и ацетонитрила – на величину оптической плотности. При изучении спектров *n*-диметиламинобензальдегида установлено, что в апротонных растворителях наблюдается батохромный сдвиг, который усиливается при добавлении в раствор кислоты. При этом, при добавлении воды спектры *n*-

диметиламинобензальдегида в растворах любых растворителей имеют вид, аналогичный спектру *n*-диметиламинобензальдегида в воде. Приготовление исходного раствора *n*-диметиламинобензальдегида в смеси растворителя и кислоты не рекомендуется в связи с колебаниями оптической плотности при использовании данного раствора. Отмечено, что реакция в среде ацетонитрила при использовании исходного раствора начинает протекать не ранее чем через 24 часа. Смешение реагентов необходимо проводить *in situ*. Исследовано влияние соляной кислоты в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,8 М. Также выделена область оптимальной концентрации, что исследователи связывают с ингибированием реакции при введении излишнего количества кислоты. Для каждого применяемого растворителя установлена определенная оптимальная концентрация соляной кислоты. Отмечено окрашивание раствора сравнения при внесении соляной кислоты в раствор, что связывается с двумя формами существования *n*-диметиламинобензальдегида в растворе: плоской резонансной структуры и скрученной структуры с внутримолекулярным переносом заряда (*TICT*-структуры).



Полоса поглощения *n*-диметиламинобензальдегида в области 352 нм относится к $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам и соответствует резонансной структуре, а полоса поглощения при 240 нм отражает процесс переноса заряда. В ряде других работ [29-38] также подтверждался тот факт, что в полярных растворителях *n*-диметиламинобензальдегид представлен в двух формах. Концентрация *TICT*-структуры возрастает при введении кислоты,

так как при этом происходит протонирование диметиламиногруппы *n*-диметиламинобензальдегида и разрыв сопряжения с ароматическим кольцом. Данный эффект вызывает увеличение оптической плотности фонового сигнала и дестабилизирует результаты измерений. Показано, что в апротонных растворителях аналитический сигнал стабилизируется быстрее всего. Изучено влияние времени реакции на величину аналитического сигнала: необходимым является выдерживание раствора в течение 10 секунд перед измерением. При использовании предложенных в статье оптимальных условий фотометрирования построен градуировочный график для определения карбамида в диапазоне концентраций от 0,9 до 39 ммоль/дм³, установлен предел обнаружения карбамида 0,462 ммоль/дм³, предел количественного определения 1,505 ммоль/дм³.

Более подробное исследование структур *n*-диметиламинобензальдегида было исследовано Кушто с сотрудниками в ряде работ [25-27]. На основе исследований УФ-, ИК- и КР-спектров растворов *n*-диметиламинобензальдегида экспериментально подтверждено его существование в двух формах. Исследование спектров в диапазоне рН от минус 1,08 до плюс 9,56 в полярных и неполярных растворителях позволило установить коэффициенты экстинкции *n*-диметиламинобензальдегида при длинах волн 240 нм и 352 нм и определить угол поворота диметиламиногруппы относительно плоскости ароматического кольца, который составил от 30° до 90° при различном значении рН. Согласно [25] *sp*³-гибридизованная *ТІСТ*-структура является более энергетически выгодной при окружении диметиламиногруппы тремя молекулами воды. Для перехода к данной структуре системе необходимо преодолеть энергетический барьер, требуемый для поворота диметиламиногруппы, величина которого составляет около 33 кДж/моль. Кушто с сотрудниками [25] в ходе исследований была определена константа кислотности *n*-диметиламинобензальдегида $pK_{a1} = 1,62$. Установлено, что

дипротонированной формы *p*-диметиламинобензальдегида, когда протонируется атом кислорода карбонильной группы, не образуется в исследуемом интервале рН. Вторая константа кислотности *n*-диметиламинобензальдегида $pK_{a2} = -6,37$ [25].

В работе [29] предпринята попытка использования метода определения карбамида с *n*-диметиламинобензальдегидом методом бумажной хроматографии. В ходе подбора условий проявления было также отмечено существование оптимальной концентрации соляной кислоты, необходимой для реакции. Метод оказался сложным в применении для бумажной хроматографии в связи с сильной зависимостью от условий среды: при апробации метода получены значительные расхождения в скорости развития окраски и интенсивности ее проявления.

Разработкой экспрессного метода определения карбамида также занимались в работе [22]. Предложен метод определения карбамида в бетоне и бетонных смесях при помощи индикаторных трубок. При оптимизации условий определения было изучено влияние рН на оптическую плотность фотометрируемого раствора и установлено, что при значениях рН от 1 до 5 оптическая плотность имеет стабильное значение и резко снижается при достижении рН свыше 5. При изучении влияния концентрации *n*-диметиламинобензальдегида получено, что при достижении концентрации альдегида 20 г/дм^3 (использовали водный раствор в соляной кислоте с концентрацией около 3 М) оптическая плотность сохраняет стабильное значение. Температура не оказывает влияния на кинетику процесса в диапазоне от 20 до 60 °С, стабильное значение оптической плотности раствора достигается через 20 секунд после смешения реагирующих веществ. Построена градуировочная характеристика в диапазоне концентраций карбамида от 70 до 700 мг/дм³.

По итогам литературной проработки исследований, посвященных анализу карбамида с *n*-диметиламинобензальдегидом, для облегчения восприятия результатов исследований составлена сводная таблица, в которой отражены оптимальные условия фотометрирования карбамида, принятые в наиболее значимых из описанных выше работах (таблица 1.1). Выражение концентраций компонентов раствора приведено к единым единицам измерения для облегчения их сравнения, приведенные значения являются ориентировочными, поскольку литературные сведения не всегда содержат полную информацию для проведения точного расчета.

Исторически, метод фотометрического определения карбамида реакцией с *n*-диметиламинобензальдегидом был предложен, основываясь на аналогичном методе, разработанном для анализа гидразина. Поэтому, для выявления новых общих закономерностей проведения данной реакции следует иметь в виду наработки, полученные в данной области исследований [39-56].

Для определения гидразина конденсация с *n*-диметиламинобензальдегидом также является превалирующим методом, что связано с его простотой и экспрессностью исполнения. Опубликованный обзор спектрофотометрических и флуориметрических методов определения гидразина и аналогов [47] позволяет проанализировать и суммировать достижения, полученные в данной области исследований, и выявить сложившиеся тенденции дальнейшего развития.

В работе [44] был успешно применен мицеллярный катализ реакции концентрации гидразина с *n*-диметиламинобензальдегидом при помощи 0,02 М раствора додецилсульфата натрия, позволивший сократить время реакции с 20-30 минут до 5 минут, проводить реакцию в более щадящих условиях и снизить концентрацию реагента как минимум на порядок.

Таблица 1.1 – Подобранные оптимальные условия фотометрического определения карбамида с *n*-ДМАБА согласно литературным данным

Источник	Растворитель	Концентрация <i>n</i> -ДМАБА, г/дм ³	Концентрация кислоты, моль-экв/дм ³	Время реакции	Диапазон градуировочного графика, мг/дм ³	Примечание
[13]	Этанол 95% (в растворе <i>n</i>-ДМАБА), вода	7,3	HCl – 0,44	0	50-240	–
[9]	Изопропанол Этанол (95 %, абс.) н-Пропанол 2-Пропанол 2-Бутанол н-Бутанол трет-Бутанол Изобутанол Уксусная кислота	7,3	H₂SO₄ – 0,09 AcOH – 10,5	0	1-8	Присутствие воды исключено, пробы должны подвергаться сушке
[11]	Этанол 95%	4,75-23,75 (23,75)	H₂SO₄ – 0,4-3,6 (1,0-2,6)	10 мин	До 2000	–
[23]	Этанол 50-90 % (50 %)	0-74 (46)	HCl – 0-3,8 H₂SO₄ – 0-3,8 (3,8)	0	100-4000	–
[30]	Вода	1,6-14,4 (9,6)	HCl – 0,9-4,3 (0,9) AcOH – 2-7 (3,5)	0-5 мин	1-30	Не соблюдены условия однофакторного эксперимента
[24]	Метанол Этиланол Изопропанол Ацетонитрил	10	HCl – 0,02-0,8 (0,07)	10 с	54-2340	Смешивание реактивов надо проводить in situ. Необходимо учитывать мольное соотношение карбамид : <i>n</i> -ДМАБА : кислота

Примечание – жирным шрифтом выделены оптимальные условия

В работе [57] предложено сокращать время образования продукта реакции введением сухой смеси *n*-диметиламинобензальдегида и щавелевой кислоты в соотношении 1:10.

Способ повышения чувствительности метода предложен в работе [58], заключающийся в последовательной реакции гидразина с 2,4-динитрохлорбензальдегидом с образованием 2,4-динитрофенилгидразина и взаимодействии последнего с *n*-диметиламинобензальдегидом. Образующийся гидразон характеризуется высоким молярным коэффициентом поглощения, что позволяет определять малые концентрации гидразина.

В целом, следует отметить, что основными современными тенденциями в модификации методом определения гидразина являются разработки мероприятий по увеличению чувствительности определения и снижению уровня определяемых концентраций. Важной задачей также остается разработка способов автоматизации анализа.

Подводя итоги и суммируя все вышесказанное, можно заключить следующее. Конденсация карбамида с *n*-диметиламинобензальдегидом протекает по механизму нуклеофильного присоединения. На первой стадии происходит протонирование молекулы *n*-ДМАБА по атому азота диметиламиногруппы. При этом, согласно [26], нарушается сопряжение азота с ароматическим кольцом, т.к. *p*-орбиталь больше не участвует во взаимодействии с π -электронным облаком, и изменяется ориентация заместителя относительно плоскости кольца: двугранный угол между плоскостями приближается к 90°. Происходит перераспределение электронной плотности в молекуле, усиливается стягивание ароматической системой электронной плотности с карбонильного атома углерода, в результате чего возрастает его реакционная способность.

Далее происходит нуклеофильная атака карбонильного углерода аминогруппой карбамида, в результате которой образуется аминоспирт, легко отщепляющий воду с образованием продукта реакции – замещенного имиона (основания Шиффа).

Реакция является равновесной и обратимо связана с кислотным гидролизом основания Шиффа. Выход целевого продукта определяется равновесными концентрациями реагентов, а также иона водорода в растворе. В связи с этим значительное влияние на равновесие реакции и, как следствие, на фотометрическое определение, оказывают концентрация *n*-ДМАБА и рН среды.

Экспериментально установлено [29], что только протонированная форма *n*-ДМАБА вступает во взаимодействие с карбамидом. Равновесие между протонированной и непротонированной формами *n*-ДМАБА также определяется значением рН. Из этого следует, что и активная концентрация одного из реагента, и выход продукта реакции определены влиянием одного фактора, причем оптимальный уровень рН для этих двух процессов различен, что осложняет термодинамический контроль целевой реакции. Необходимо рассмотреть возможности кинетического контроля изучаемой реакции на примере мицеллярного катализа.

1.3 Мицеллярный катализ в фотометрии

Кинетический контроль процесса возможен при применении катализатора. Яцимирским с сотрудниками [44, 51, 52, 59] было исследовано влияние мицеллярной среды на многие химические реакции. В присутствии ПАВ возможно 10-100 кратное ускорение или замедление химических реакций, а в отдельных случаях в 10^3 - 10^4 раз. Установлено, что данные эффекты вызваны присутствием не отдельных молекул, а ассоциатов

большого числа молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) – мицелл. Мицеллы ПАВ имеют одну отличительную особенность, способствующую влиянию на химические процессы: солубилизация водонерастворимых веществ внутри и на поверхности мицелл. При этом мицеллы не сливаются в одну сплошную фазу, а распределяются в водной системе равномерно, образуя «псевдофазу». Мицеллообразование обладает некоторыми свойствами, характерными для разделения фаз, например, увеличение растворимости некоторых веществ подобно растворению их в другой фазе. Таким образом, образованная псевдофаза характеризуется высокой удельной поверхностью, поскольку размер мицелл невелик (приблизительно из 50-100 ионов) и высокой «сорбирующей» способностью, связанной с солубилизацией молекул с гидрофобными фрагментами внутри мицелл и ассоциацией полярных частиц на поверхностных слоях.

В присутствии мицелл поверхностно-активных веществ возможно значительное смещение равновесия реакции в сторону продуктов, более прочно связывающихся с мицеллами, чем исходные вещества.

Мицеллы — это динамические образования, которые характеризуются временами образования и распада порядка нескольких миллисекунд. Полагают, что в разбавленных растворах их форма подобна сферической с полярными группами на поверхности и гидрофобными цепочками в центре. Ионные головные группы дифильных молекул ПАВ и часть противоионов образуют компактный слой Штерна, в котором нейтрализуется приблизительно 60-70% заряда мицеллы. Остальные противоионы образуют диффузный слой Гуи-Чепмена. Средий поверхностный потенциал (ζ -потенциал) мицеллы может быть оценен из электрофоретической подвижности, хотя точное значение ζ зависит в некоторой степени от модели, используемой для интерпретации экспериментальных данных. Его значение колеблется обычно в пределах 50-100 мВ.

Поведение ионных ПАВ чрезвычайно осложнено взаимодействием мицелл с противоионами. Вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ) можно считать, что концентрация противоионов в водной фазе остается практически постоянной и равной концентрации молекулярно-дисперсного ПАВ, то есть, равной ККМ, однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ растет также концентрация противоионов в воде. Это приводит к понижению ККМ и поверхностного потенциала мицеллы, а также к увеличению размеров и изменению формы мицелл.

Мицеллярная поверхность не является однородной. Данные по ядерному магнитному резонансу (ЯМР) указывают на то, что часть углеводородных цепочек обращена к растворителю, или по крайней мере периодически вступает с ним в контакт. Наряду с этим следует иметь в виду, что мицеллы содержат значительное количество воды. Например, мицеллы додецилсульфата натрия содержат 33-46 об.% воды. По-видимому, вода находится не только в поверхностном слое мицеллы, но и в ее гидрофобном ядре, причем содержание воды убывает по мере удаления от полярной головной группы вглубь мицеллы. В целом можно полагать, что мицеллярная поверхность представляет собой полярную среду, отличающуюся по свойствам от самой воды. Гидрофобное ядро мицеллы по своим свойствам близко к жидкому углеводороду, хотя и имеет несколько большую упорядоченность. Ядро мицеллы по природе близко к жидкому углеводороду, хотя микровязкость в мицеллах значительно выше, чем у углеводородов. Вся мицелла, хотя и носит в некоторой степени характер твердого тела, находится скорее в жидком состоянии. С представлением о жидком состоянии мицелл согласуются следующие факты: а) мицеллообразующие ионы могут образовывать смешанные мицеллы с различными добавками; б) в мицеллярных системах имеет место явление солюбилизации. Этот процесс во многом напоминает экстракцию

органических веществ из водной фазы, причем роль второй фазы играют мицеллы.

Одной из специфических особенностей растворов ПАВ является их способность растворять внутри мицелл мало растворимые в воде вещества с образованием термодинамически устойчивых изотропных растворов. Этим объясняется резкое увеличение растворимости некоторых веществ при достижении ККМ в растворе ПАВ (явление солубилизации). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ растворимость возрастает пропорционально концентрации ПАВ, что связано в основном с ростом общего числа мицелл в единице объема. На солубилизацию влияют те многочисленные факторы, которые, в свою очередь, оказывают влияние на свойства мицелл (температура, присутствие посторонних неэлектролитов, концентрация противоионов) и, кроме того, она осложнена влиянием на мицеллы самого солубилизуемого вещества. Растворенное вещество может располагаться в мицелле различным образом: полностью перейти внутрь гидрофобного ядра мицеллы или проникнуть на ту или иную глубину в поверхностный слой, адсорбироваться на поверхности мицеллы или, что наиболее вероятно для молекул, содержащих полярные заместители, ориентироваться таким образом, что полярная часть молекулы будет расположена в поверхностном слое, а неполярная — направлена внутрь мицеллы. Эффективность химического взаимодействия между солубилизованными молекулами, очевидно, должна сильно зависеть от их взаимной ориентации.

Рассматривая физико-химическую природу тех факторов, которые обеспечивают эффективность мицеллярного катализа, можно разделить их на два типа:

- 1) изменение реакционной способности реагентов при переносе их из воды в мицеллярную фазу;

2) в случае реакции второго и более высоких порядков, концентрирование реагентов в мицеллярной фазе. Выделенный выше эффект сдвига pK_a ионогенного реагента по существу относится ко второму типу, так как он отражает преимущественное концентрирование одной ионной формы по сравнению с другой. Эффекты первого типа характеризуются отношением констант скоростей и могут быть вызваны влиянием среды (в том числе электростатическим взаимодействием переходного состояния реакции с поверхностным зарядом мицеллы) и ориентацией реагентов в мицелле. Вклад концентрирования реагентов в ускорение реакции определяется главным образом силой ионных и гидрофобных взаимодействий между молекулами реагентов и мицеллами (величинами констант распределения реагентов). Большинство бимолекулярных реакций, изученных к настоящему времени, представляют собой взаимодействие нейтральных молекул, обладающих заметной гидрофобностью, с ионами. Это в основном кислотный и щелочной гидролиз сложных эфиров, эфиров фосфорной и серной кислот, ацеталей и ортоэфиров, Шиффовых оснований, арил- и алкилгалогенидов, а также реакции нуклеофильного замещения последних соединений с анионами.

Мицеллярные эффекты в этих процессах обладают рядом характерных общих черт. Как правило, ускорение реакции наблюдается под действием ПАВ, мицеллы которого обладают зарядом, противоположным по знаку заряду иона-реагента; в случае, когда мицеллы и реагирующий ион заряжены одноименно, реакция тормозится. Неионные ПАВ, как правило, не оказывают существенного влияния на скорость этих реакций. В свою очередь, эффективность ионных ПАВ сильно уменьшается при увеличении концентрации противоионов. Проще всего наблюдаемые закономерности можно объяснить следующим образом.

Гидрофобный реагент связывается с мицеллой независимо от ее заряда за счет гидрофобных взаимодействий. Если второй реагент — ион заряжен противоположно мицелле, он также связывается с ней и таким образом

происходит концентрирование реагентов, которое и обуславливает ускорение реакции. Если же ион заряжен одноименно с мицеллой, он отталкивается от нее и реакция тормозится из-за разделения реагентов. Так как связывание ионов определяется величиной поверхностного потенциала мицеллы, то уменьшение его при увеличении концентрации противоионов способствует уменьшению связывания иона-реагента и, следовательно, приводит к понижению эффективности мицеллярного катализа.

Яцимирским с сотрудниками была изучена кинетика реакции конденсации гидразина с *n*-диметиламинобензальдегидом в мицеллярной среде [44]. Исследования спектров поглощения показали, что введение в раствор анионогенного ПАВ приводит к практически полному смещению равновесия в сторону образования целевого продукта даже в сильно разбавленных водных растворах; сдвиг константы равновесия реакции составил приблизительно два порядка. Исследователи объясняют данный эффект тем, что константа связывания гидрофильной молекулы гидразина с мицеллами достаточно низка по сравнению с константами связывания альдегида и имиона. Дополнительный вклад в энергию связывания имиона вносит электростатический эффект притяжения дипротонированного продукта реакции к анионной мицелле. Этот факт дает значительное преимущество в связывании имиона относительно *n*-диметиламинобензальдегида, существующего в растворе преимущественно в непротонированной форме. Подробно изучена кинетика конденсации гидразина с *n*-ДМАБА и рядом других замещенных ароматических альдегидов в присутствии анионогенного поверхностно-активного вещества на примере додецилсульфата натрия.

Оказалось, что введение в раствор анионного поверхностно-активного вещества приводит к практически полному смещению равновесия в сторону азина даже в весьма разбавленных водных растворах реагентов. Исследование спектров поглощения продукта реакции показало, что при

концентрации альдегида, превышающих пороговое значение, спектр продукта остается неизменным. Охарактеризованы кислотно-основные свойства азина в мицеллярной среде: последовательная диссоциация дважды- и монопротонированной формы азина сопровождалась изменением положения полосы максимального поглощения с 468 к 495 нм. Анализ этой зависимости позволил вычислить константы кислотности продукта в водно-этанольном растворе, которые оказались довольно высокими.

Установлена концентрация альдегида, обеспечивающая количественный выход продукта реакции в присутствии поверхностно-активного вещества, оцененный сдвиг константы равновесия реакции составил приблизительно два порядка. Полученный эффект получил следующее обоснование. Согласно псевдодвухфазной модели мицеллярных эффектов [59], наблюдаемая константа равновесия реакции связана с константой равновесия той же реакции в водном растворе и константами связывания гидразина, альдегида и продукта с мицеллами:

$$K_{набл} = \frac{K_{\epsilon} (1 + K_{прод} C)}{(1 + K_{альд} C)^2 (1 + K_{гидр} C)}$$

где C – концентрация поверхностно-активного вещества в мицеллярной форме, т.е. общая концентрация поверхностно-активного вещества, уменьшенная на критическую концентрацию мицеллообразования;

$K_{набл}$ - наблюдаемая константа равновесия реакции;

$K_{прод}$ - константа связывания продукта реакции с мицеллой;

$K_{альд}$ - константа связывания альдегида с мицеллой;

$K_{гидр}$ - константа связывания гидразина с мицеллой.

При анализе данных по представленному уравнению можно допустить, что константа связывания гидразина с мицеллами пренебрежимо мала, а константы связывания органических соединений с мицеллами можно охарактеризовать через константы распределения между октанолом и водой, удовлетворительно коррелирующие между собой. Молекула азина существует в дважды протонированной форме, в то время как альдегид преимущественно находится в нейтральной форме. Присутствие ионной группы в продукте реакции дает дополнительный вклад в энергию связывания его с противоположно заряженной мицеллой. Исходя из этих допущений получено, что константа связывания азина с мицеллой во много раз превышает константу связывания альдегида, что и является причиной наблюдаемого сдвига равновесия в присутствии поверхностно-активного вещества.

Также исследовано влияние поверхностно-активного вещества на скорость протекания реакции. Известно, что реакция в водном растворе протекала с довольно низкой скоростью. Измеренные константы скорости реакции конденсации гидразина с рядом бензальдегидов показали, что мицеллярный эффект при оптимальной концентрации поверхностно-активного вещества составляет 160 раз. В присутствии мицелл легко идет конденсация гидразина с другими альдегидами: ванилином, *m*-оксибензальдегидом, *n*-бромбензальдегидом, *n*-нитробензальдегидом. Установлено, что при рН 1,0 наблюдаемая константа скорости реакции с *n*-диметиламинобензальдегидом выпадает из общей корреляции вниз, хотя в при данном значении рН диметиламиногруппа протонирована и близка по величине константы Гаммета к нитрогруппе, т.е. наблюдаемая константа скорости реакции должна была быть максимальной в ряду. Исследователи связывают данный эффект с неблагоприятной ориентацией *n*-диметиламинобензальдегида в мицелле. Было показано, что при уменьшении рН кислотный катализ падает, что обусловлено рН-зависимостью

мицеллярного эффекта. Гидразин находится в поверхностном слое мицелл и для взаимодействия с ним молекулы *n*-диметиламинобензальдегида должны располагаться в мицелле таким образом, чтобы к поверхности была обращена альдегидная группа. Это возможно в случае нейтральной молекулы, но у протонированного альдегида в поверхностный слой попадает аммонийная группа. Данный эффект подтверждают данные для нейтральной молекулы ванилина, в случае с которым замедление реакции в кислой среде отсутствует.

Таким образом, мицеллярный катализ может являться перспективным способом смещения равновесия в сторону образования дипротонированного основания Шиффа и обеспечивать увеличение выхода продукта реакции. Применение данного подхода может не только увеличить чувствительность фотометрического определения, но и значительно снизить расход реагента, а также обеспечить более мягкие условия проведения реакции. Необходимым условием при внедрении данного подхода в анализ является подбор оптимальных условий: рН и концентрации альдегида – обеспечивающих максимальную эффективность мицеллярного катализа.

1.4 Описание прототипа методики измерений

В качестве прототипа для оптимизации методики была использована методика МПВ 6018-05-7-А «Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и карбамида в промышленных выбросах фотометрическим методом» [18].

Диапазон измерений методики для определения карбамида от 8,0 до 70 мг/м³, определение выполняется фотометрическим методом, основанным на реакции карбамида с *n*-диметиламинобензальдегидом в среде соляной кислоты. Диапазон построения градуировочной характеристики от 0,50 до 3,5

мг карбамида в фотометрируемом растворе объемом 50 см^3 , что соответствует массовой концентрации карбамида от 10 до 70 мг/дм^3 . Фотометрирование проводят через 10 минут после приготовления растворов при длине волны 440 нм и толщине поглощающего слоя 50 мм.

Отбор проб осуществляется в систему поглотителей, заполненных раствором серной кислоты с молярной концентрацией 0,05 М. При выполнении измерений аликвоту раствора пробы смешивают с $25,0 \text{ см}^3$ раствора *n*-диметиламинобензальдегида с массовой концентрацией 40 г/дм^3 , растворенного в соляной кислоте и воде ($C(\text{HCl}) \approx 1,2 \text{ М}$), массовую концентрацию карбамида определяют по градуировочной характеристике.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление растворов и измерение оптической плотности

Стандартный раствор карбамида готовили путем растворения точной навески карбамида (ч.д.а., ГОСТ 6691-77) или аликвоты СО состава водного раствора карбамида № СРМ-ПА (8) с массовой концентрацией карбамида $(8,0 \pm 1,0)$ мг/см³ в дистиллированной воде (ГОСТ 6709-72).

Раствор п-диметиламинобензальдегида готовили путем растворения 10,0 г п-диметиламинобензальдегида (ч.д.а., ТУ 6-09-3272-77) в 10,0 см³ концентрированной серной кислоты (х.ч., ГОСТ 4204-77) и дистиллированной воде до объема 100,0 см³ и последующего фильтрования через бумажный фильтр «красная лента».

Раствор додецилсульфата натрия готовили путем растворения 60 г додецилсульфата натрия (BDH Laboratory Supplies, № 237ZA1047810) в дистиллированной воде, доведения объема раствора до 500,0 см³ и последующего фильтрования через бумажный фильтр «красная лента».

Растворы серной и соляной кислот и гидроокиси натрия с молярной концентрацией 1 М готовили по ГОСТ 25794.1-83, растворы с меньшей концентрацией готовили методом объемного разбавления,

Измерения оптической плотности анализируемых растворов (АР) проводили на спектрофотометре UNICO 1201 при длине волны 440 нм и толщине поглощающего слоя 30 мм относительно дистиллированной воды (если не указано иное). Одновременно проводили измерение оптической плотности растворов сравнения (РС), содержащих аналогичные реактивы в

аналогичных концентрациях, за исключением раствора карбамида в аналогичных условиях фотометрирования.

Измерение рН растворов проводили на рН-метре 121 с электродами ЭЛ 43-07 и ЭСр-10101 и термокомпенсатором ТКА-2.

2.2 Оптимизация условий фотометрирования

Для оптимизации условий фотометрирования исследовали влияние концентрации *n*-диметиламинобензальдегида, рН раствора и концентрации додецилсульфата натрия на величину оптической плотности.

2.2.1 Влияние концентрации n-диметиламинобензальдегида

Исследовано влияние концентрации *n*-диметиламинобензальдегида на выход продукта реакции. Готовили серию стандартных растворов с массовой концентрацией карбамида 20,0 мг/дм³, молярной концентрации серной кислоты 0,56 моль/дм³ и массовой концентрации альдегида от 2,0 до 30 г/дм³.

2.2.2 Влияние рН раствора

Исследовано влияние рН раствора на выход продукта реакции. Готовили серию стандартных растворов с массовой концентрацией карбамида 20,0 мг/дм³, массовой концентрации альдегида 10,0 г/дм³ и рН раствора в диапазоне значений от -1,00 до 1,00. Уровень рН создавали путем добавления в анализируемый раствор разбавленного раствора соляной (х.ч., ГОСТ 3118-77), серной (х.ч., ГОСТ 4204-77), уксусной кислоты (х.ч. ледяная, ГОСТ 61-75) или гидроокиси натрия (х.ч., ГОСТ 4328-77).

2.2.3 Влияние концентрации додецилсульфата натрия

Исследовано влияние концентрации додецилсульфата натрия на оптическую плотность на выход продукта реакции. Готовили серию стандартных растворов с массовой концентрацией карбамида 20,0 мг/дм³, массовой концентрации альдегида 10 г/дм³ и молярной концентрацией додецилсульфата натрия от 0,01 до 0,25 моль/дм³.

2.3 Квантово-химические расчеты

Моделирование исходных структур и визуализация полученных результатов проводились при помощи программы GaussView 5.0.9, квантово-химические расчеты проводились при помощи программы Gaussian 09 [59].

Оптимизация геометрии и расчет колебаний исследуемых структур проводился в рамках теории функционала плотности *B3LYP 6-31G(d,p)* с учетом влияния растворителя (вода) на уровне континуальной модели IEFPCM. Расчет термодинамических параметров осуществлялся без учета эмпирических факторов.

Энтальпия реакции рассчитывалась по формуле:

$$\Delta H = \Sigma(\varepsilon_0 + H_{\text{корр(прод.)}}) - \Sigma(\varepsilon_0 + H_{\text{корр(исх.)}}) \quad (1)$$

где $(\varepsilon_0 + H_{\text{корр}})$ – сумма энергии электронов и термической энтальпии для продуктов реакции и исходных веществ.

Энтропия реакции рассчитывалась по формуле:

$$\Delta S = \Sigma S_{0(\text{прод.})} - \Sigma S_{0(\text{исх.})} \quad (2)$$

где ΣS_0 – сумма энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ.

Изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Sigma(\varepsilon_0 + G_{\text{корр(прод.)}}) - \Sigma(\varepsilon_0 + G_{\text{корр(исх.)}}) \quad (3)$$

где $(\varepsilon_0 + G_{\text{корр}})$ – сумма энергии электронов и термической свободной энергии.

2.4 Синтез продукта реакции

Продукт реакции получен по методике, описанной в [9], следующим образом: 0,60 г карбамида и 1,49 г *n*-диметиламинобензальдегида растворили в 20 см³ этилового спирта (ГОСТ Р 55878-2013), 5,5 см³ дистиллированной воды и 2,0 см³ концентрированной соляной кислоты; реакционную смесь кипятили в течение 1 часа и охладили до 0 °С, выкристаллизовавшийся продукт промывали бензолом и сушили на воздухе. Выход составил 35 %.

Продукт реакции в виде ацетатной соли получен аналогичным образом, с заменой 2,0 см³ дистиллированной воды на 2,0 см³ ледяной уксусной кислоты. Выход составил 25 %.

Снятие ИК-спектров продукта реакции проводили на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1S в режиме НПВО (алмаз) в области 4000-400 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, количество сканирований 16, ATR-коррекция (не менее трех параллельных измерений).

2.5 Валидация методики

Отбор и анализ проб

Отбор проб промышленных выбросов в атмосферу от производства карбамида выполнен на площадке производства цеха № 4 ПАО «КуйбышевАзот» согласно процедуре, изложенной в [18].

При анализе проб к аликвоте предварительно нейтрализованного раствора пробы добавляли 5,0 см³ раствора *n*-диметиламинобензальдегида, 15 см³ раствора додецилсульфата натрия и 2,0 см³ ледяной уксусной кислоты, объем раствора доводили до 50,0 см³. Фотометрирование раствора осуществляли через 5 минут в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм при длине волны 440 нм относительно раствора сравнения. Определение массовой концентрации карбамида в фотометрируемом растворе осуществляли по градуировочной характеристике, массовую концентрацию карбамида рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{m \cdot V_n \cdot 50}{V_A \cdot V_o}, \quad (4)$$

где V_n – объем раствора пробы, см³;

V_A – объем аликвоты раствора пробы, см³;

V_o – объем отобранной газовой пробы, приведенный к нормальным условиям, дм³.

Расчет предела обнаружения и предела количественного определения

Предел обнаружения (ПО) методики рассчитывался по формуле:

$$ПО = \frac{3,3\sigma}{S}, \quad (5)$$

где σ – среднее квадратическое отклонение результатов измерений;

S – коэффициент чувствительности градуировочной характеристики, численно равных тангенсу угла наклона градуировочной прямой.

Предел количественного определения (ПКО) методики рассчитывался по формуле:

$$ПКО = \frac{10\sigma}{S} \quad (6)$$

Оценка повторяемости

Оценка повторяемости результатов измерений проведена согласно РМГ 61-2010 [60] на рабочих пробах путем расчета среднего квадратического отклонения результатов 6 параллельных определений для одной производственной пробы, и расчета коэффициента вариации.

Среднее квадратическое отклонение результатов измерений рассчитывалось по формуле:

$$\sigma_r = \frac{\sum (x_n - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (7)$$

где x_n – результат n -го параллельного измерения;

\bar{x} – среднее значение результатов измерений;

n – количество результатов измерений.

Коэффициент вариации рассчитывался по формуле:

$$V = \frac{\sigma_r}{x} \cdot 100 \quad (8)$$

Оценка правильности и точности

Оценка правильности методики измерений проводилась методом добавок согласно РМГ 61-2010 [60] и ГОСТ ИСО Р 5725-6-2002 [61]. В качестве добавки использовали раствор СО № СРМ-ПА (8). В производственные пробы вводили добавку раствора карбамида, массовая концентрация карбамида в добавке 16,0 мг/дм³.

По результатам анализа добавки проводили расчет смещения полученных результатов относительно заданного значения по формуле:

$$\theta = m^{(rco)} - \bar{m}, \quad (9)$$

где $m^{(rco)}$ – заданное значение массовой концентраций карбамида в растворе, внесенной добавкой, мг/дм³;

\bar{m} – среднее значение найденной массовой концентрации карбамида в растворе, внесенной добавкой, мг/дм³.

Смещение признается незначимым при выполнении условия $t < t_{табл}$,

где $t_{табл}$ – критерий Стьюдента, табличное значение;

t – критерий Стьюдента, вычисленный по формуле:

$$t = \frac{\theta}{\sqrt{\frac{\sigma_L}{L} + \frac{\Delta_{ГСО}}{3}}}, \quad (10)$$

где σ_L – среднее квадратичное отклонение результатов измерений массовой концентрации добавки, вычисленное по формуле:

$$\sigma_L = \frac{\sum(x_L - \bar{x})^2}{L-1}, \quad (11)$$

где x_L – массовая концентрация карбамида в добавке для L-го определения, мг/дм³;

\bar{x} – среднее значение массовой концентрации карбамида в добавке, мг/дм³;

L – количество определений.

$\Delta_{ГСО}$ – погрешность аттестованного значения массовой концентрации карбамида в анализируемом растворе, вычисленная по формуле:

$$\Delta_{ГСО} = \frac{V_K \cdot (C_{ГСО} \cdot \Delta V_A + V_A \cdot \Delta_{C(ГСО)}) + C_{ГСО} \cdot V_A \cdot \Delta V_K}{V_K^2} \cdot 10^3 \quad (12)$$

где V_K – объем анализируемого раствора, см^3 ;

$C_{ГСО}$ – аттестованное значение массовой концентрации карбамида в стандартном образце, $\text{мг}/\text{см}^3$;

ΔV_A – погрешность измерений объема аликвоты стандартного образца, см^3 ;

V_A – объем аликвоты стандартного образца, см^3 ;

$\Delta_{C(ГСО)}$ – погрешность аттестованного значения массовой концентрации карбамида в стандартном образце, $\text{мг}/\text{см}^3$;

ΔV_K – погрешность измерений объема раствора, см^3 .

При условии незначимости смещения показатель правильности методики рассчитывался по формуле:

$$\Delta_{C.L} = \pm 1,96 \sqrt{\frac{\sigma_L}{L} + \frac{\Delta_{ГСО}}{3}} \quad (13)$$

По результатам эксперимента показатель точности методики измерений рассчитывали по формуле:

$$\Delta = \pm 1,96 \sqrt{\sigma_r + \sigma_L}, \quad (14)$$

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчетная часть включает расчет метрологических характеристик оптимизированной методики измерений. Распределение случайной погрешности и неисключенной систематической погрешности результатов анализа принято нормальным. Установленная доверительная вероятность $P = 0,95$.

3.1 Расчет предела обнаружения и предела количественного определения методики

Предел обнаружения и предел количественного определения вычислены по результатам 6 измерений стандартного раствора карбамида с массовой концентрацией 1,00 мг/дм³ (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Результаты измерений стандартного раствора карбамида с массовой концентрацией 1,00 мг/дм³

n	Результат измерения, x_n , мг/дм ³	$(x_n - \bar{x})^2$
1	0,96	$6,95 \cdot 10^{-5}$
2	1,00	$2,34 \cdot 10^{-3}$
3	1,04	$7,81 \cdot 10^{-3}$
4	0,97	$1,78 \cdot 10^{-4}$
5	0,88	$5,14 \cdot 10^{-3}$
6	0,87	$7,51 \cdot 10^{-3}$
Среднее значение результатов измерений, $\bar{x} = 0,95$		

Расчет стандартного отклонения:

$$\sigma = \frac{6,95 \cdot 10^{-5} + 2,34 \cdot 10^{-3} + 7,81 \cdot 10^{-3} + 1,78 \cdot 10^{-4} + 5,14 \cdot 10^{-3} + 7,51 \cdot 10^{-3}}{6-1} = 4,61 \cdot 10^{-3}$$

Расчет предела обнаружения:

$$ПО = \frac{3,3 \cdot 4,61 \cdot 10^{-3}}{0,025} = 0,61$$

Расчет предела количественного определения:

$$ПКО = \frac{10 \cdot 4,61 \cdot 10^{-3}}{0,025} = 1,9$$

3.2 Расчет показателя повторяемости

Оценка повторяемости результатов измерений проведена по результатам 6 параллельных измерений массовой концентрации карбамида в производственной пробе (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Результаты параллельных определений при анализе производственной пробы

№	D	m, мг/дм ³	V _к , см ³	V _А , см ³	V ₀ , дм ³	C, мг/м ³	(x _n - \bar{x}) ²
1	0,044	1,52	100,0	10,0	90,3	8,42	3,41·10 ⁻²
2	0,042	1,44				7,97	6,68·10 ⁻²
3	0,043	1,48				8,19	1,36·10 ⁻³
4	0,042	1,44				7,97	6,68·10 ⁻²
5	0,042	1,44				7,97	6,68·10 ⁻²
6	0,047	1,60				8,86	3,94·10 ⁻¹
						$\bar{C} = 8,23$	$\Sigma = 0,630$

Расчет показателя повторяемости:

$$\sigma_r = \frac{0,630}{6-1} = 0,11$$

Расчет коэффициента вариации:

$$V = \frac{0,11}{8,23} \cdot 100 = 1,3\%$$

3.3 Расчет показателя правильности и точности

Оценка правильности методики проведена с помощью метода добавок (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Результаты оценки правильности методики методом добавок

L	Введено $m^{(CO)}$, мг/дм ³	Найдено m , мг/дм ³	$(x_n - \bar{x})^2$
1	16,0	15,80	$2,50 \cdot 10^{-2}$
2	16,0	16,12	$1,50 \cdot 10^{-2}$
3	16,0	15,73	$3,38 \cdot 10^{-2}$
4	16,0	15,47	$6,63 \cdot 10^{-2}$
5	16,0	15,20	$2,50 \cdot 10^{-2}$
		$\bar{m} = 15,86$	$\Sigma = 0,165$

Расчет смещения:

$$\theta = 16,0 - 15,86 = 0,14$$

Среднее квадратическое отклонение результатов измерений:

$$\sigma_L = \frac{0,165}{5-1} = 0,041$$

Оценка значимости смещения по критерию Стьюдента:

$$t = \frac{0,14}{\sqrt{\frac{0,086}{5} + \frac{2,8}{3}}} = 0,14,$$

$$\text{где } \Delta_{GCO} = \frac{50,00 \cdot (8,0 \cdot 0,005 + 0,100 \cdot 1,0) + 8,0 \cdot 0,100 \cdot 0,12}{50,00^2} \cdot 1000 = 2,8.$$

Критерий оценки: $t_{табл} = 2,8$

Результат оценки: $t < t_{табл}$, смещение незначимо, $\theta = 0$.

Расчет показателя правильности методики в условиях внутрилабораторной прецизионности:

$$\Delta_{C.L} = \pm 1,96 \sqrt{\frac{0,086}{5} + \frac{2,8}{3}} = \pm 1,9$$

Расчет показателя точности методики измерений:

$$\Delta = \pm 1,96 \sqrt{0,11 + 0,04} = \pm 0,8$$

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация фотометрической методики измерений в общем случае включает два этапа. Первым этапом служит оптимизация условий проведения измерений, а именно выбор наиболее подходящих реагентов и их концентраций, условий среды, длины волны фотометрирования и толщины слоя поглощения, обеспечивающих наибольшую чувствительность и точность определения аналитического сигнала. Вторым этапом является апробация подобранных условий фотометрирования на реальных пробах, проверка пригодности методики измерений для анализа проб, установление наличия мешающих влияний и разработка мероприятий по их устранению.

4.1 Оптимизация условий фотометрирования

4.1.1 Влияние концентрации *n*-диметиламинобензальдегида

При введении в раствор карбамида различного количества раствора *n*-ДМАБА получено, что при увеличении концентрации альдегида наблюдается линейное возрастание оптической плотности раствора (таблица 4.1, рис. 4.1). Увеличение чувствительности при этом довольно невелико, в то время как оптическая плотность фонового сигнала возрастает значительно. Возрастание оптической плотности фона связано с частичным поглощением *n*-ДМАБА в фотометрируемой области ($\lambda_{\text{max}} = 352$ нм [9]). Данное явление значительно сказывается на стабильности аналитического сигнала, поскольку с возрастанием общей оптической плотности раствора заметно возрастает и погрешность определения.

Максимум поглощения основания Шиффа соответствует длине волны 430 нм (рис. 4.2), однако в качестве рабочей длины волны наиболее предпочтительно использовать 440 нм в связи с намного более низким

Концентрация <i>n</i> -ДМАБА (г/дм ³)	Оптическая плотность	
	АР	РС
12	0,177	0,288
16	0,207	0,438
24	0,299	0,737
32	0,390	1,087

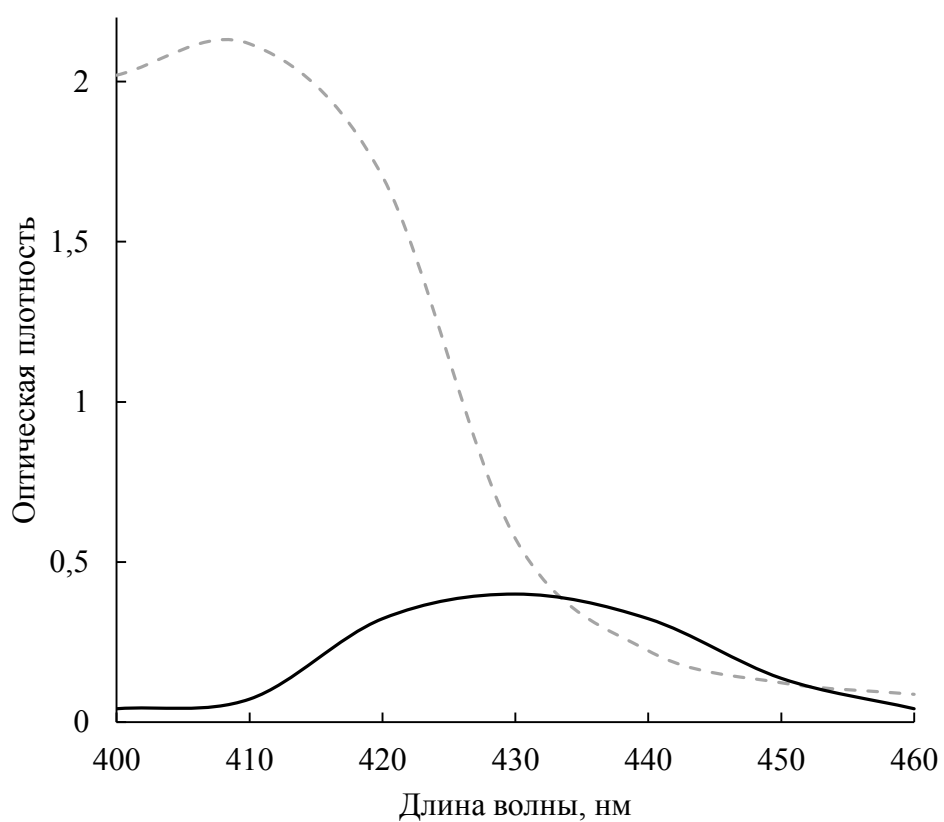


Рисунок 4.2 – Спектр поглощения

————— - анализируемого раствора; - - - - - - раствора сравнения

Таким образом, варьирование концентрации *n*-ДМАБА является неэффективным способом снижения предела обнаружения карбамида: для существенного увеличения аналитического сигнала требуется значительно

повысить расход реагента и при этом учитывать влияние фонового сигнала, который должен находиться в разумных пределах, обеспечивающих достаточный уровень точности измерений.

4.1.2 Влияние pH раствора

Существенное влияние на выход продукта реакции оказывает pH раствора, обеспечивающий протонирование альдегида и активацию карбонильного центра, каталирование конденсации альдегида с карбамидом и гидролиз получаемого основания Шиффа. В ряде работ [3, 9, 30] отмечалось влияние концентрации соляной и серной кислот на оптическую плотность анализируемого раствора.

Нами установлено, что при снижении pH с 0,5 до -1,0 оптическая плотность снижается, что свидетельствует о сдвиге равновесия в сторону гидролиза основания Шиффа (таблица 4.2, рис. 4.3). Влияние увеличения pH раствора не удалось установить вследствие резкого снижения растворимости *n*-ДМАБА при pH свыше 0,5. Отмечено, что характер влияния серной и соляной кислоты на оптическую плотность идентичен, что свидетельствует об отсутствии влияния хлорид- и сульфат-анионов на величину аналитического сигнала, она определяется лишь активной концентрацией ионов водорода в растворе. По-видимому, отмеченное в работе [3] увеличение значения оптической плотности раствора при использовании серной кислоты вместо соляной является следствием разности констант диссоциации данных кислот. Известно, что соляная кислота диссоциирует полностью ($pK_a = -7$) и активная концентрация ионов водорода в растворе практически равна концентрации соляной кислоты, в то время как серная кислота полностью диссоциирует только о первой ступени ($pK_{a1} = -3$), а по второй ступени ($pK_{a2} = 1,9$) ее диссоциация значительно ослаблена. Это обуславливает различие в

создаваемой в растворе активной концентрации ионов водорода (или рН), определяющей равновесное состояние реакционной системы.

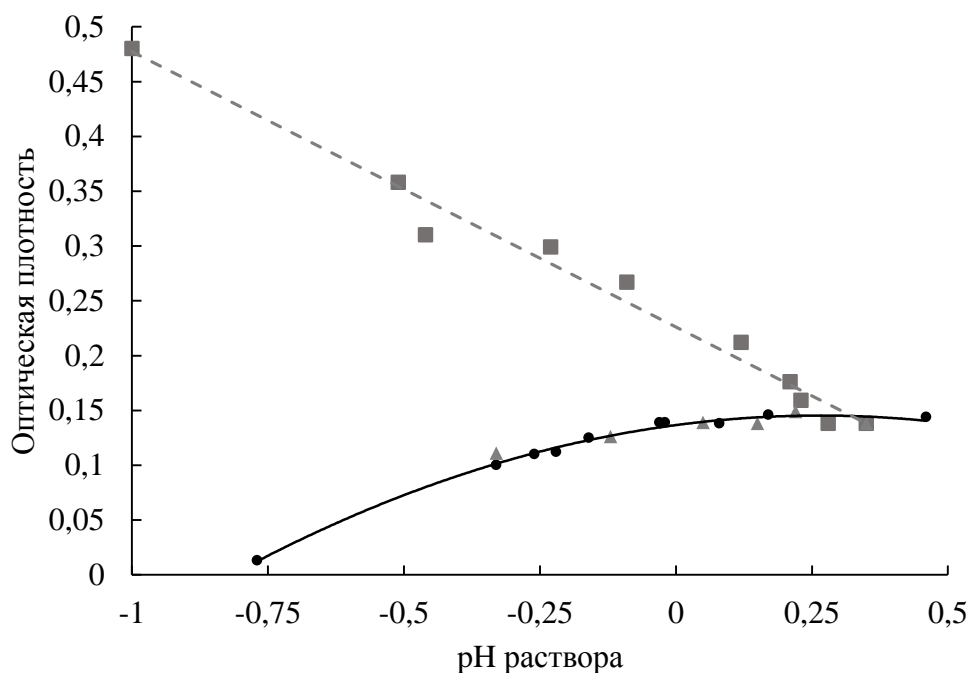


Рисунок 4.3 – Влияние рН раствора при введении

———— - серной и соляной кислот; - - - - - уксусной кислоты

Таблица 4.2 – Влияние рН раствора на величину оптической плотности

Концентрация (моль-экв/дм ³)			рН	Оптическая плотность	
АсОН	H ₂ SO ₄	НСl		АР	РС
0	0,11	0	1,00	<i>не растворим</i>	
0	0,18	0	0,46	0,350	0,212
0	0,20	0	0,17	0,325	0,179
0	0,28	0	0,08	0,300	0,162
0	0,36	0	-0,03	0,280	0,141
0	0,58	0	-0,16	0,247	0,122
0	0,78	0	-0,26	0,222	0,112
0	0,98	0	-0,33	0,202	0,102

Концентрация (моль-экв/дм ³)			рН	Оптическая плотность	
AcOH	H ₂ SO ₄	HCl		AP	PC
0	1,8	0	-0,77	0,123	0,110
0,35	0,18	0	0,28	0,344	0,206
1,1	0,18	0	0,23	0,365	0,206
1,8	0,18	0	0,21	0,382	0,206
3,5	0,18	0	0,12	0,427	0,215
5,3	0,18	0	-0,09	0,464	0,197
7,0	0,18	0	-0,23	0,503	0,204
8,8	0,18	0	-0,46	0,507	0,197
11	0,18	0	-0,51	0,561	0,203
14	0,18	0	-1,00	0,690	0,210
0	0,18	0,004	0,22	0,329	0,200
0	0,18	0,04	0,15	0,317	0,179
0	0,18	0,10	0,05	0,296	0,157
0	0,18	0,20	-0,12	0,260	0,134
0	0,18	0,30	-0,33	0,223	0,112

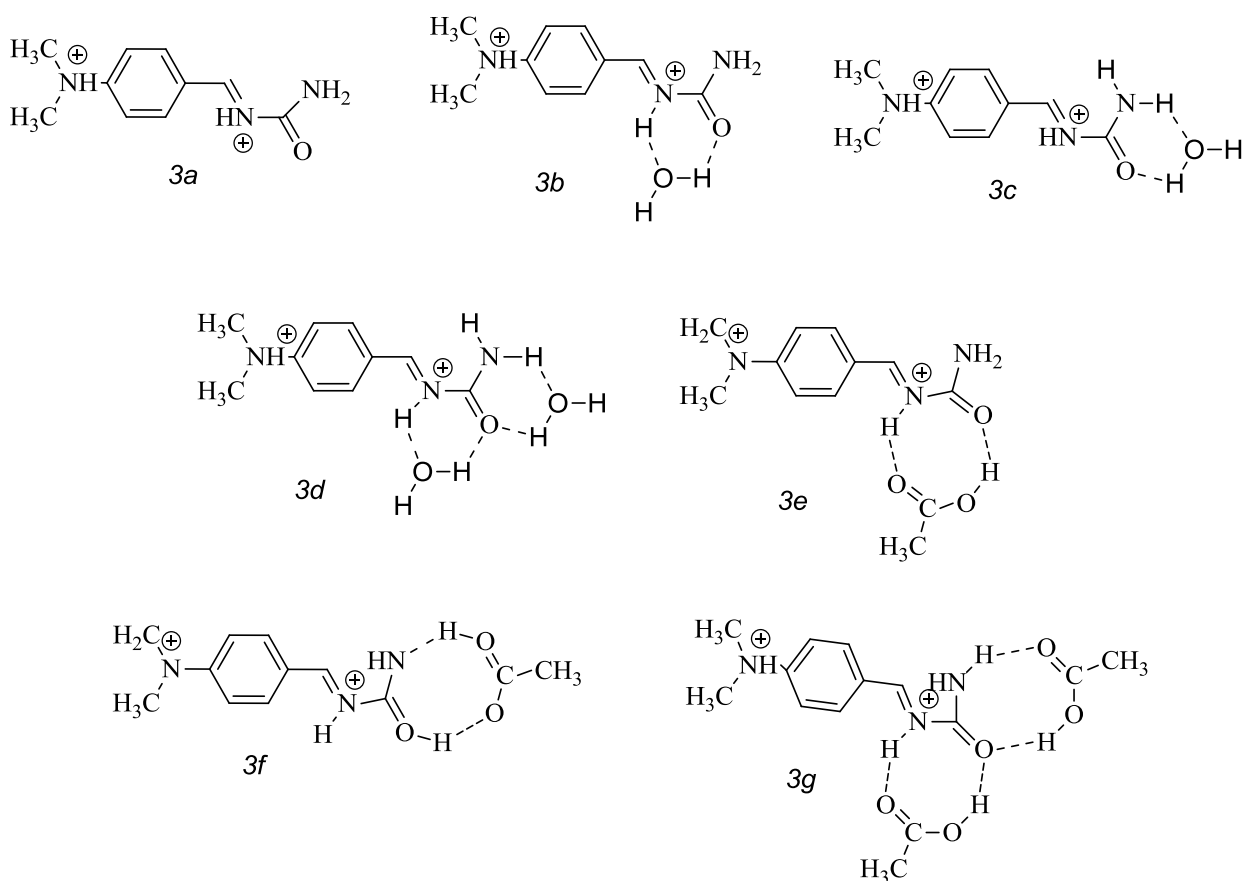
По полученным результатам можно заключить, что замена хлорид-аниона сульфат-анионом не вызывает изменений в коэффициенте экстинкции основания Шиффа, а оптимальный рН для данной реакции, обеспечивающий максимальный выход целевого продукта, находится в пределах от 0 до 0,5.

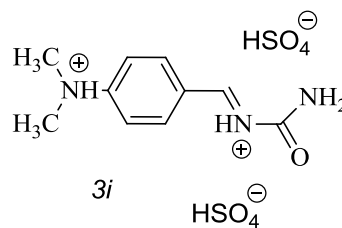
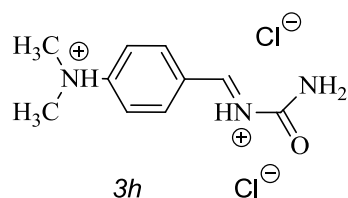
Совершенно иная картина наблюдается при введении в раствор уксусной кислоты. Несмотря на снижение рН раствора при увеличении концентрации кислоты наблюдается линейное возрастание аналитического сигнала. Можно предположить, что это связано с образованием комплексной соли протонированного основания Шиффа с ацетат-анионами, имеющей

либо больший коэффициент экстинкции, либо большую стабильность в растворе, чем соль с хлорид- или сульфат-анионами.

Для установления природы наблюдаемого эффекта можно воспользоваться теоретическими методами, основанными на квантово-химических расчетах структур предполагаемых компонентов с целью установления возможности их существования, а также расчета термодинамических характеристик реакций образования данных структур, позволяющих сделать вывод о стабильности предполагаемых структур и установить наиболее энергетически выгодную форму существования продукта реакции.

При помощи методов квантовой химии было проведено теоретическое исследование предполагаемых структур продукта 3:





Для проведения квантово-химических расчетов выбран метод функционала плотности B3LYP 6-31G(d,p), обеспечивающий высокий уровень корреляции расчетных значений с экспериментальными данными при исследовании сопряженных органических систем и относительно низкое время, затрачиваемое на проведение расчета. Однако, получаемые расчетные данные следует использовать лишь для проведения сравнительного анализа или качественной (но не количественной) характеристики термодинамических свойств исследуемых соединений.

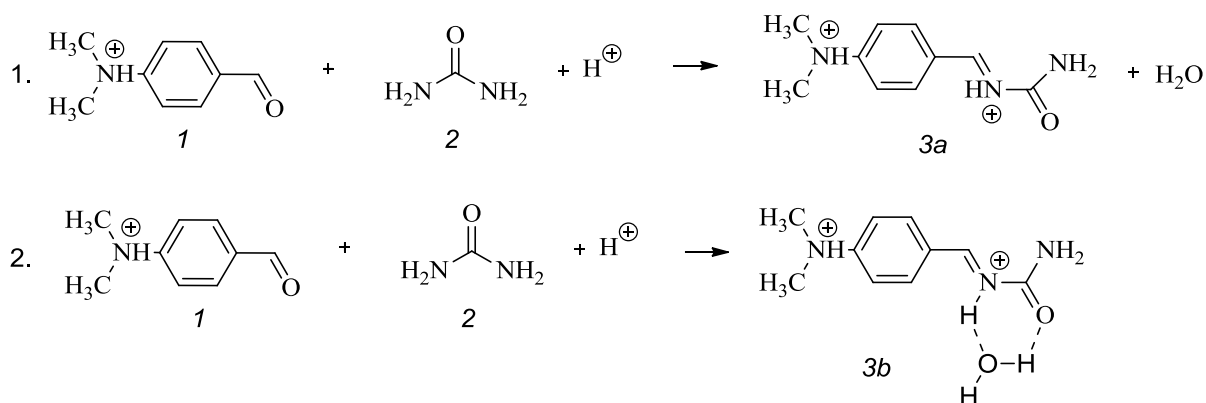
Оптимизированы структуры и рассчитаны значения их термодинамических параметров (рис. 4.4, таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Термодинамические параметры предполагаемых структур продукта 3 и компонентов реакций их синтеза

Структура	Термодинамические параметры		
	H ₀ , Хартри	G ₀ Хартри	S ₀ , кал/моль·К
<i>3a</i>	-628,762	-628,819	120,966
<i>3b</i>	-705,438	-705,501	131,774
<i>3c</i>	-705,431	-705,494	132,694
<i>3d</i>	-781,851	-781,921	147,218
<i>3e</i>	-858,072	-858,144	149,800
<i>3f</i>	-858,065	-858,137	151,463

Структура	Термодинамические параметры		
	H ₀ , Хартри	G ₀ Хартри	S ₀ , кал/моль·К
3g	-1087,12	-1087,20	179,865
3h	-1549,79	-1549,86	144,379
3i	-2028,58	-2028,67	190,036
<i>Компоненты реакций</i>			
1	-225,218	-225,250	67,951
2	-479,714	-479,762	101,014
AcOH	-229,031	-229,064	69,425
H ₂ O	-76,4016	-76,4231	45,128
HSO ₄ ⁻	-699,758	-699,793	73,016
Cl ⁻	-460,367	-460,384	36,586
H ₃ O ⁺	-76,791	-76,814	48,320

Для оценки полученных результатов необходимо рассчитать термодинамические параметры реакций, ведущих к образованию предполагаемых структур. Реакции могут быть представлены следующими схемами:



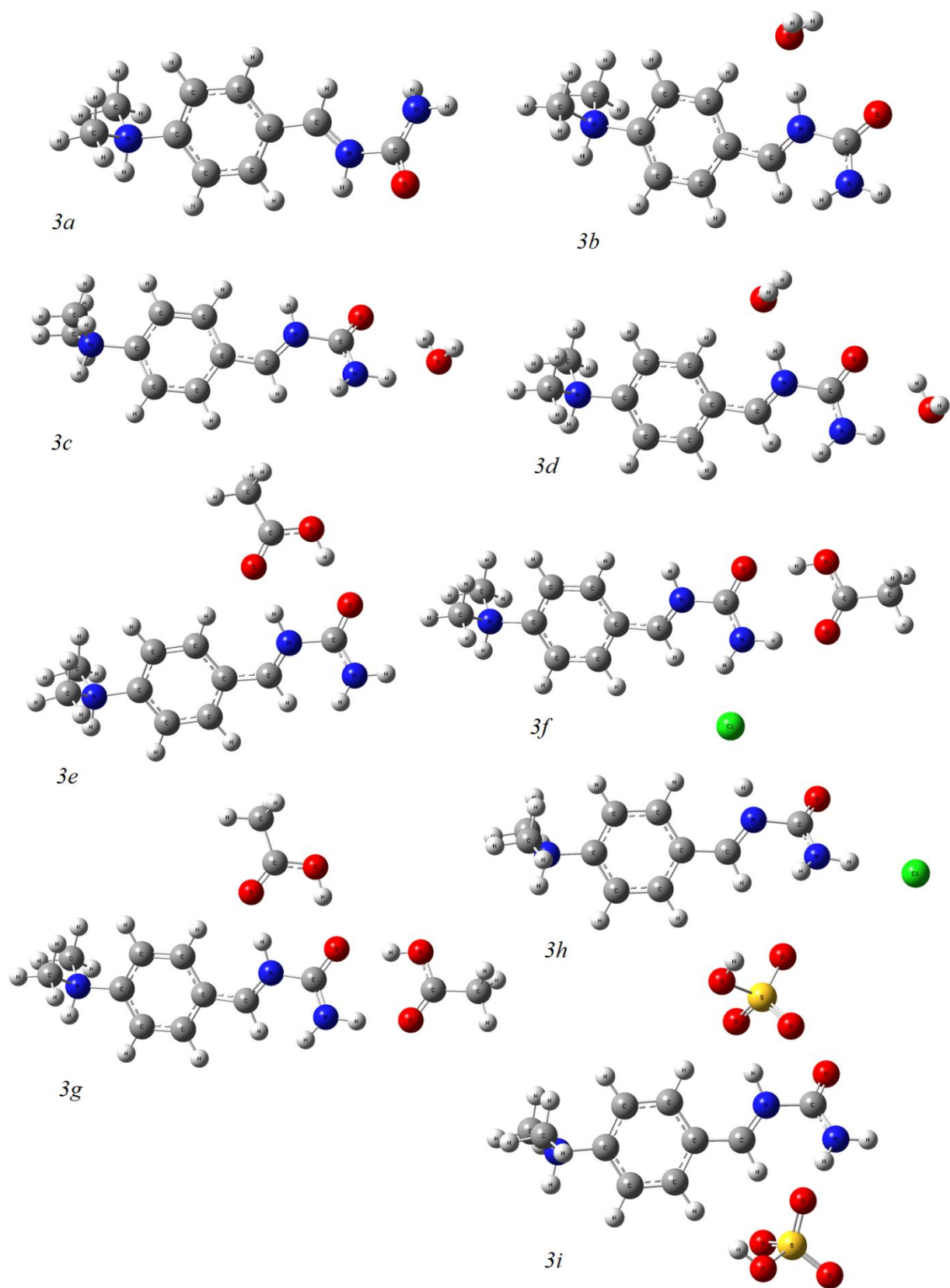
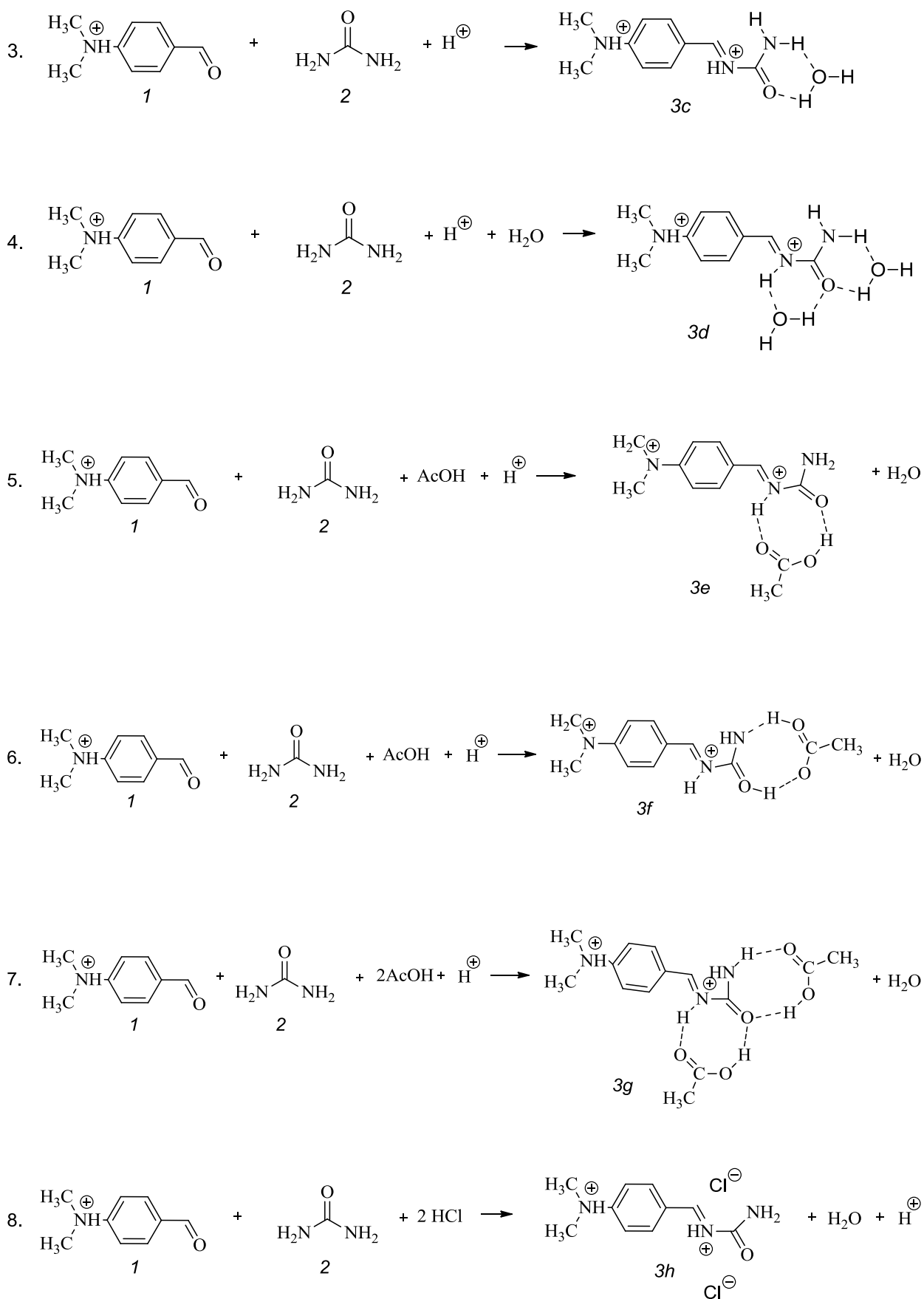
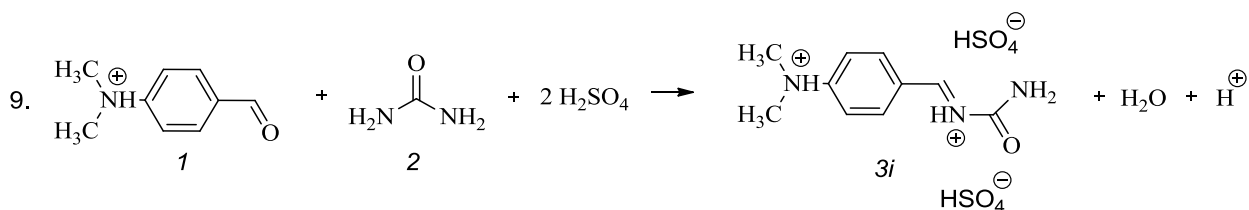


Рисунок 4.4 – Оптимизированные предположительные структуры
продукта 3





Как видно из полученных результатов (таблица 4.4, рис. 4.5), образование продукта реакции в свободном виде сопровождается увеличением свободной энергии системы, следовательно, существование его в виде структуры *3a* термодинамически невыгодно.

Таблица 4.4 – Термодинамические характеристики реакции синтеза предполагаемых структур

Продукт реакции	Термодинамические характеристики реакции		
	ΔH , кДж/моль	ΔG кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
<i>3a</i>	414,136	421,805	-25,386
<i>3b</i>	-307,362	-257,903	-169,084
<i>3c</i>	-288,984	-239,524	-165,232
<i>3d</i>	-337,201	-249,824	-293,371
<i>3e</i>	-321,185	-262,881	-195,340
<i>3f</i>	-302,198	-245,967	-188,377
<i>3g</i>	-360,796	-253,392	-360,141
<i>3h</i>	-349,900	-280,159	-233,727
<i>3i</i>	-376,140	-270,847	-347,626

Сравнение изменения свободной энергии системы при образовании остальных структур показывает, что данные значения довольно близки между собой. Наибольшим снижением свободной энергии системы

характеризуется процесс образования соли с хлорид-анионами (*3h*) и сульфат-анионами (*3i*), следующими по энергии идут комплексные образования с уксусной кислотой и водой, отражающие процесс протонного обмена по принципу имин-енаминной таутомерии (*3e*, *3b*).



Рисунок 4.5 – Изменение свободной энергии при реакциях образования продукта 3

Из полученных результатов, можно заключить, что при взаимодействии реагентов в присутствии минеральной и уксусной кислоты термодинамически предпочтительной является образование продукта реакции в виде соли с минеральной кислотой. Однако, учитывая тот факт, что система находится в разбавленном водном растворе, необходимо принимать во внимание, что данная структура характеризуется высокой степенью разделения зарядов в молекуле, т.е. имеет ионную структуру. При

проведении реакции в водном растворе данная соль будет легко диссоциировать на ионы, образуя сольватированные частицы. Комплекс с уксусной кислотой характеризуется образованием водородных связей между молекулами, повышающих его стабильность в водном растворе за счет действия ван-дер-ваальсовых сил. В данном случае стоит готовить о том, что уксусная кислота оказывает сольватирующее действие по отношению к продукту 3, т.е. выступает скорее в роли растворителя. Данные сольваты будут термодинамически более выгодными, чем аналогичные аквасольваты.

Образование комплекса продукта 3 с уксусной кислотой подтверждается методом ИК-спектроскопии. Сняты ИК-спектры выделенных образцов продукта 3, полученных в отсутствие (образец 1) и в присутствии (образец 2) уксусной кислоты (рис. 3.5-3.6 соответственно).

При сравнении ИК-спектра образца 2 со спектром образца 1 можно отметить появление сигнала в области 1705 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям карбонильной группы, что свидетельствует о наличии в структуре продукта связи $\text{C}=\text{O}$, отличной от связи $\text{C}=\text{O}$ карбамида, колебания которой соответствуют полосе в области 1740 см^{-1} . Кроме того, процесс переноса протона выражается в гипсохромном сдвиге сигналов протона имино-группы с 3260 и 3120 см^{-1} на 3470 и 3360 см^{-1} соответственно (при атоме азота), а также 3005 и 2835 см^{-1} на 3030 и 2880 см^{-1} (при атоме углерода). Полученные результаты свидетельствуют об образовании продукта реакции, соответствующего структуре 3e.

4.1.3 Влияние концентрации додецилсульфата натрия

Увеличение выхода продукта реакции возможно не только путем термодинамического контроля равновесного процесса, но и путем изменения механизма реакции. Такое изменение возможно при введении катализатора. Основываясь на результатах, проведенных Яцимирским с сотрудниками [44], нами исследована возможность мицеллярного катализа исследуемой реакции.

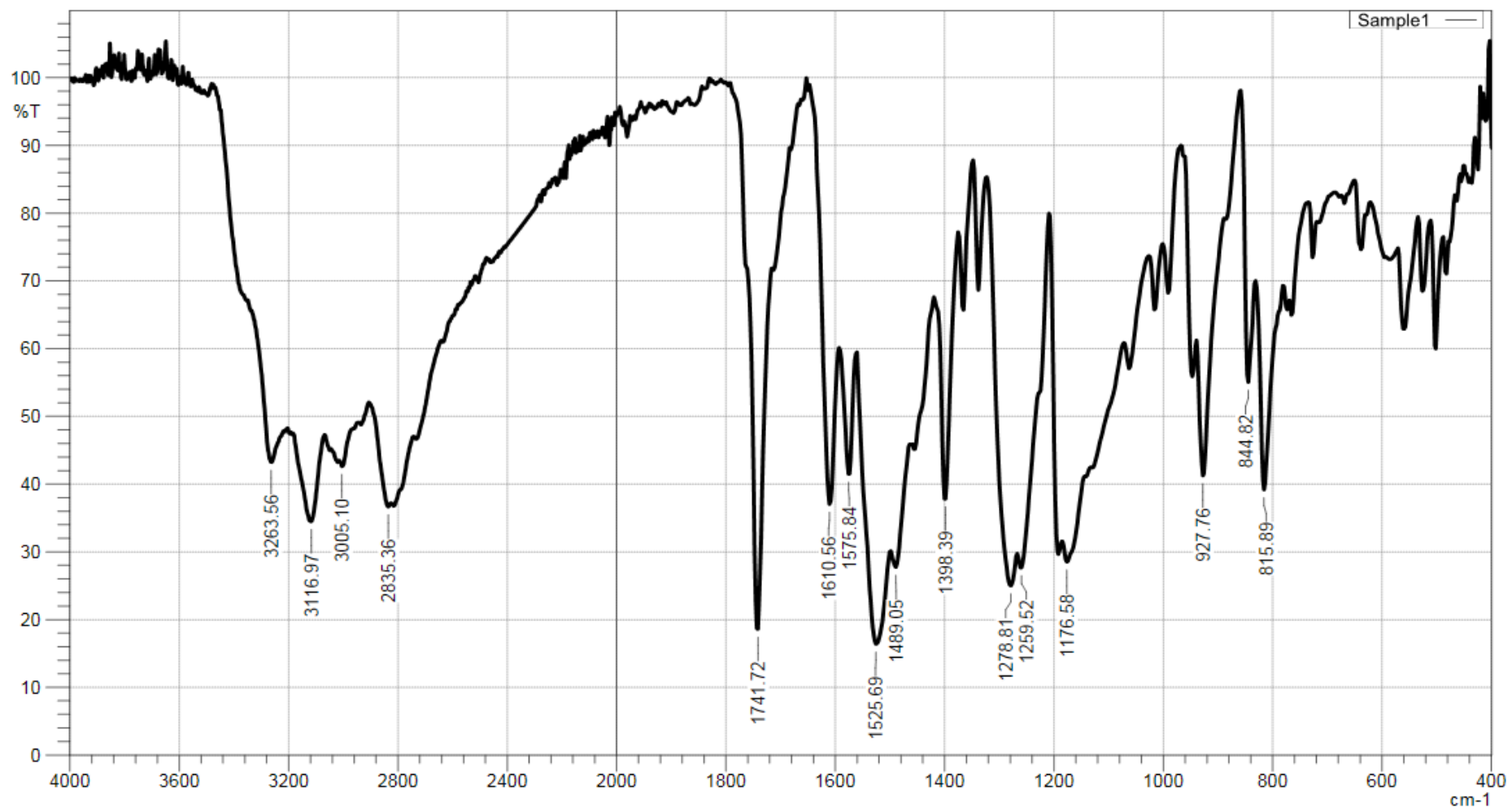


Рисунок 4.6 – ИК-спектр образца продукта реакции 3, полученного без введения уксусной кислоты

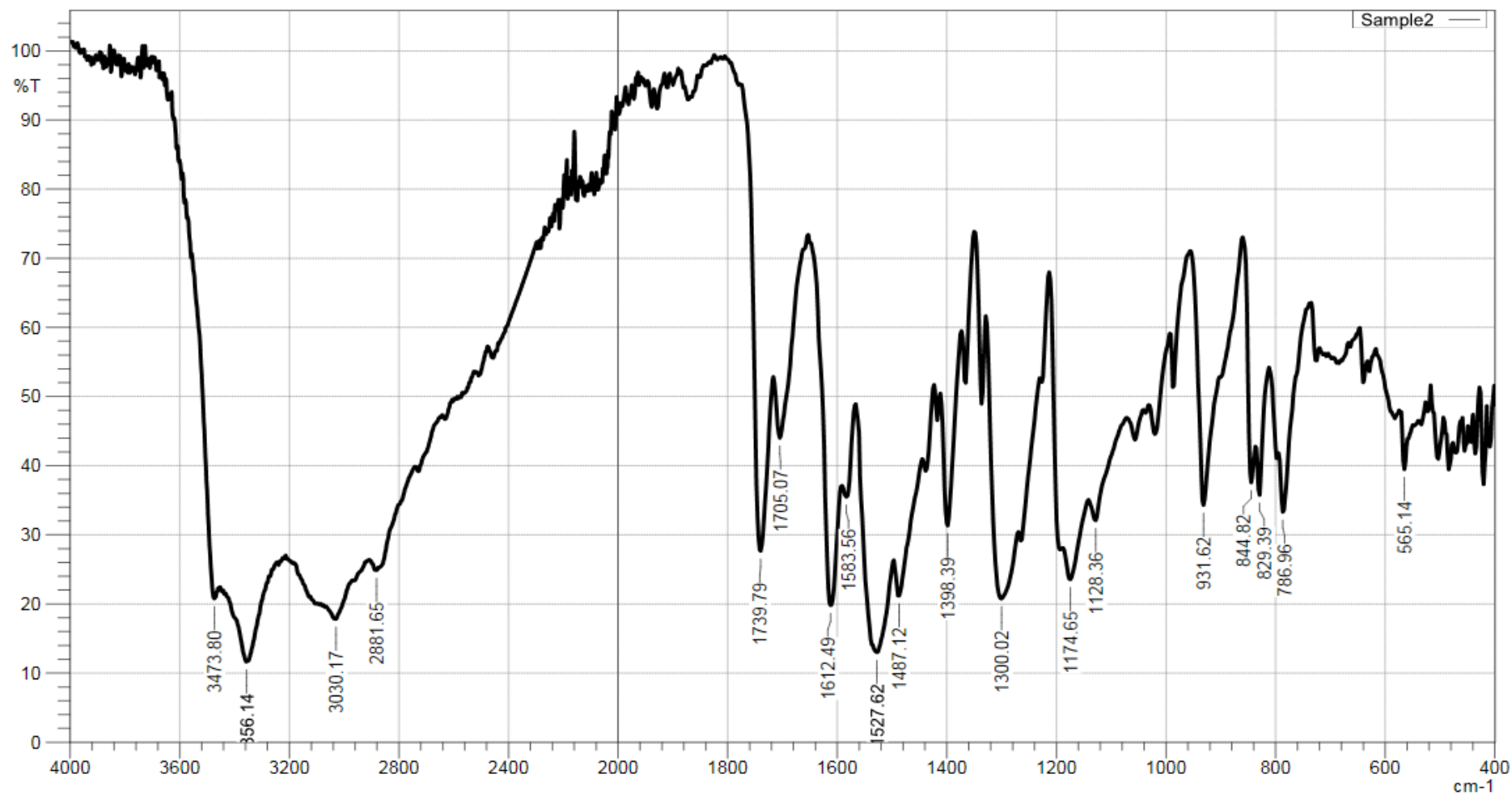


Рисунок 4.7 – ИК-спектр образца продукта реакции 3, полученного при введении уксусной кислоты

Получено, что введение в раствор додецилсульфата натрия в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,25 М приводит к значительному увеличению оптической плотности раствора (таблица 4.5, рис. 4.8). Дальнейшее введение додецилсульфата натрия в концентрации свыше 0,25 М осложнено в связи с ограниченным объемом анализируемого раствора и растворимостью додецилсульфата натрия.

Таблица 4.5 – Влияние концентрации додецилсульфата натрия на оптическую плотность анализируемого раствора

Концентрация ДСН, М	Оптическая плотность	
	AP	PC
0	0,435	0,193
0,01	0,437	0,196
0,02	0,514	0,216
0,04	0,553	0,229
0,06	0,592	0,239
0,08	0,648	0,261
0,12	0,675	0,257
0,17	0,726	0,258
0,25	0,758	0,242

Количественный выход продукта реакции не достигается, однако оптическая плотность раствора при введении 15,0 см³ раствора ДСН увеличивается почти в 2 раза. При этом раствор отличается высокой стабильностью, сигнал фона остается практически неизменным.

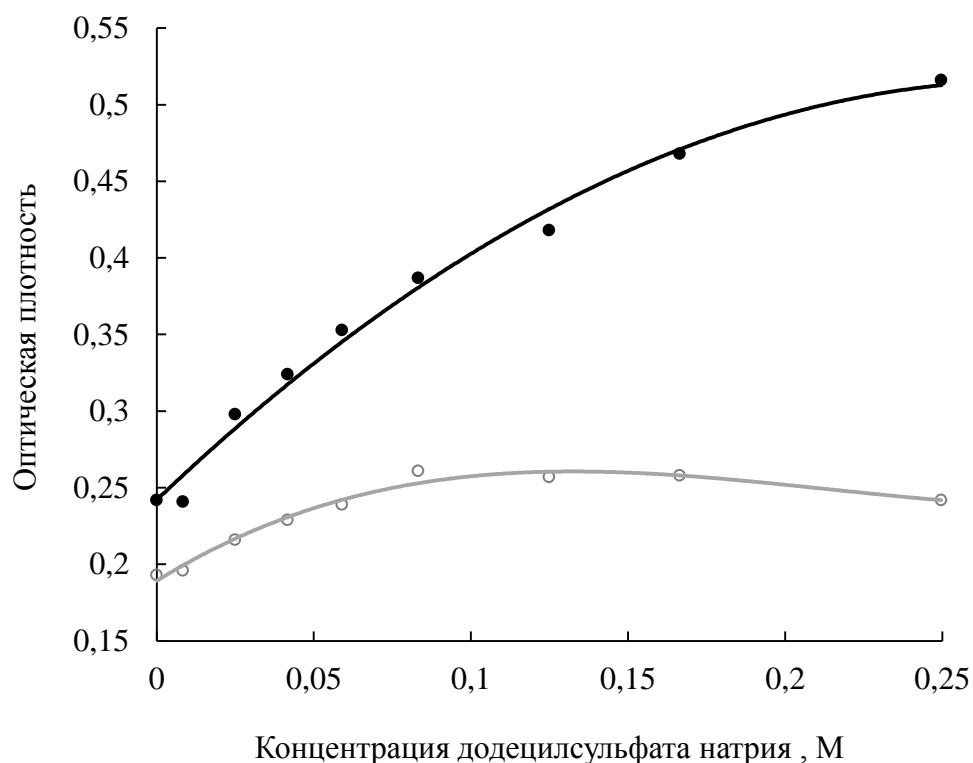


Рисунок 4.8 – Влияние концентрации додецилсульфата натрия на оптическую плотность:

— - анализируемого раствора; — - раствора сравнения

Таким образом, введение в раствор додецилсульфата натрия приводит к увеличению выхода целевого продукта в значительной степени. В связи с этим, оптимальная концентрация *n*-ДМАБА, обеспечивающая достаточно высокий выход продукта реакции, может быть снижена.

Исследование зависимости оптической плотности раствора от концентрации *n*-ДМАБА было проведено повторно в присутствии 0,12 М ДСН (таблица 4.6, рис. 4.9). Установлено, что выход продукта реакции значительно увеличился по сравнению с методом проведения реакции без ДСН. Кроме того, характер зависимости оптической плотности от концентрации *n*-ДМАБА отклонился от линейной зависимости, что свидетельствует о приближении выхода продукта реакции к количественному.

Количественный выход в данном случае не может быть достигнут в связи с составом анализируемой системы.

Таблица 4.6 – Влияние концентрации *n*-диметиламинобензальдегида на оптическую плотность раствора в присутствии додецилсульфата натрия

Концентрация <i>n</i> -ДМАБА (г/дм ³)	Оптическая плотность			
	в отсутствии ДСН		в присутствии ДСН	
	АР	РС	АР	РС
2,0	0,020	0,038	0,340	0,038
4,0	–	–	0,490	0,066
8,0	0,100	0,177	–	–
10	–	–	0,710	0,210
12	0,177	0,288	–	–
16	0,207	0,438	–	–
20	–	–	1,189	0,399
24	0,299	0,737	–	–
30	–	–	1,472	0,574
32	0,390	1,087	–	–

Компонентами реакционной системы, способными солюбилизироваться мицеллами ДСН, являются протонированная форма *n*-ДМАБА и протонированный продукт реакции, чьи концентрации определяются рН среды, а степень протонирования может существенно изменяться вследствие смещения pK_a под действием мицеллярной среды. Исследование зависимости оптической плотности раствора от рН среды в присутствии ДСН показало (таблица 4.7, рис. 4.10), что рН раствора значительно возрастает при добавлении ДСН, а максимальный выход продукта реакции достигается в диапазоне рН от 1,4 до 1,8. При этом,

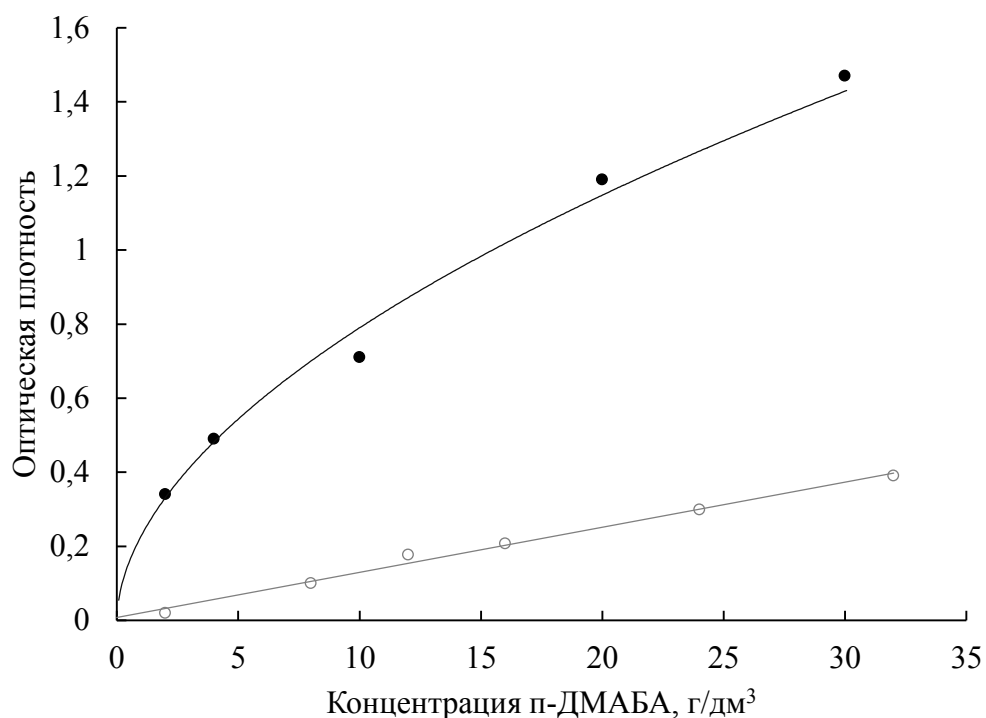


Рисунок 4.9 – Влияние концентрации п-диметиламинобензальдегида на оптическую плотность раствора:

———— - в присутствии ДСН; ———— - в отсутствие ДСН

введение ДСН создает в растворе буферную систему, затрудняющую смещение рН (буферная емкость по кислоте $V_k = 12$ моль/дм³, по щелочи $V_{щ} = 0,5$ моль/дм³), что является дополнительным стабилизирующим фактором для данной системы.

Таблица 4.7 – Влияние рН реакционной системы на оптическую плотность раствора в присутствии ДСН

Концентрация, М		рН	Оптическая плотность	
H ₂ SO ₄	NaOH		AP	PC
2,0	0	0,75	0,166	0,224
1,3	0	1,00	0,167	0,238

Концентрация, М		рН	Оптическая плотность	
H ₂ SO ₄	NaOH		AP	PC
0,57	0	1,15	0,262	0,319
0,20	0	1,50	0,504	0,433
0,14	0	1,55	0,518	0,440
0,10	0	1,60	0,480	0,460
0,06	0	1,65	0,446	0,478
0	0	1,80	0,401	0,488
0	0,08	2,20	0,234	0,465

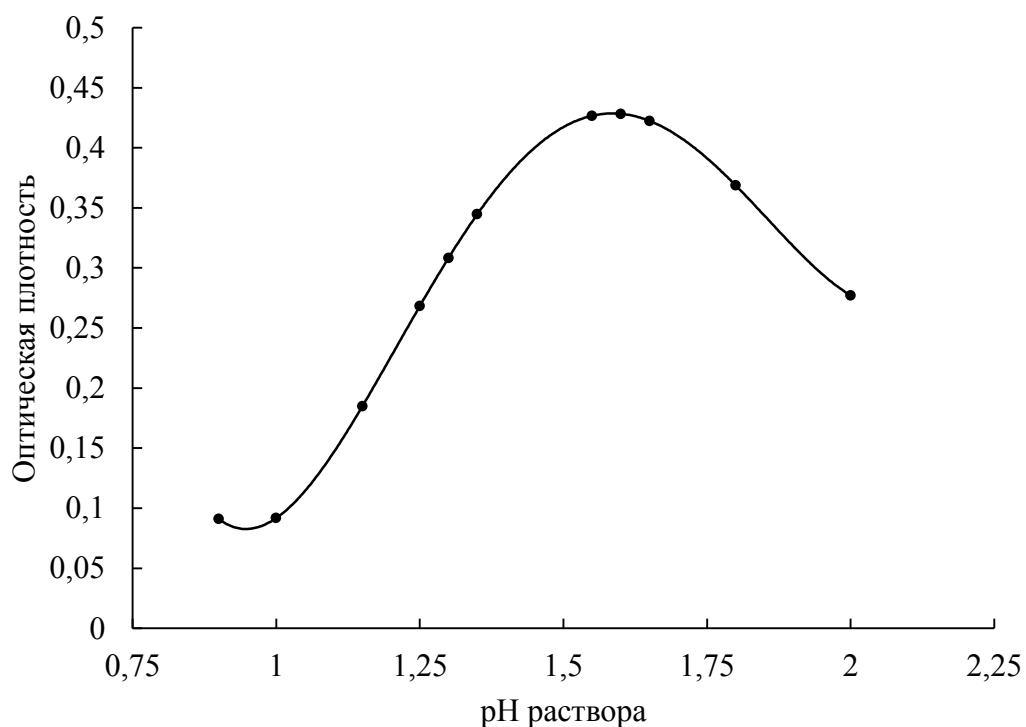


Рисунок 4.10 – Влияние рН реакционной системы на оптическую плотность раствора в присутствии ДСН

За счет солюбилизации *n*-ДМАБА мицеллами увеличивается растворимость альдегида в растворе, в результате чего осаждения реагента в данном интервале рН не происходит.

Увеличение выхода продукта реакции свидетельствует о высокой степени связывания его с мицеллами, в результате чего равновесие реакции смещается вправо, а образованный мицеллярный комплекс препятствует гидролизу основания Шиффа. Исследовано влияние додецилсульфата натрия на раствор выделенного продукта реакции в диапазоне рН от 1,00 до 7,15 (таблица 4.8, рис. 4.11).

Таблица 4.8 – Влияние додецилсульфата натрия на оптическую плотность раствора продукта реакции $C = 6,4 \cdot 10^{-4}$ М

Раствор без ДСН			Раствор с ДСН		
рН	Оптическая плотность при длине волны (нм)		рН	Оптическая плотность при длине волны (нм)	
	400	430		400	430
1,60	0,115	0,011	1,00	0,219	0,053
2,00	0,429	0,009	1,50	0,212	0,053
2,80	0,487	0,008	1,93	0,229	0,055
3,80	0,488	0,011	2,23	0,219	0,057
4,80	0,500	0,007	2,60	0,200	0,057
7,00	0,519	0,012	3,06	0,195	0,050
–	–	–	3,95	0,173	0,038
–	–	–	5,15	0,193	0,035
–	–	–	5,95	0,174	0,036
–	–	–	7,15	0,186	0,041

Получено, что в отсутствие додецилсульфата натрия имин практически полностью гидролизован в растворе, что практически не зависит от рН среды. Введение в раствор додецилсульфата натрия в

значительной мере стабилизирует продукт реакции, наибольшее значение оптической плотности достигается в диапазоне рН от 1 до 3.

Интересное наблюдение также можно сделать, анализируя изменение оптической плотности раствора при 400 нм, в области частичного поглощения непротонированной формы *n*-ДМАБА. Максимум поглощения *n*-ДМАБА при $\lambda = 352$ не был исследован в связи со слишком высокой интенсивностью аналитического сигнала. Однако в области 400 нм поглощение иона незначительно, что позволяет связывать оптическую плотность при данной длине волны с концентрацией непротонированной формы *n*-ДМАБА.

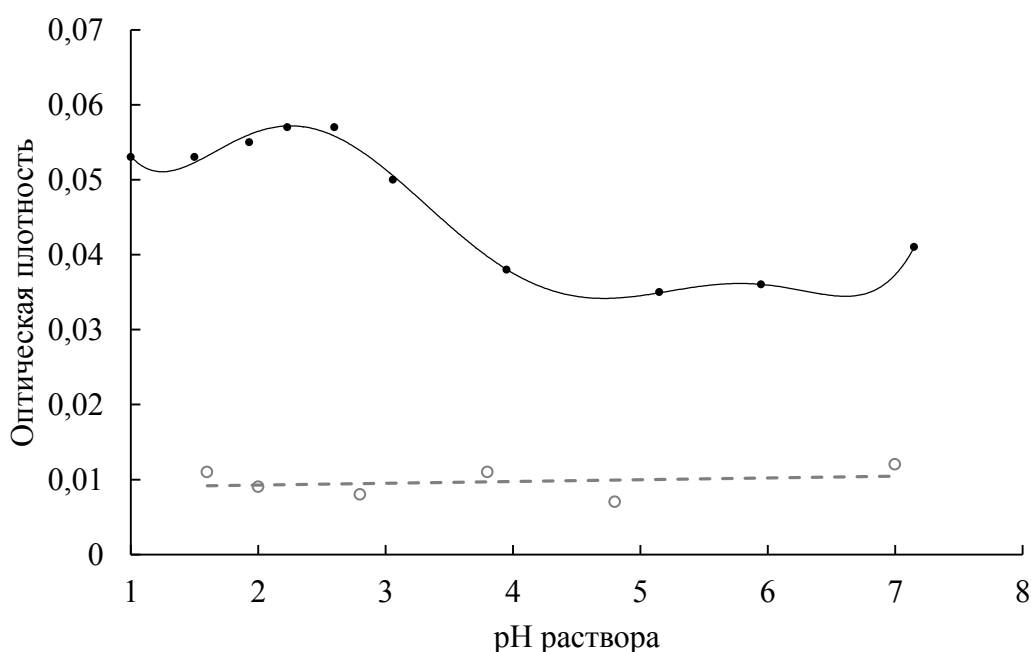


Рисунок 4.11 – Влияние pH на оптическую плотность раствора продукта реакции $C = 6,4 \cdot 10^{-4}$ М при длине волны 440 нм

———— - в присутствии ДСН; - - - - - в отсутствие ДСН

Получено (рис. 4.12), что в отсутствие додецилсульфата натрия концентрация непротонированной формы *n*-ДМАБА остается высокой в широком интервале pH от 2 до 8, при снижении pH ниже 2 оптическая

плотность при 400 нм снижается, что, по всей видимости, связано с протонированием *n*-ДМАБА и переходом его в *TICT*-форму. При введении в систему додецилсульфата натрия концентрация непротонированной формы *n*-ДМАБА остается неизменно низкой при любом рН, равновесие смещено в сторону образования *TICT*-формы вследствие связывания ее в мицеллярный комплекс.

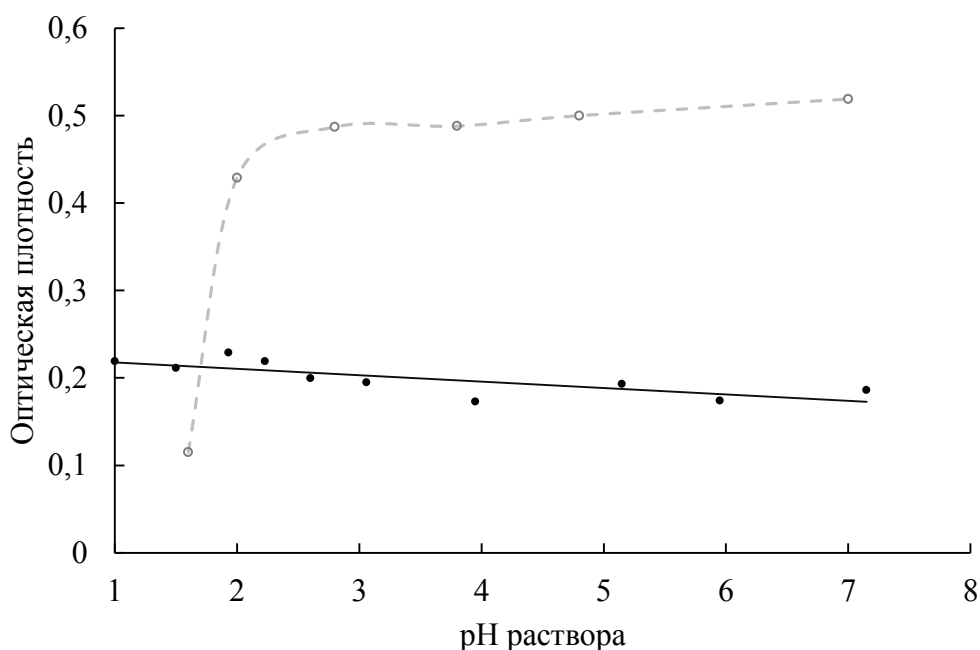


Рисунок 4.12 – Влияние рН на оптическую плотность раствора продукта реакции $C = 6,4 \cdot 10^{-4}$ М при длине волны 400 нм

———— - в присутствии ДСН; - - - - - в отсутствие ДСН

В результате проведенных исследований, посвященных оптимизации условий фотометрирования карбамида, получено следующее. Эффективным приемом, позволяющим значительно увеличить выход продукта реакции, является мицеллярный катализ реакции додецилсульфатом натрия. При этом количественный выход продукта реакции не достигается при увеличении концентрации ПАВ до 0,25 М и концентрации альдегида до 32 г/дм³.

Дальнейшее увеличение концентраций реагентов невозможно в связи с составом анализируемой системы. Выбор оптимальной концентрации вышеуказанных реагентов может осуществляться на усмотрение исследователя и определяется необходимым уровнем предела обнаружения карбамида, при этом концентрация *n*-ДМАБА должна быть минимально возможной для обеспечения высокой стабильности аналитического сигнала. Оптимальным уровнем рН раствора для проведения реакции в мицеллярной среде является диапазон от 1,4 до 1,8, причем система значительно устойчива к введению избыточного количества кислоты и умеренно устойчива к введению щелочи. Также установлено, что добавление в систему уксусной кислоты вызывает смещение равновесия в сторону образования целевого продукта реакции, что благоприятно сказывается на чувствительности определения.

4.2 Валидация оптимизированной методики для определения карбамида в промышленных выбросах в атмосферу от производства карбамида

Для проведения валидации необходимо оценить следующие параметры разработанной методики:

- 1) Линейность градуировочной характеристики;
- 2) Предел обнаружения;
- 3) Предел количественного определения;
- 4) Повторяемость;
- 5) Правильность;
- 6) Точность.

Для анализа производственных проб по методу градуировочного графика нами приняты в качестве оптимальных следующие концентрации реагентов в растворе: *p*-диметиламинобензальдегид – 10 г/дм³, серная

кислота (внесенная в составе раствора п-ДМАБА) – 0,2 М, уксусная кислота – 0,7 М, додецилсульфат натрия – 0,12 М.

Построен градуировочный график, выражающий зависимость оптической плотности раствора от массовой концентрации карбамида в диапазоне значений от 1,00 до 30,0 мг/дм³ (таблица 4.9, рис. 4.13).

Таблица 4.9 – Результаты градуировки спектрофотометра для определения карбамида по МПВ 6018-05-7-А и новой методики

№	m, мг/дм ³	Оптическая плотность					R, %	K _D , %
		D ₁	D ₂	D ₃	D _{ср}	D _{расч}		
<i>МПВ 6018-05-7-А</i>								
1	10	0,128	0,101	0,102	0,110	0,120	25	8,0
2	20	0,288	0,305	0,299	0,297	0,275	5,7	8,2
3	40	0,562	0,598	0,574	0,578	0,585	6,2	1,2
4	60	0,868	0,926	0,901	0,898	0,895	6,5	0,38
5	70	1,017	1,066	1,051	1,045	1,050	4,7	0,50
<i>Новая методика</i>								
1	1	0,031	0,027	0,029	0,029	0,034	14	13
2	2	0,054	0,051	0,051	0,052	0,059	5,3	12
3	10	0,266	0,297	0,284	0,282	0,262	11	7,7
4	20	0,515	0,508	0,513	0,512	0,516	1,5	0,88
5	30	0,782	0,722	0,792	0,765	0,770	7,8	0,64

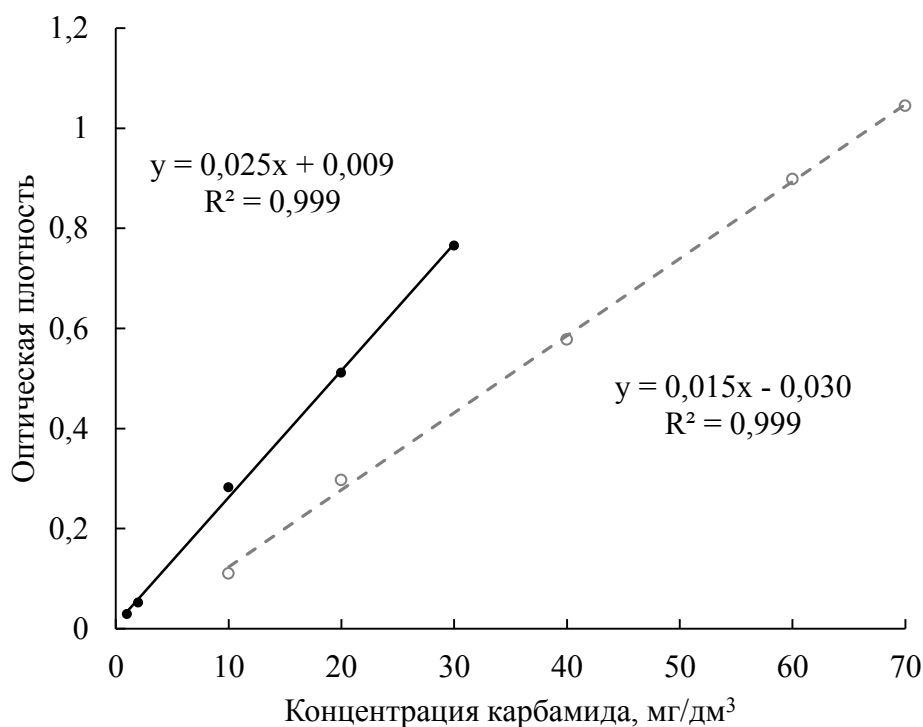


Рисунок 4.13 – Градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации карбамида

Градуировочная характеристика по новой методике описывается уравнением $D = 0,025m + 0,009$, коэффициент корреляции составил 0,999, что позволяет использовать методику в аналитических целях.

Стоит отметить, что по сравнению с градуировочной характеристикой, описанной в методике [18], коэффициент чувствительности S увеличился на 67 %.

Результаты расчета метрологических характеристик методики сведены в таблицу 4.10.

Предел количественного определения карбамида по сравнению с [18] снизился в 5 раз. Показатели повторяемости, правильности и точности методики измерений в рамках проведенных экспериментальных исследований оценены точно и не могут быть в полной мере приписаны к выражению полного бюджета неопределенности измерений. Однако

сравнение полученных первичных значений с показателями повторяемости и точности измерений, представленных в [18], демонстрирует снижение стандартного отклонения результатов измерений в условиях повторяемости в 8 раз ($\sigma_r = 11\%$) и увеличение точности измерений в 5 раз ($\Delta = 25\%$).

Таблица 4.10 – Метрологические характеристики оптимизированной методики

Наименование показателя	Значение показателя	
	(абс. значение)	(относ. значение)
Предел обнаружения	0,61 мг/дм ³	–
Предел количественного определения	1,9 мг/дм ³	–
Показатель повторяемости	0,11 мг/дм ³	1,3 %
Показатель правильности	$\pm 1,9$ мг/дм ³	12 %
Показатель точности	$\pm 0,8$ мг/дм ³	5 %

С учетом варьирования аликвоты раствора пробы в пределах от 1,0 до 25,0 см³ диапазон измерений массовой концентрации карбамида по предложенной методике составляет от 2,0 до 750 мг/м³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. В результате проведенного анализа литературных данных, посвященных изучению методов определения малых концентраций карбамида, установлено, что наиболее перспективным с точки зрения точности, экспрессности и уровня определяемых концентраций является фотометрический метод, основанный на конденсации карбамида с *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегидом. Отмечено отсутствие согласованности литературных источников относительно оптимальных условий фотометрирования.

2. В результате исследования факторов, влияющих на величину аналитического сигнала, установлен характер его зависимости от концентрации *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегида, рН среды, а также концентрации уксусной кислоты. Методами квантово-химических расчетов и ИК-спектromетрии установлено, что возрастание величины оптической плотности при введении в раствор уксусной кислоты обусловлено образованием устойчивого сольватного комплекса.

3. Предложен катализатор исследуемой реакции конденсации карбамида с *n*-(*N,N*)-диметиламинобензальдегидом, представляющий собой мицеллы анионогенного поверхностно-активного вещества. На примере мицелл додецилсульфата натрия исследованы факторы, влияющие на величину аналитического сигнала, и предложены оптимальные условия для проведения фотометрического определения.

4. На основании предложенных оптимальных условиях фотометрирования разработана методика измерений массовой концентрации карбамида. Установленный предел обнаружения методики составил 0,61

мг/дм³, предел количественного определения 1,9 мг/дм³. Коэффициент чувствительности градуировочной характеристики составил 0,025. По сравнению с прототипом [18] оптимизированные условия позволили снизить предел количественного определения в 5 раз и увеличить чувствительность определения на 67 %.

Проведена валидация разработанной методики для анализа проб промышленных выбросов в атмосферу от производства карбамида для производства ПАО «КуйбышевАзот» (г. Тольятти). Диапазон измерений массовой концентрации карбамида составил от 2,0 до 750 мг/м³, показатель повторяемости методики измерений 1,3 %, показатель правильности методики измерений ± 12 %, показатель точности методики измерений ± 5 %.

Список используемых источников

1. Глухов В.Н. Химия и бизнес. 2017, 3-5, 197-199.
2. ПАО «КуйбышевАзот» [Электронный ресурс]. Тольятти, 2008-2019. URL: <http://kuazot.ru>. (Дата обращения 01.06.2019).
3. ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с Изменением № 1) [Текст]. – Введ. 1989-01-01. – Москва: Стандартинформ, 1989. – 78 с.
4. ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (с Изменениями № 1, 2) [Текст]. – Введ. 1977-01-01. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 7 с.
5. Отчет по безопасности. Карбамид. [Текст] / АО «НАК «Азот». – ЕвроХим, 2015. – 10 с.
6. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов./ Под ред. А.И. Бксева. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – С. 80.
7. ПНД Ф 14.1:2:4.276-2019 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации аммиака и аммоний-ионов в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера [Текст]. – Утв. 28.08.2013. – Москва: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2013. – 15 с.
8. Fearon W. R., Biochem. 1939, 33, 902-907.
9. Hosney R.C., Finney K. F. Anal. chem. 1964, vol. 36, № 11, 2145-2148.
10. Natelson, Samuel, Scott, M.L. Beffa, Charles, Am. J. Clin. Pathol. 1951. 21, 275-281.

11. Brown H.H. Analytical chemistry. 1959, vol. 31, № 11, 1844-1846.
12. Barrenscheen H.K. Biochem. Z. 1923, 140, 426-434.
13. Watt g. W., Chrisp J. D. Analytical chemistry. 1954, vol. 26, № 3, 452-453.
14. ГОСТ EN 15750-2016 Удобрения. Определение общего азота в удобрениях, содержащих азот только в нитратной, аммиачной и карбамидной формах, двумя различными методами [Текст]. – Москва: Стадартинформ, 2016. – 22 с.
15. ГСО Р 51422-99 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения массовой доли мочевины [Текст]. – Введ. 2001-01-01. – Москва: Госстандарт России, 2001. – 3 с.
16. Лабораторные методы исследования в клинике / под ред. Меншикова В. В. // - М.: Медицина, 1987.
17. ПНД Ф 14.1:2:3:4.155-99 Количественный химический анализ о. Методика определения содержания мочевины в питьевых, природных и сточных водах фотометрическим методом [Текст]. – Утв. 24.11.2014. – Москва: Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия, 2014. – 14 с.
18. МПВ 6018-7-А Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и карбамида в промышленных выбросах фотометрическим методом. ФР.1.31.2015.20067; св-во об аттестации № 242/120-06 от 22.12.2006. – Тольятти: ОАО «КуйбышевАзот», 2006. – 15 с.
19. МУ 4743-88 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций карбамида (мочевины) в воздухе рабочей зоны. – Москва: Мин-во здравоохранения СССР, 1988. – 24 с.
20. With t. K., petersen t. D., Petersen B., J Clin Pathol. 1961, 14, 202-204.
21. Berkhout H.W. Chem. Weekblad, 1959. 55, 216.
22. Тимофеева И.И. Определение прекурсоров аммиака в бетонах и бетонных смесях: Дис. ... канд. Хим. Наук. – СПб., 2014. – 138.

23. Roijers A. F. M., tas M. M. Clin. Chim. Acta. 1963, 9, 197-202
24. Giraldo J. D., Rivas B. L. J. Chil. Chem. 2017, Soc., 62, N° 2, 3538-2542.
25. Kushto G.P., Jagodzinski P.W. Spectr. Acta Part A 54, 1998, 799-819.
26. Kushto G.P., Jagodzinski P.W. J. of Mol. Struct. 516, 2000, 215-223.
27. Kushto G. Jagodzinski P.J. Mol. Struct. 2000. 516, 215.
28. Butler A.R. Walsh D. Trends Anal Chem. 1982. 1, 120.
29. Cline R. E., Fink R. M. Anal. chem. 1956, vol. 28, № 1, 47-52.
30. Басова Е.М., Буланова М.А., Иванов В.М. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. ХИМИЯ. 2011. Т.52 №6, 419-425.
31. Bibb T.M. Riley C.E. Wade W.A. Pearson E.A. Fox M.M. Development of analytical procedures for the determination of urea manufacturing facilities. 1979. 38-48.
32. Hussain I. Mahmood Z. Yasmeen R. Jahangir M. Hammed R. Nasir R. J. Chem. Soc. Pakistan. 2002. 24, 122.
33. Ceriotti G. Spandrio L. Clin. Chim. Acta. 1963. 8, 259.
34. Adegoke O.A. Int. Pharm J. Sci. Rev. Res. 2011. 11, 17.
35. Adegoke O.A. Nwoke C.E. J. Iran. Chem. Soc. 2008. 5, 316.
36. Adegoke O.A. Thomas O.E. Makanjuola D.M. Adewole O.O.J. Taibah Univ. Sci. 2014. 8, 248.
37. Fathima A.A. Umasevi M. Ramakrishnan. V.J. Fluoresc 2008. 18, 383.
38. Dobkowski J. Kirkor-Kaminska E. Koput J. Siemiarczuk. A.J. Lumin. 1982. 27, 339.
39. Amlathe S., Gupta V. K. Analyst. 1988, vol. 113, 1481-1483.
40. Amlathe S., Gupta V. K. Microchemical J. 1990, 42, 331-335.

41. Бурмистрова А.А. Аналитические возможности реакции 2,4-динитрофенилгидразина с некоторыми карбонильными соединениями в мицеллярных средах ПАВ [Текст]: Автореф. дис. ... канд. хим. Наук. - М., 2010. - 21 с.
42. Maiies J., Campillos P., Font G. *Analyst*, august. 1987, Vol. 112, 1183-1184.
43. George M., Nagaraja K.S., Balasubramanian N. *Talanta*. 2008, №75, 27-31.
44. Яцимирский А.К. Яцимирская Н.Т. Кривова С.Б. *ЖОХ*. 1992, Том 62, 916-922.
45. Kaveeshwar R., Gupta V. K. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992, 344, 114-117.
46. Косяков Д.С., Амосов А.С., Ульяновский Н.В. Ладесов А.В. Хабаров Ю.Г. Шпигун О.А. *Ж. анал. хим.* 2017, Т. 72, №2, 145-152.
47. Смоленков А.Д., Родин И.А., Шпигун О.А. *Ж. анал. хим.* 2012, том 67, №2, 133-149.
48. Островская В.М., Маньшев Д.А., Лямина О.И., Попов О.В., Куприянова Т.А. ВИНТИ, Серия. Критические технологии. Мембраны. 2002, №15, 29-33.
49. Fendler E.J., Fendler J.H., *Adv. in Phys. Org. Chem.* 1970, Vol.8. 271-406.
50. Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К., *Успехи химии*. 1973, Т.42. 10. 1729-1756.
51. Yatsimlrsky A.K., Yatsimlrskaya N.T., Kashlna S.B. *Anal. Skem.* 1994, 66, 2232-2239.
52. Yatsimlrskaya N.T., Sosnovskaya I.N., Yatsimlrsky A.K. *Anal. biochem.* 1995, 229, 249-255.

53. Jonqen G.H. Berkhaut, H.W. Chem. Weekblad 1956, 52. 909-910. C.A. 1957. 51, 5635.
54. Cazeau-Dubroca C. Lyazidi A.S. Cambou P. Perigua Ph. Presquer M. Phys J. Chem. 1989. 93, 2347-2358.
55. Gorse A.D. Pesquer M. J. Mol. Struct. 1993. 281, 21-32.
56. Fink R.M. Cline R.E. McGaughey C. Fink K. Anal. Chem. 1956. 28, 4.
57. Novak M., Hlatky J. // J. Radioanal. and Nucl.Chem.: Lett. 1988. V. 126. № 5. P. 337.
58. George M., Nagaraja K. S., Balasubramanian N. // Talanta. 2008. V. 75. № 1. P. 27.
59. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Ki-tao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Ya-zyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
60. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. [Текст]. – Взамен РМГ 61-2003; введ. с 2012-09-01. – Москва: Стандартинформ, 2012. – 62 с.

61. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. [Текст]. – Введ. 2002-11-01. – Москва: Стандартиформ, 2002. – 53 с.

1 Наименование и область применения

1.1 Методика измерений массовой концентрации аммиака и карбамида в промышленных выбросах фотометрическим методом № МИ 6017-06.

1.2 Настоящая методика измерений предназначена для использования при контроле промышленных выбросов в атмосферу от производств аммиака, карбамида и капролактама.

2 Основание для разработки

Основанием для разработки методики является необходимость расширения диапазона измерений массовой концентрации аммиака и карбамида для контроля промышленных выбросов на газоочистных установках.

3 Основные требования

3.1 Методика измерений должна соответствовать требованиям ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений, ГОСТ 17.2.4.02-81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ, Приказу Минпромторга России № 4091 от 15.12.2015 г.

3.2 Метрологические характеристики методики должны соответствовать обязательным метрологическим требованиям, указанным в Приказе Министерства природных ресурсов и экологии РФ № 425 от 07.12.2012 г. Относительная суммарная погрешность измерений не должна превышать $\pm 25\%$.

3.3 Документ на методику измерений должен быть выполнен в соответствии с требованиями нормативных документов по стандартизации Российской Федерации и Государственной системы обеспечения единства измерений.

3.4 Все средства измерений (СИ), используемые в методике измерений, должны быть утвержденного типа (внесенные в госреестр), прошедшие поверку (п. 1 ст. 5 102-ФЗ).

4 Диапазон измерений

Диапазон измерений массовой концентрации аммиака от 1,0 до 2000 мг/м³.

Диапазон измерений массовой концентрации карбамида от 3,0 до 200 мг/м³.

5 Основные параметры газового потока на выходе из источника загрязнения атмосферы (ИЗА)

- температура окружающей среды, °С	от 0 до плюс 40
- температура ГВС в газоходе, °С	от 10 до 250;
- скорость в газоходах, м/с	до 13;
- атмосферное давление, кПа	от 84 до 106,7 (от 630 до 800 мм рт.ст.)

6 Основные метрологические характеристики СИ, используемых в методике измерений

- спектрофотометр UNICO 1201 с погрешностью определения коэффициента пропускания $\pm 1,0\%$;
- весы электронные лабораторные GR 200 с ценой поверочного деления 1 мг и пределами допускаемой погрешности в диапазоне измерений от 0,01 до 200000 мг $\pm 0,6$ мг;
- весы лабораторные микрокомпьютерные ВЛМК-1100 с наибольшим пределом взвешивания 1100 г, наименьшим пределом взвешивания 0,05 г, погрешностью взвешивания в диапазоне автоматического уравновешивания ± 5 мг;
- аспиратор ПУ-4Э с основной приведенной погрешностью канала измерения расхода $\pm 5\%$;
- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с диапазоном измерений от 80 000 до 106 000 Па и пределами допускаемой погрешности ± 200 Па;
- манометр дифференциальный цифровой ДМЦ-01М с диапазоном измерений от 0 до 2 000 Па и пределом основной допускаемой абсолютной погрешности в диапазоне измерений от 0 до 100 Па $\pm 1,5$ Па; в диапазоне измерений от 100,1 до 2000 Па $\pm (1 + 0,005 P)$ Па;

- секундомер механический СОПтр-2а-3-000 с диапазоном измерений от 1 до 30 мин и допускаемой относительной погрешностью в диапазоне рабочих температур $\pm 3 \cdot (0,34/T + 7,5 \cdot 10^{-4})$ %;
- термометр лабораторный стеклянный КШ-14/23 с диапазоном измерений от 0 до 250 °С и пределом допускаемой погрешности в диапазоне измерений от 0 до 100 °С ± 1 °С; в диапазоне измерений от 100 до 200 °С ± 2 °С; в диапазоне измерений от 200 до 250 °С ± 3 °С;
- термометр лабораторный электронный «ЛТ-300» с диапазоном измерений от минус 50 до плюс 300 °С и предел допускаемой абсолютной погрешности в диапазоне измерений от минус 50 до плюс 199,99 °С $\pm 0,05$ °С;
- трубка напорная модификации НИИОГАЗ, предел допускаемой относительной погрешности определения коэффициента преобразования не более ± 5 %;
- трубка пробоборная металлическая со сменными наконечниками с диаметром от 4 до 10 мм, погрешность определения диаметра входного отверстия не более $\pm 0,1$ мм;
- реактивы химические с квалификацией не ниже «ч.д.а.».

7 Методика измерений должна обеспечивать выполнение требований норм и правил по технике безопасности, охране труда, окружающей среды и противопожарных мероприятий.