

УДК 547.458.82

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© *К.В. Генъш, П.В. Колосов*, Н.Г. Базарнова*

*Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049
(Россия). E-mail: petro.kolosov@gmail.com*

Разработан экспрессный способ количественного определения содержания азота в нитратах целлюлозы методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. По тангенсу угла наклона зависимости отношения интенсивности (и площади) полосы к массе образца в таблетке от содержания азота в образце находили приведенные коэффициенты экстинкции, по которым был осуществлен количественный анализ образцов нитратов целлюлозы на содержание азота методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты сравнивали со значениями содержания азота в данных образцах, определенными ферросульфатным методом.

Ключевые слова: азот, нитрат целлюлозы, ИК-Фурье-спектроскопия.

Введение

Нитраты целлюлозы являются одними из наиболее широко используемых эфиров целлюлозы, промышленное производство которых началось еще в XIX в. Различные области применения нитратов целлюлозы определяются их специфическими свойствами. Высокая механическая прочность и возможность перевода в пластифицированное состояние, хорошая растворимость и совместимость с доступными пластификаторами – все это обеспечило высокие объемы производства нитратов целлюлозы для изготовления пороха, ракетного топлива, лаков, красок и т.п.

Количественный анализ продуктов нитрования целлюлозы заключается в определении содержания азота в них. Химические методы, как правило, трудоемки, проводятся с использованием опасных химических веществ.

Физические методы анализа являются наиболее перспективными для изучения сложных многокомпонентных полимерных композиций. Нарботан большой фактический материал по изучению и интерпретации ИК-спектров основных компонентов древесины.

На кафедре органической химии Алтайского госуниверситета разработан метод количественного анализа карбоксиметильных и бензильных производных целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии [1], что позволяет предполагать возможность разработки методики количественного анализа продуктов нитрования целлюлозы данным методом.

Целью данной работы является количественное определение содержания азота в продуктах нитрования целлюлозы методом ИК-Фурье-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Образцы нитратов получали обработкой древесной целлюлозы смесью азотной и трифторуксусной кислот [2]. Навеску целлюлозы массой 1 г помещали в коническую колбу с притертой пробкой, заливали нитрующей смесью и выдерживали в течение определенного времени при 30 °С, перемешивая. По окончании нитрования продукт от нитрующей смеси отделяли фильтрованием на стеклянном фильтре и подвергали стабилизации 1%-ным раствором аммиака, затем снова промывали холодной водой до нейтральной реакции

* Автор, с которым следует вести переписку.

промывных вод. Потом сушили до постоянной массы при температуре 70 °С при открытой дверце сушильного шкафа.

Содержание азота в полученных образцах определено ферросульфатным методом [3], основанным на омылении нитратов целлюлозы концентрированной серной кислотой и восстановлении образовавшейся азотной кислоты раствором сульфата железа (II) до окиси азота, которая с избытком последнего образует комплексное соединение $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$, окрашивающее раствор в желто-розовый цвет.

Навеску 0,12 г нитрата целлюлозы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, заливали из пипетки 25 см³ серной кислоты, охлажденной до 3 °С. Колбу закрывали пробкой, выдерживали в холодильнике при 3 °С до полного растворения нитрата целлюлозы. Полученный раствор титровали раствором сульфата железа (II) при постоянном охлаждении колбы с раствором в холодной воде с температурой 3 °С до перехода окраски от желтоватой до желтовато-розовой (при добавлении лишней капли окраска становится розовой). Содержание азота рассчитывали по формуле:

$$N = (V \cdot T \cdot 100\%) / M, \quad (1)$$

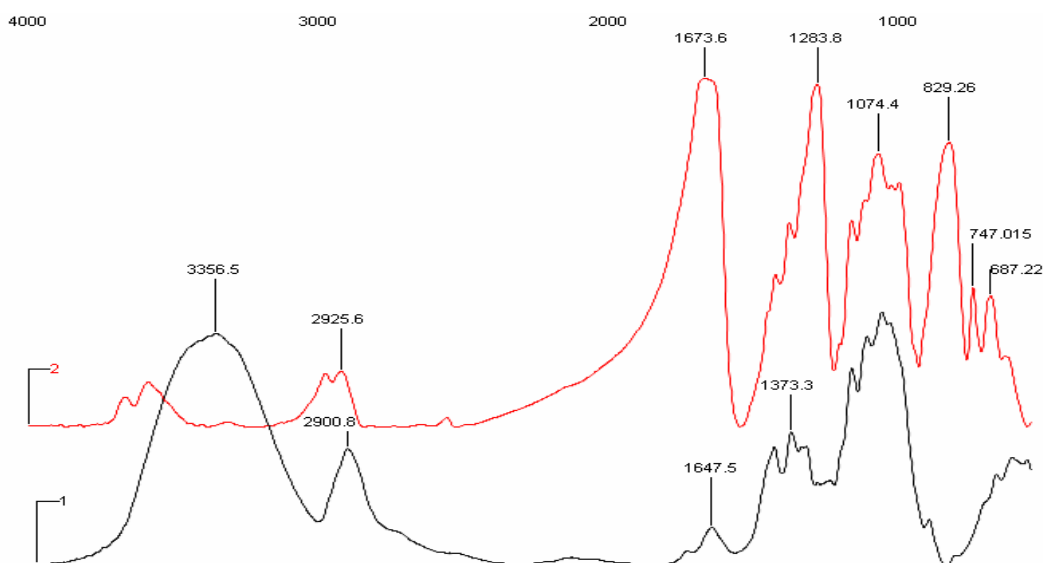
где V – объем раствора сульфата железа (II), пошедшего на титрование раствора нитрата целлюлозы, мл; T – титр раствора сульфата железа (II); M – навеска нитрата калия, г.

ИК-спектры изучаемых образцов регистрировали на спектрометре «Инфралюм ФТ-801» в диапазоне частот 4000–550 см⁻¹. Для съемки спектров прессовали таблетки в бромиде калия, в соотношении нитрат целлюлозы : бромид калия 1 : 150.

Обсуждение результатов

ИК-спектры исходной целлюлозы и нитрата целлюлозы приведены на рисунке.

В ИК-спектре нитрата целлюлозы появляется полоса поглощения в области 1700–1500 см⁻¹, в данной области перекрываются несколько полос. По литературным данным [4–8], полоса 1660 см⁻¹ соответствует колебаниям нитратных групп у C₍₂₎ и C₍₃₎ элементарного звена макромолекулы целлюлозы. Как утверждают авторы [6], полоса при 1630 см⁻¹ относится к асимметричным валентным колебаниям ONO₂-групп при C₍₆₎. В области 1281 см⁻¹ появляется полоса, соответствующая валентным симметричным колебаниям нитратных групп, а полосы при 829, 745 и 686 см⁻¹ соответствуют колебаниям нитратной группы: валентному $\nu(\text{NO}_2)$, вверному $\gamma_w(\text{NO}_2)$ и ножничному $\delta(\text{NO}_2)$ соответственно. Также наблюдается уменьшение интенсивности полосы OH групп.



ИК-спектры целлюлозы (1), нитрата целлюлозы (2) (таблетка KBr)

Количественный анализ основан на законе Ламберта-Бера [1]:

$$A = \xi \times c \times W, \quad (2)$$

где A – интенсивность, (или площадь полосы (I , см^{-1})), ξ – приведенный коэффициент экстинкции, c – концентрация азота, %; W – масса образца в таблетке, мг. Таким образом, вычислив ξ определенной полосы по спектру образца с известным содержанием функциональной группы, можно проводить количественный анализ ряда сходных соединений.

Для расчета приведенных коэффициентов экстинкции были получены образцы нитратов целлюлозы с содержанием азота от 3 до 13%. Приведенные коэффициенты экстинкции ξ (A) и ξ (I) рассчитывали для «чистых» полос 1660 и 1280 см^{-1} (табл. 1).

По приведенным коэффициентам экстинкции определили содержание азота в образцах нитратов целлюлозы. Полученные результаты сравнивали со значениями содержания азота в данных образцах, определенными ферросульфатным методом (табл. 2–3).

Значения содержания азота по спектральным данным хорошо согласуются с данными химического анализа. Относительная ошибка определения составляет от 0,9 до 5,2%. В целом же для количественного анализа пригодны приведенные коэффициенты экстинкции, вычисленные как по интенсивностям (A), так и по площадям (I) полос поглощения.

Найденные значения содержания азота по полосе 1280 см^{-1} , так же, как и данные по полосе 1660 см^{-1} , хорошо согласуются с данными химического анализа. Ошибка определения относительно ферросульфатного метода составляет от 0,9 до 6,1%. Для количественного анализа по полосе 1280 см^{-1} , пригодны приведенные коэффициенты экстинкции, вычисленные как по интенсивностям (A), так и по площадям (I) полос поглощения.

Таблица 1. Значения приведенных коэффициентов экстинкции

ν , см^{-1}	$\xi(A) \cdot 10^2$, мг^{-1}	$\xi(I)$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{мг}^{-1}$
1660	2,5±0,4	2,2±0,3
1280	2,6±0,3	0,95±0,04

Таблица 2. Содержание азота (%) в образцах нитратов целлюлозы, определенное методом ИК-Фурье-спектроскопии по полосе 1660 см^{-1}

№	Содержание азота, определенное по полосе 1660 см^{-1}		Содержание азота, определенное ферросульфатным методом ($X \pm 0,1$)
	A	I	
1	10,9±0,8	10,9±0,6	10,4
2	11,2±0,6	11,0±0,3	10,8
3	11,3±0,6	10,8±0,7	11,4
4	12,9±0,5	12,8±0,4	12,5

Таблица 3. Содержание азота в образцах нитратов целлюлозы (%), определенное методом ИК-Фурье-спектроскопии по полосе 1280 см^{-1}

№	Содержание азота, определенное по полосе 1280 см^{-1}		Содержание азота, определенное ферросульфатным методом ($X \pm 0,1$)
	A	I	
1	10,7±0,9	10,9±0,6	10,4
2	10,4±0,8	10,9±0,5	10,8
3	10,7±0,7	11,1±0,4	11,4
4	13,0±0,4	12,7±0,5	12,5

Выводы

Разработан экспрессный способ количественного определения содержания азота в нитратах целлюлозы методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [9]. Определено содержание азота в образцах нитратов целлюлозы: по полосе 1660 см^{-1} , ответственной за валентные асимметричные колебания нитратных групп, с относительной ошибкой сравнительно с ферросульфатным методом 5,2%; по полосе 1280 см^{-1} , со-

ответствующей валентным симметричным колебаниям нитратных групп, с относительной ошибкой по сравнению с ферросульфатным методом 6,1%.

Список литературы

1. Карпова Е.В. Изучение модифицированной древесины методом ИК-Фурье-спектроскопии: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 2002.
2. Касько Н.С., Галочкин А.И. Исследование зависимости степени замещения азотнокислых эфиров целлюлозы от состава нитрующей смеси, содержащей трифторуксусную и серную кислоты // Химия растительного сырья. 1999. №4. С. 125–129.
3. Simeček I. Stanovení organických Siranem Zelezhatum // Chem. Průmysl. 1957. Sv. 7. N6. S. 285–289.
4. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кергин Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. М., 1983.
5. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск, 1964.
6. Ермоленко И.И., Гусев С.С., Василенко З.И. Локализация эфирных групп нитрата целлюлозы и его инфракрасный спектр // Известия АН БССР. Сер. Хим. 1965. №1. С. 15.
7. Панченко О.А., Касько Н.С., Першина Л.А. Исследование структуры нитратов методом ИК- и ЯМР-спектроскопии // Химия и технология растительных веществ: тез. Всерос. конф. Сыктывкар. 2000. С. 78.
8. Касько Н.С., Панченко О.А. Исследование структуры ди- и тринитратов хлопковой целлюлозы с разной степенью полимеризации, полученных в трифторуксусной кислоте // Химия растительного сырья. 2001. №3. С. 37–48.
9. Базарнова Н.Г., Геньш К.В., Колосов П.В. Способ определения содержания азота в нитратах целлюлоз // Заявка на патент №2009127976/04(038909). Приоритет от 20.07.2009.

Поступило в редакцию 29 июня 2009 г.

После переработки 17 февраля 2010 г.