

УДК 634.0.813.11

Ю.Г. Хабаров¹, Л.А. Песьякова¹, Н.Д. Камакина¹, О.С. Бровка²¹Архангельский государственный технический университет²Институт экологических проблем Севера УРО РАН

Хабаров Юрий Германович родился в 1950 г., окончил в 1972 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор кафедры технологии ЦБП Архангельского государственного технического университета. Имеет более 190 печатных трудов в области химической переработки древесины.

E-mail: khabarov@agtu.ru

Песьякова Любовь Александровна родилась в 1982 г., окончила в 2004 г. Архангельский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии ЦБП АГТУ. Имеет 12 печатных трудов в области химии древесины, методов определения лигнинов.

E-mail: khabarov@agtu.ru

Камакина Наталья Дмитриевна родилась в 1953 г., окончила в 1975 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии целлюлозно-бумажного производства Архангельского государственного технического университета. Имеет более 50 печатных работ в области переработки сульфитных щелоков.

E-mail: khabarov@agtu.ru

Бровка Ольга Степановна родилась в 1961 г., окончила в 1983 г. Архангельский лесотехнический институт, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии лигнина Института экологических проблем Севера УРО РАН. Имеет более 70 печатных работ в области физикохимии растительных полимеров, окредметрии, комплексообразования полиэлектролитов.

Тел.: 28-54-15



ИЗУЧЕНИЕ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Показано, что фотометрическая реакция лигносульфоновых кислот с азотной кислотой начинается после индукционного периода. Предложена схема окислительно-восстановительных превращений и выполнен планированный кинетический эксперимент, который выявил влияние концентрации азотной кислоты и расхода нитрита натрия на течение фотометрической реакции.

Ключевые слова: лигносульфоновые кислоты, нитрование, автокатализ, нитрит натрия.

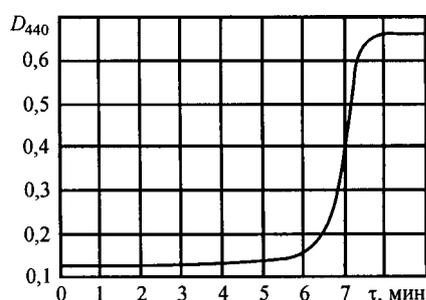
Развитие методов аналитической химии лигнина происходит по нескольким направлениям: применение новых приборов (ИК-Фурье спектроскопия, ИК-спектроскопия в ближней области спектра, лазерная спектроскопия), использование новых реагентов и совершенствование известных методов [2].

Для фотометрического определения лигнинов в лигноцеллюлозных материалах применяют азотную кислоту [3]. Концентрацию образующихся в условиях анализа окрашенных производных лигнина измеряют при

длине волны 425 нм. Для фотометрического определения лигносульфоновых кислот предложено анализируемый раствор обрабатывать 14 %-й азотной кислотой при нагревании [4].

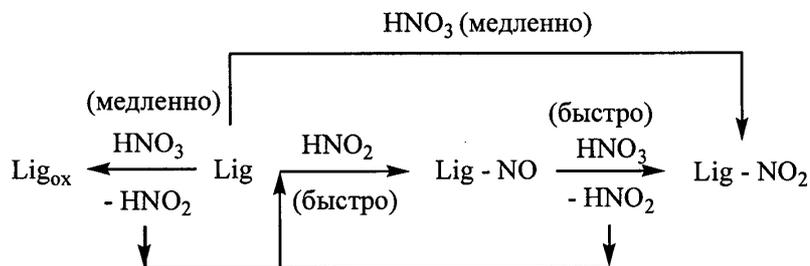
Отмечено, что в процессе нитрования ЛСК при комнатной температуре изменение окраски раствора происходит не сразу: первоначально на кинетической кривой оптическая плотность раствора практически постоянна, затем быстро увеличивается до некоторого предельного значения (рис. 1). Такого вида кинетические кривые характерны для сильно экзотермических процессов, тепловой эффект которых достаточен, чтобы ускорить химическую реакцию (1-й тип); для автокаталитических процессов, в которых

Рис. 1. Кинетика фотометрической реакции ЛСТ с азотной кислотой (концентрация ЛСТ – 8 г/л, HNO_3 – 14 %)



продукт реакции является катализатором (2-й тип); для процессов, в которых основная реакция в присутствии ингибитора начинается только тогда, когда он полностью израсходуется (3-й тип); для процессов, в ходе которых образуются промежуточные соединения, ускоряющие его (4-й тип) [1].

Было сделано предположение, что при проведении фотометрической реакции ЛСТ с азотной кислотой получается промежуточное соединение, ускоряющее реакцию нитрования (4-й тип). Так как азотная кислота является и окислителем, то в ходе реакции могут образовываться нитрит-анионы, которые ее ускоряют. Участие азотистой кислоты заключается в нитровании ароматических ядер ЛСТ. Нитропроизводные образуются быстрее, чем нитропроизводные, кроме того, они легко окисляются азотной кислотой с образованием окрашенных нитропроизводных. Эти превращения можно проиллюстрировать следующей схемой:



Как видно из предлагаемой схемы азотистая кислота может образовываться в результате реализации двух процессов – окисления лигносульфонатов и окисления промежуточных нитропроизводных.

Для проверки этого предположения были проведены опыты с добавлением от 1 до 5 % (от массы ЛСТ) нитрита натрия, которые показали, что в этих условиях фотометрическая реакция протекает без индукционного периода и ее продолжительность τ_p линейно уменьшается с ростом расхода нитрита:

$$\tau_p = 113,3 - 13,1 P (R^2 = 0,98),$$

где P – расход нитрита натрия, % от массы ЛСТ.

В дальнейшем был проведен кинетический планированный эксперимент, план которого представлен в табл. 1.

Таблица 1

План эксперимента

Номер опыта	Расход NaNO_2		Концентрация HNO_3	
	Кодированное значение	Процент от массы ЛСТ	Кодированное значение	Процент от массы ЛСТ
1	-1	0,132	-1	10,4
2	1	0,369	-1	10,4
3	-1	0,132	1	17,4
4	1	0,369	1	17,4
5	-1,682	0,050	0	14,0
6	+1,682	0,450	0	14,0
7	0	0,250	-1,682	8,0
8	0	0,250	1,682	20,0
9...13	0	0,250	0	14,0

При выполнении эксперимента растворы NaNO_2 заданных концентраций готовили разбавлением исходного раствора концентрацией 1 мг/мл; раствор ЛСТ концентрацией 1 мг/мл – из диализованных ЛСТ ОАО «Группа ИЛИМ» (г. Коряжма); растворы HNO_3 концентрацией 8,0; 10,4; 14,0; 17,4 и 20,0 % – разбавлением концентрированной (55,13 %) кислоты.

Фотометрическую реакцию проводили следующим образом. К 0,5 мл раствора ЛСТ добавляли 0,5 мл раствора NaNO_2 и 10 мл раствора HNO_3 , заданных планом эксперимента концентраций, перемешивали и фиксировали время. Сразу после перемешивания раствор помещали в кювету спектрофотометра (толщина рабочего слоя 1 см). Реакцию контролировали по изменению оптической плотности D при длине волны 440 нм с интервалом 5 с. Результаты обрабатывали на ЭВМ с помощью программы DERIV01, для подбора аппроксимирующего уравнения использовали программу AKSONOM2.

Для обработки кинетических кривых зависимости $D = f(\tau)$ пересчитывали в концентрационные. Для этого было принято допущение, что максимальная оптическая плотность, достигнутая в планированном эксперименте, соответствует 100 % конверсии ЛСТ в продукты фотометрической реакции. Это допущение основано на том, что независимо от концентрации HNO_3 конечное значение оптической плотности продуктов реакции остава-

лось постоянным (0,783). Оптическую плотность пересчитывали в степень конверсии по формуле

$$C = \frac{(D_i - 0,117)}{(0,783 - 0,117)} 100\%,$$

где D_i , 0,117 и 0,783 – текущее, начальное и максимальное значения оптической

плотности.

Полученные кинетические кривые подвергали математической обработке по следующей схеме.

Максимальную скорость фотометрической реакции V_{\max} определяли по результатам численного дифференцирования кинетической кривой с помощью кубической сплайн-функции по программе DERIV01; продолжительность индукционного периода $\tau_{\text{и}}$ – по абсциссе точки пересечения касательных на активном и начальном участках кинетической кривой (рис. 2); продолжительность реакции $\tau_{\text{р}}$ – по абсциссе точки пересечения касательных на активном и конечном участках кривой, что соответствует завершению химической реакции (рис. 2).

Азотная кислота является реагентом, который проявляет свойства как окислителя, так и электрофильного реагента, способного замещать атомы водорода бензольного кольца. Соотношение этих свойств азотной кислоты зависит от концентрации, температуры, характера растворителя, присутствия других компонентов, которые могут служить инициаторами или ускорителями химических процессов.

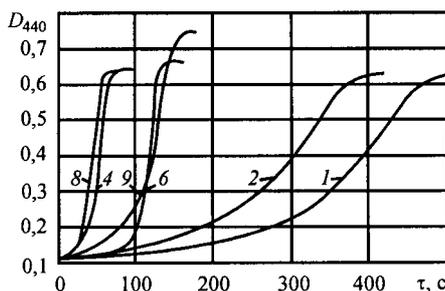


Рис. 2. Кинетические кривые фотометрической реакции (номер кривой совпадает с номером опыта в табл. 1, 2)

Таблица 2

Результаты реализации планированного эксперимента

Номер опыта	Расход NaNO_2 , % от массы ЛСТ	Концентрация HNO_3 , %	Конечная оптическая плотность при 440 нм				Продолжительность индукционного периода, мин				Максимальная скорость изменения оптической плотности при 440 нм, с^{-1}			
			D_1	D_2	$D_{\text{ср}}$	S	τ_1	τ_2	$\tau_{\text{ср}}$	S	V_1	V_2	$V_{\text{ср}}$	S
1	0,132	10,4	0,627	0,622	0,624	0,4	5,20	5,60	5,4	3,7	0,17	0,20	0,19	8,1
2	0,369	10,4	0,627	0,606	0,617	1,7	3,90	4,60	4,25	8,2	0,2	0,22	0,21	4,8
3	0,132	17,4	0,662	0,643	0,652	1,4	1,78	1,70	1,74	2,3	1,40	1,30	1,35	3,7
4	0,369	17,4	0,637	0,643	0,640	0,4	0,60	0,72	0,66	9,1	1,40	1,35	1,38	1,8
5	0,05	14,0	0,657	0,624	0,640	2,6	4,60	3,20	3,90	17,9	0,66	0,70	0,68	2,9
6	0,45	14,0	0,621	0,611	0,616	0,8	1,10	1,00	1,05	4,8	0,73	0,78	0,76	3,3
7	0,25	8,0	0,714	0,688	0,701	1,9	6,90	7,00	6,95	0,7	0,15	0,12	0,14	11,1

8	0,25	20,0	0,773	0,733	0,753	2,7	0,28	0,32	0,30	6,7	2,25	2,15	2,20	2,3
9	0,25	20,0	0,783	0,783	0,783	0,0	1,80	1,80	1,80	0,0	0,78	0,76	0,77	1,3
10	0,25	14,0	0,725	0,744	0,734	1,3	2,00	2,00	2,00	0,0	0,76	0,77	0,77	0,7
11	0,25	14,0	0,716	0,732	0,724	1,1	1,65	1,80	1,73	4,3	0,80	0,76	0,78	2,6
12	0,25	14,0	0,720	0,753	0,722	0,3	1,95	1,70	1,83	6,8	0,85	0,81	0,83	2,4
13	0,25	14,0	0,759	0,743	0,751	1,1	1,75	1,70	1,73	1,4	0,90	0,84	0,87	3,4

Примечание. S – отклонение от среднего значения, %.

Окислительное действие азотной кислоты приводит к тому, что в продуктах реакции накапливаются оксо- и карбокси-группы. Если карбонильные группы сопряжены с ароматическими ядрами, то в этом случае они выступают в качестве сильных хромофоров, которые вносят существенный вклад в фотометрическую реакцию.

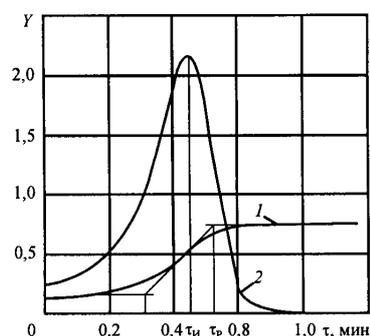
При выполнении кинетического эксперимента фиксировали изменение оптической плотности во времени, расчетным путем определяли максимальную скорость реакции, графически – индукционный период. Кинетические кривые, построенные по результатам некоторых опытов, приведены на рис. 2, полученные результаты – в табл. 2.

Эксперимент показал, что концентрация азотной кислоты и расход нитрита существенно влияют на продолжительность как индукционного периода, так и реакции в целом. Наиболее быстро фотометрическая реакция протекает в опытах 4 и 8 (рис. 3), что связано с достаточно высокой концентрацией азотной кислоты и большим расходом нитрита натрия.

При составлении кинетической модели химического процесса важно определить порядок реакции. В планированном кинетическом эксперименте его устанавливали стандартным методом. Для этого кинетические кривые перестраивали в полулогарифмические (для уравнений 1-го порядка) и обратные (для уравнений 2-го порядка) зависимости. Оказалось, что уравнения 1 и 2-го порядков не позволяют описать кинетическую кривую с хорошей точностью, т.е. фотометрическая реакция является более сложной (максимальное значение коэффициента парной корреляции не превысило 0,74). Для того, чтобы с хорошей точностью аппроксимировать эти анаморфозы прямыми необходимо выбрать как минимум два временных участка.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты дополнительной математической обработке. Первоначально была предпринята попытка подобрать уравнение, которое связало бы степень превращения не только с концентрациями реагентов, но и продолжительностью фотометрической реакции. Были опробованы полиномиальные зависимости до 3-й степени, степенные, экспоненциальные, логарифмические, обратные функции, но удовлетворительной точности аппроксимации достичь не удалось. Описание сигмоидных кривых с помощью опробованных функций оказалось невозможным. Для лучшей модели средняя относительная погрешность составила 22,5 %.

Рис. 3. Кинетическая (1) и дифференциальная (2) кривые фотометрической реакции в планированном эксперименте (опыт 8)



В дальнейшем с помощью программы AKSONOM2 были подобраны уравнения – полиномы 2-го порядка, которые связывают расход NaNO_2 и концентрацию HNO_3 с продолжительностью индукционного периода, максимальной скоростью и конечной концентрацией продуктов фотометрической реакции. Расчеты выполнены для натуральных и кодированных величин и переменных факторов. Наилучшие регрессионные уравнения, в которых переменные факторы использованы в натуральных величинах, приведены ниже (s – средняя относительная погрешность аппроксимации, %):

$$1/C = 0,02 - 0,03X_1 + 0,07 X_1^2 - 0,0006X_2 + 0,00002 X_2^2 + 0,00005X_1X_2 \quad (s = 4,9 \ %);$$

$$\tau_{ii} = -3,5 + 0,29/X_1 - 0,012/X_1X_1 + 34,4/X_2 + 291,5/X_2X_2 + 1,8/X_1X_2 \quad (s = 11,9 \ %);$$

$$V_{\max} = 7,9 - 0,04/X_1 + 0,00003/X_1X_1 - 155,2/X_2 + 772,3/X_2X_2 + 0,5/X_1X_2 \quad (s = 7,4 \ %).$$

Выбранные уравнения регрессии лучше описывают зависимость степени конверсии от переменных факторов (погрешность 4,9 %). Максимальная погрешность (11,9 %) определена для зависимости продолжительности индукционного периода.

Таким образом, изучение фотометрической реакции лигносульфонатов с азотной кислотой показало, что она представляет собой сложный процесс, ускорение которого катализируется образованием в результате окислительных превращений промежуточных нитрозопроизводных лигносульфонатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций [Текст] / Е.Т. Денисов. – М.: Высш. шк., 1988. – 390 с.
2. Хабаров, Ю.Г. Аналитическая химия лигнина [Текст] / Ю.Г. Хабаров, Л.А. Песьякова. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. – 166 с.
3. Henriksen, A. The Nu-number, a measure of lignin in pulp [Text] / A. Henriksen, R.B. Kesler // Tappi. – 1970. – Vol. 53, N 6. – P.1131–1140.
4. Khabarov, Y.G. Photometric determination of ligninsulfonic acids with the aid of the nitric acid [Text] / Y.G. Khabarov, L.A. Pesyakova, O.S. Brovko // Utilization of lignocellulosics and by-products of pulping: Eighth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, August 22–25, 2004. – Riga, Latvia, 2004. – P. 233–236.

Поступила 10.10.08

Yu.G. Khabarov¹, L.A. Pesjakova¹, N.D. Kamakina¹, O.V. Brovko²

¹Arkhangelsk State Technical University

²Institute of Ecological Problems of the North, Ural Branch of RAS

Study of Photometric Reaction of Lignosulfonic Acids with Nitric Acid

The photometric reaction of lignosulfonic acids with nitric acid is shown to start after the induction period. It is assumed that such reaction behavior is caused by oxidation-reduction transformations resulting in the nitric acid production in the reaction system acting as the accelerator of photometric reaction. The transformation scheme is suggested and the planned kinetic experiment is carried out having revealed the effect of nitric acid concentration and sodium nitrite consumption on the photometric reaction behavior.

Keywords: lignosulfonic acids, nitration, autocatalysis, sodium nitrite.