
УДК 543.544.45:543.51

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ "БОРНАЯ КИСЛОТА — МОЧЕВИНА" МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2012 А.Л. Лобачев, И.В. Лобачева, Е.В. Ревинская, Н.А. Редькин¹

Исследована возможность применения метода инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием для определения глубины протекания взаимодействий в системе "борная кислота — мочеви́на". Показано, что ИК-спектр хорошо отражает даже малые изменения состава данной системы. Проведено исследование влияния температуры, продолжительности нагревания и соотношения компонентов технической смеси "борная кислота — мочеви́на" на процесс их взаимодействия.

Ключевые слова: борная кислота, ИК-Фурье спектроскопия, мочеви́на.

Введение

При решении производственных задач, таких, например, как выпуск углеродных волокон, используется широкий ассортимент технических смесей. Техническая смесь – весьма специфический объект анализа. Контроль содержания в ней компонентов является сложной аналитической задачей, соединения, образующиеся в результате взаимодействия компонентов, практически не изучены [1].

Важнейшей из технических смесей, применяемых в производстве углеродных волокон, является смесь, состоящая из борной кислоты и мочевины, которая используется для улучшения механических свойств волокна. Все процессы производства волокна протекают в интервале температур 30–130 °С, поэтому важной составляющей контроля качества технической смеси является информация о стабильности ее состава при различных температурах.

¹Лобачев Анатолий Леонидович (lobachev@samsu.ru), Лобачева Ирина Викторовна (lobachev@samsu.ru), Ревинская Елена Викторовна (eha@samsu.ru), Редькин Николай Анатольевич (xiredn@mail.ru), кафедра аналитической и экспертной химии Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

В работе исследовалась техническая смесь "борная кислота — мочеви́на", которая представляет собой сплав борной кислоты и мочевины, приготовленный при определенных условиях. В производстве он готовится в реакторах в течение нескольких часов. По мере протекания процесса и повышения температуры техническая смесь меняет цвет от мутного и молочно-белого до прозрачного и светло-бежевого [2].

Целью данной работы является изучение технической смеси "борная кислота — мочеви́на" методом инфракрасной спектроскопии (ИК) с Фурье преобразованием.

Характеристика объекта анализа

Оба компонента исследуемой технической смеси "борная кислота — мочеви́на" хорошо изучены:

1. *Мочевина* (карбамид) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — бесцветное кристаллическое вещество, без запаха, хорошо растворимо в воде. Молярная масса 60,05 г/моль, температура плавления 132,7 °С, плотность 1,33 г/см³ (25 °С); показатель преломления (n_D^{20}) 1,484 [3]. Мочевина хорошо растворима в полярных растворителях (вода, жидкие аммиак и сернистый ангидрид), при снижении полярности растворителя растворимость падает, нерастворима в неполярных растворителях (алканы, хлороформ) [4].

До температуры плавления мочеви́на термически устойчива, однако до кипения ее довести нельзя. При нагревании до 150 °С и выше мочеви́на отщепляет аммиак, и из двух молекул в результате реакции конденсации образуется биурет [5; 6].

2. *Борная кислота* (ортоборная кислота) H_3BO_3 — слабая неорганическая трехосновная кислота ($K_{a1} = 5,8 \cdot 10^{-10}$, $K_{a2} = 4 \cdot 10^{-13}$, $K_{a3} = 4 \cdot 10^{-14}$), без запаха; бесцветные кристаллы в виде чешуек. Молярная масса борной кислоты 61,83 г/моль, плотность 1,48 г/см³ (25 °С), показатель преломления (n_D^{20}) 1,340, температура плавления 171 °С (с разложением). Хорошо растворима в таких растворителях, как этанол, глицерин, эфир.

Борные кислоты обнаруживают большую склонность к образованию комплексных или координационных соединений. Простейшими координационными соединениями бора является борофтористоводородная (фтороборная) кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ и производные от нее соли (фторобораты).

3. Смеси борной кислоты и мочевины.

Эфиры борной кислоты образуют с аммиаком и органическими аминами двойные соединения. Простейшие из них относятся к типу $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{OR})_3$, и их можно считать производными боразана. Кроме того, образуются также продукты присоединения более сложного состава [7].

К.В. Ткачев и Ю.С. Плышевский [2] методами термического, термогравиметрического, ИК-спектроскопического, рентгенографического и химического анализов исследовали взаимодействие борной кислоты с карбамидом

при нагревании в водной среде и твердом состоянии. Они отметили, что начало взаимодействия обнаружено при нагревании до 75 °С с образованием двойного соединения $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, которое выделяется в виде кристаллов ромбической сингонии. При нагревании и изотермической выдержке при 90 °С линии новой фазы усиливаются.

Авторы получили ИК-спектр исследуемого соединения, отметили его особенности. Высказано предположение, что взаимодействие борной кислоты с карбамидом происходит через NH_2 -группу. Установили наличие борокислородного кольца, в котором преобладает бор в тройной координации, однако этим применение ИК-спектроскопии ограничилось.

По данным термогравиметрии нагревание продукта сопровождается небольшой потерей массы и эндотермическим эффектом при 110 °С и большим эффектом разложения с потерей массы 40 % при 205–297 °С.

В 2007 году в лаборатории рентгенографии и микроскопии ЗАО "Институт новых углеродных материалов и технологий" был проведен рентгеноструктурный анализ сплава борной кислоты и мочевины.

Анализ рентгенограммы сплава борной кислоты и мочевины показал, что сплав, кроме борной кислоты и мочевины, содержит также продукты их взаимодействия. На рентгенограмме сплава можно выделить не только рефлексы мочевины и борной кислоты, но и продукта разложения борной кислоты — метаборной кислоты (HBO_2). Кроме того, также наблюдаются сигналы неидентифицированной фазы, возможно, имеющей в основе урат борной кислоты.

Экспериментальная часть

Приготовление смесей борной кислоты и мочевины.

Исследуемые борная кислота и мочеви́на тщательно растирались в агатовой ступке. Из полученных порошков готовили смесь борной кислоты и мочевины в соотношении компонентов 1:1 по массе. Смесь нагревали при постоянном перемешивании в термостате при температурах от 30 до 130 °С в течение 1 часа.

На следующей стадии эксперимента исследуемую смесь нагревали при постоянном перемешивании в термостате при температуре 80 °С в течение 1–10 часов. Также была проанализирована эквимольная серия из борной кислоты и мочевины, которую нагревали при 80 °С в течение 2 часов.

ИК-Фурье спектроскопия.

Анализ образцов проводили на ИК-Фурье спектрометре SPECTRUM 100 (Perkin Elmer) в диапазоне волновых чисел 450–4000 cm^{-1} в проходящем свете при подавлении сигналов H_2O и CO_2 . Для записи ИК-спектров исследуемые образцы перетирались с бромидом калия в соотношении 1:500. Обработка спектров проводилась с помощью стандартного программного обеспечения Spectrum и Spectrum Search Plus фирмы Perkin Elmer.

Подготовку образцов для ИК-Фурье анализа проводили по следующей методике:

Навеску 5 мг индивидуальных сухих борной кислоты, мочевины или их смеси смешивали с 45 мг КВг. Полученную смесь тщательно растирали в агатовой ступке в течение 5–7 мин. Отбирали 5 мг полученной смеси, добавляли 45 мг КВг и снова перетирали в агатовой ступке 5–7 минут. К 10 мг полученной смеси прибавляли 40 мг КВг и снова перетирали в агатовой ступке 5–7 минут. Полученную смесь, имеющую разбавление 1:500, использовали для прессования таблеток.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дифференциальном термоанализаторе ДТА-NEW, используя следующие условия записи термограмм:

Калибровку термопар проводили по нитрату калия и нитрату аммония. Затем образец и эталон, в качестве которого применялся нитрат калия, нагревали в печи в интервале температур 30–300 °С. При этом автоматически фиксировали изменения во времени температуры образца и разность температур между образцом и эталоном.

Результаты и их обсуждение

Подбор условий записи ИК-спектров

Исследование смеси "борная кислота — мочевина" проводилось с целью выяснения возможностей применения ИК-Фурье спектроскопии для контроля изменения состава смеси. Концентрации соединений в смеси с КВг подбирались так, чтобы полученные ИК-Фурье спектры фиксировались полностью, то есть на них не было "зашкаленных" пиков, и в то же время разница между наибольшим и наименьшим значениями пропускания для частот одного спектра было не менее 50 %.

Наиболее удобным для исследования смесей "борная кислота — мочевина" оказалось разбавление исходной пробы веществ бромидом калия 1:500 по массе. Предложенная методика пробоподготовки очень трудоемкая, однако ее выбор обусловлен следующими причинами:

1. Для приготовления таблетки при данном разбавлении минимальное количество исследуемой смеси должно браться не менее 5–10 мг (предел взвешивания весов). В этом случае необходимо добавлять 2,5–5 г бромида калия. Очевидно, что такое соотношение компонентов не позволяет достичь высокой точности анализа.

2. При небольшом количестве бромида калия обеспечиваются лучшее смешение и растирание компонентов. Проба, таким образом, оказывается более однородной.

3. Уменьшение расхода бромида калия позволяет существенно снизить стоимость анализа.

ИК-спектры исходных борной кислоты, мочевины и их смеси

Спектр борной кислоты (рис. 1, а), мочевины (рис. 1, б), практической смеси (рис. 1, в) и смоделированный спектр смеси (рис. 1, г) без нагревания с разбавлением 1:500 представлены на рис. 1.

Смоделированный спектр был получен с помощью программного обеспечения ИК-Фурье спектрометра SPECTRUM 100 при использовании функции Spectrum Calculator. Данный спектр получали как среднееарифметическое исходных спектров борной кислоты и мочевины.

ИК-спектр индивидуален для любых соединений. Как видно из рис. 1, спектры смеси без нагревания и смоделированный спектр не сильно отличаются друг от друга, то есть не появляется новых частот, которых не было у исходных борной кислоты и мочевины.

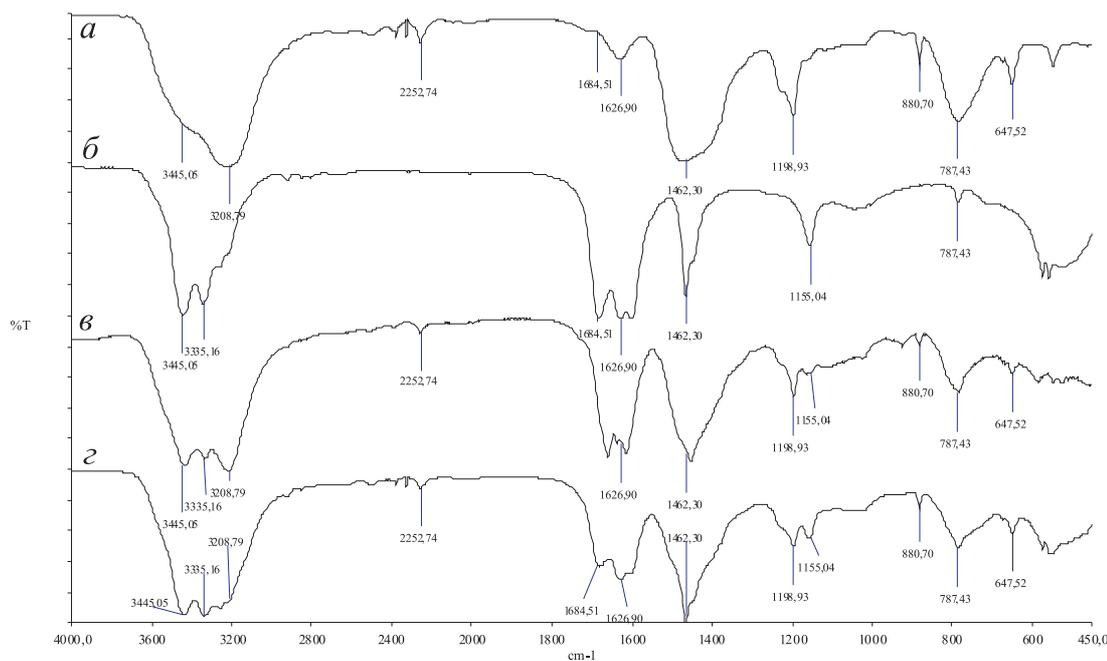


Рис. 1. ИК-Фурье спектры борной кислоты (а), мочевины (б), их смеси в массовом соотношении 1:1 без нагревания (в) и смоделированный спектр смеси "борная кислота-мочевина" в массовом соотношении 1:1 без нагревания (г)

Влияние температуры, длительности нагрева и соотношения компонентов на ИК-спектры

При изучении химических взаимодействий наиболее важные факторы — это температура, время нагрева и соотношение веществ.

Вначале, варьируя температуру нагревания смеси от 30 до 130 °С, определялась температура, при которой происходят наибольшие изменения в спектрах. Однако у спектра смеси после нагревания появляются новые частоты: 3335, 2260, 1639, 1198, 1164, 885 и 650 cm^{-1} , и некоторые частоты исчезают: 1401, 1360, 1254, 1105, 1027, 689, 510 cm^{-1} .

Для определения степени протекания процесса нами использовался коэффициент сходимости двух спектров, получаемый при использовании функции compare (сравнить) программного обеспечения ИК-Фурье спектрометра SPECTRUM 100.

Функция compare производит оценку степени подобия двух спектров поглощения образцов на основе математической корреляции, позволяет выделить те особенности спектра, которые относятся к химическому составу образца, и, наоборот, игнорировать или ослабить вклад частей спектра, имеющих иное происхождение за счет использования ряда математических фильтров, которые могут быть применены для подчеркивания или ослабления отдельных особенностей спектра. Эта опция позволяет рассчитать коэффициенты сходимости двух спектров по следующему выражению:

$$KC = \frac{\sum w_i \cdot A_i \cdot B_i}{(\sum w_i \cdot A_i \cdot A_i)^{i/2} \cdot x(\sum w_i \cdot B_i \cdot B_i)^{i/2}},$$

где KC — коэффициенты сходимости; A_i и B_i — значения оптической плотности в спектрах A и B на частоте i , w_i — это статистический вес, зависящий от выбранного фильтра. При использовании более одного фильтра суммарный вес является результатом использования отдельных фильтров.

Если степень корреляции равна нулю, то это указывает на то, что два спектра совершенно не совпадают с друг другом.

В табл. 1. приведены значения коэффициентов сходимости спектров борной кислоты, мочевины и их смеси после нагревания с образцами без нагревания. Как видно из приведенных данных, изменения спектров чистой борной кислоты и мочевины практически не наблюдаются, а в случае их смеси наблюдается существенный излом в интервале температур 70–90 °С (рис. 2).

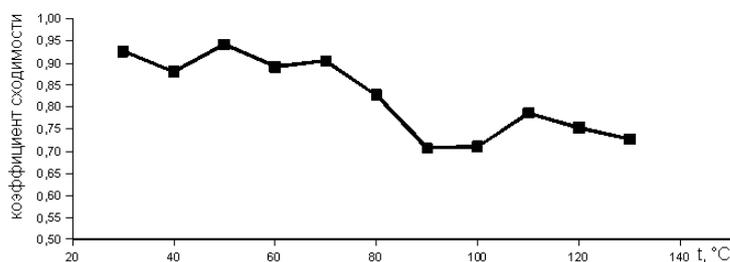


Рис. 2. Сходимость спектров смеси, нагреваемой от 30 до 130 °С, относительно смеси без нагревания

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии, сравнивались с данными, полученными с помощью ДТА (рис. 3). Для исследуемых образцов были получены следующие термограммы.

Как видно из полученных термограмм, изменения состава борной кислоты начинаются только при температуре выше 110–160 °С, как и описано К.В. Ткачевым и Ю.С. Плышевским [8], что H_3BO_3 при медленном

Таблица 1

Коэффициенты сходимости спектров борной кислоты, мочевины и их смеси после нагревания с образцами без нагревания

| Температура нагревания смеси, °С | Сходимость результатов относительно смеси без нагревания | | |
|----------------------------------|--|----------------|----------|
| | Смесь | Борная кислота | Мочевина |
| 30 | 0,9262 | 0,9736 | 0,9358 |
| 40 | 0,8813 | | |
| 50 | 0,9422 | 0,9702 | 0,9832 |
| 60 | 0,8916 | | |
| 70 | 0,9048 | | |
| 80 | 0,8272 | 0,9333 | 0,8816 |
| 90 | 0,7071 | | |
| 100 | 0,7110 | 0,9706 | 0,9371 |
| 110 | 0,7869 | | |
| 120 | 0,7532 | | |
| 130 | 0,7268 | 0,9521 | 0,9042 |

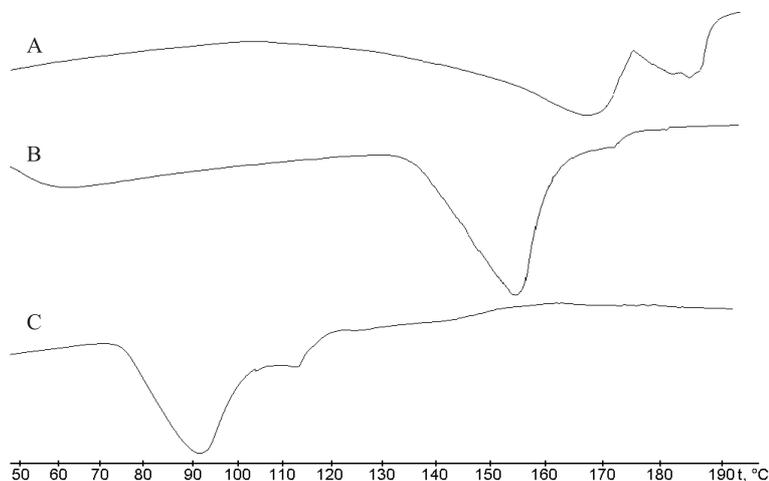


Рис. 3. Термограмма борной кислоты (А), мочевины (В) и их смеси (С)

нагревании при 107,5 °С превращается в метаборную кислоту HBO_2 , при 160 °С — в B_2O_3 . Для мочевины наибольшие изменения начинаются при 130 °С, а в смеси происходят в интервале температур 70–90 °С.

Сплав борной кислоты и мочевины начинал образовываться при 70 °С (видимые изменения), а заметные изменения в спектрах были обнаружены при 80 °С. Поэтому дальнейшее исследование проводилось при температуре 80 °С, при этом изменялось время нагревания (табл. 2, рис. 4).

Как видно из диаграмм, у борной кислоты и мочевины изменения коэф-

Таблица 2

Зависимость коэффициентов сходимости спектров борной кислоты, мочевины и их смеси от продолжительности нагревания

| Время нагревания, час | Сходимость результатов относительно смеси без нагревания | | | |
|-----------------------|--|---------|----------------|----------|
| | Смесь | | Борная кислота | Мочевина |
| | Проба 1 | Проба 2 | | |
| 1 | 0,9495 | 0,8865 | 0,8893 | 0,8507 |
| 2 | 0,7599 | 0,7524 | 0,8795 | 0,8957 |
| 3 | 0,7303 | 0,7775 | 0,9678 | 0,9243 |
| 4 | 0,6343 | 0,5740 | 0,8979 | 0,8229 |
| 5 | 0,6229 | 0,5664 | 0,8694 | 0,8303 |
| 6 | 0,6610 | 0,7024 | 0,8799 | 0,8197 |
| 7 | 0,6395 | 0,5776 | 0,8809 | 0,8404 |
| 8 | 0,6429 | 0,6704 | 0,9531 | 0,9319 |
| 9 | 0,7185 | 0,6521 | 0,8504 | 0,8231 |
| 10 | 0,7074 | 0,5931 | 0,8782 | 0,8275 |

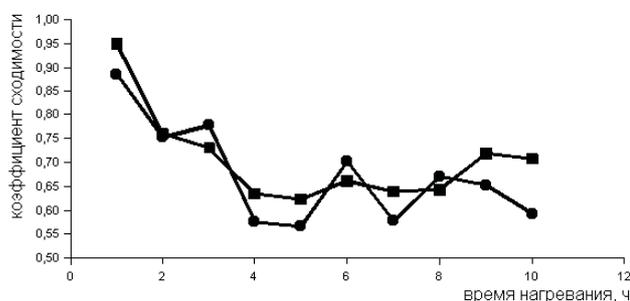


Рис. 4. Сходимость спектров двух серий анализов смесей, нагреваемых при 80 °С во времени, относительно спектров смеси без нагревания

коэффициента сходимости происходят в пределах 20 %, а у их смеси изменение порядка 50 %, что однозначно свидетельствует о наличии химических взаимодействий между борной кислотой и мочевиной.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наибольшие изменения происходят в течение первых двух часов. Поэтому эквимольную серию смесей борной кислоты и мочевины исследовали при 80 °С и продолжительности нагревания 2 часа. Как отмечалось в экспериментальной части, время подготовки и анализа одной пробы занимает 40–60 минут, при исследовании эквимольной серии в качестве спектров сравнения использовали спектры, смоделированные с помощью программного обеспечения ИК-Фурье спектрометра SPECTRUM 100, используя функцию Spectrum Calculated, которая позволяет проводить математические операции со спектрами. Нами были смоделированы спектры эквимольной серии

смесей борной кислоты и мочевины без нагревания из спектров исходных борной кислоты и мочевины. Сходимость спектров полученной эквимольной серии после нагревания была оценена относительно смоделированных спектров и спектров эквимольной серии при соотношении компонентов 1:1 (табл. 3, рис. 5).

Таблица 3

Зависимость коэффициентов сходимости спектров эквимольной серии относительно смеси 1:1 и относительно смоделированных спектров эквимольной серии

| Мольное соотношение "мочевина — борная кислота" | Сходимость результатов относительно этих же смесей без нагревания, % | Сходимость результатов относительно теоретической эквимольной серии, % | Сходимость результатов относительно смеси 1:1, % |
|---|--|--|--|
| 0:10 | 98,93 | 1,0000 | 0,0981 |
| 1:9 | 89,63 | 0,7829 | 0,2655 |
| 2:8 | 86,28 | 0,7308 | 0,3750 |
| 3:7 | 85,85 | 0,6000 | 0,7048 |
| 4:6 | 71,58 | 0,5703 | 0,9018 |
| 5:5 | 86,66 | 0,5637 | 1,0000 |
| 6:4 | 88,45 | 0,6799 | 0,9259 |
| 7:3 | 94,91 | 0,8076 | 0,8978 |
| 8:2 | 94,46 | 0,9023 | 0,7753 |
| 9:1 | 95,49 | 0,9566 | 0,5886 |
| 10:0 | 99,13 | 1,0000 | 0,5175 |

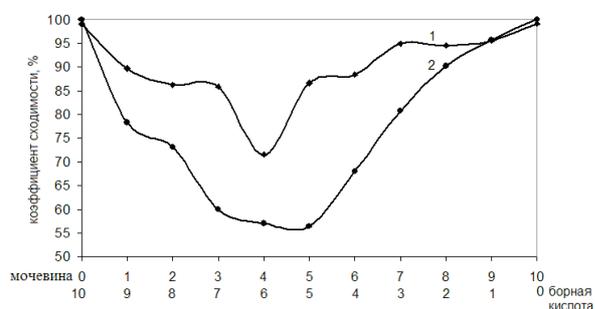


Рис. 5. Сходимость спектров эквимольной серии, нагреваемой при 80 °С в течение 2 часов, относительно этих же смесей без нагревания (1) и смоделированных спектров эквимольной серии (2)

Таким образом, условия, подобранные экспериментальным путем, в которых готовится техническая смесь борной кислоты и мочевины в производстве, могут быть обоснованы исходя из изученных ИК-спектров смеси и

соответствуют условиям, в которых наблюдается наибольшее превращение компонентов этой смеси.

Заключение

1. Методом инфракрасной спектроскопии была изучена техническая смесь борной кислоты и мочевины. Было показано, что ИК-спектр хорошо отражает даже малые изменения состава данной системы.

2. Подобраны оптимальные условия записи ИК-спектров борной кислоты, мочевины и их смеси. Предложен способ пробоподготовки их к анализу, основанный на постадийном перетирании исследуемого образца с бромидом калия, позволяющий получить однородную смесь с разбавлением 1:500.

3. Проведено исследование влияния температуры, продолжительности нагревания и соотношения компонентов технической смеси "борная кислота — мочевина". Установлено, что наиболее сильные изменения смесь претерпевает при нагревании ее в течение 2–3 часов при температуре 80 °С. Наиболее сильные изменения наблюдаются для смеси "борная кислота — мочевина" при мольном соотношении компонентов 1:1.

Литература

- [1] Варшавский В.Я. Углеродные волокна. 2-е издание. М.: Изд-во Варшавский, 2007. С. 311–320.
- [2] Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Исследование взаимодействия борной кислоты и мочевины: межведомственный сборник научных трудов / Латвийский государственный университет им. Стучки. Рига, 1981. С. 139.
- [3] Грандберг И.И. Органическая химия: учебное пособие. М.: Дрофа, 2002. С. 373–375.
- [4] Краткий химический справочник / под ред. В.А. Рабиновича, З.Я. Хавина. Л.: Химия, 1978. С. 164.
- [5] Несмеянов А.Н. Начала органической химии. М.: Химия, 1969, С. 370–375. Ч. 1.
- [6] Артеменко А.И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 2001. С. 324–326.
- [7] Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. 824 с.
- [8] Ткачев К.В., Плышевский Ю.С. Технология неорганических соединений бора. Л.: Химия, 1983. 208 с.

Поступила в редакцию 22/ХII/2011;
в окончательном варианте — 22/ХII/2011.

**THE STUDY OF INTERACTIONS IN THE SYSTEM
OF "BORIC ACID — UREA" BY THE METHOD
OF INFRARED-FURIE SPECTROMETRY**

© 2012 A.L. Lobachev, И.В. Lobacheva, E.V. Revinskaya, N.A. Redkin²

The possibility of usage of method of infrared spectrometry with Furie transformation for the investigation of the depth of the flow of interactions in the system of "boric acid — urea" is investigated. It is shown that infrared spectrum reflects even the smallest changes of the structure of the given system very good. The investigation of the influence of temperature, duration of heating, and correlation of components of the technical mixture "boric acid — urea" on the process of their interaction is carried out.

Key words: boric acid, urea, infrared-Furie spectrometry.

Paper received 22/*XII*/2011.

Paper accepted 22/*XII*/2011.

²Lobachev Anatoliy Leonidovich (lobachev@samsu.ru), Lobacheva Irina Viktorovna (lobachev@samsu.ru), Revinskaya Elena Viktorovna (eha@samsu.ru), Redkin Nikolay Anatolievich (xiredn@mail.ru), the Dept. of Analytic and Expert Chemistry, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.