

«Застосування взаємодії бромкрезолового пурпурного з
політриметиламонієстилакрилатом в аналізі»

АНОТАЦІЯ

Визначення флокулянтів є актуальною проблемою гідрохімічного аналізу та екологічного моніторингу, флокулянти використовують для удосконалення технології очистки води, проте катіонні флокулянти помірно токсичні речовини. Тому потрібно завжди контролювати їх вміст у природній та питній водах.

Метою дослідження є вивчення взаємодії бромкрезолового пурпурного з політриметиламонійетилакрилатом (FO4990), дослідження властивостей іонного асоціату БКП-FO4990 методиками, які засновані на спектрофотометричних вимірюваннях.

Завданням роботи є вивчення та розробка нових методик застосування системи БКП-FO4990 у хімічному аналізі.

У роботі використані спектрофотометричні методики дослідження іонного асоціату БКП-FO4990 методом градуувального графіка в інтервалі концентрацій полімеру 0,2 – 28,5 мг/л, методами молярних відношень, ізомолярних серій та фотометричного титрування.

Досліджено вплив катіонного флокулянту FO4990 на спектральні характеристики бромкрезолового пурпурного. Встановлені оптимальні умови для утворення іонного асоціату БКП-FO4990. Досліджений вплив неорганічних солей на оптичну густину іонного асоціату. Визначені співвідношення БКП:FO методами молярних відношень та ізомолярних серій. Показано можливість застосування аналітичної системи БКП-FO4990 для визначення полімеру методом фотометричного титрування у модельних розчинах (очищена вода, що не містить великих кількостей неорганічних солей).

ЗМІСТ

	ВСТУП	3
	ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	4
1.1	Поліелектроліти	4
1.2	Бромкрезоловий пурпурний (БКП)	6
	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	9
2.1	Реагенти та обладнання	9
2.2.	Вивчення спектрофотометричних характеристик БКП у присутності FO 4990	11
2.3	Визначення оптимального об'єму буферного розчину	16
2.4	Дослідження оптимального часу утворення іонного асоціата	17
2.5	Дослідження впливу концентрації БКП на оптичну густину розчинів у присутності флокулянту	19
2.6	Дослідження впливу концентрації FO4990SH на оптичну густину БКП	20
2.7	Визначення співвідношення компонентів у іонному асоціаті методом ізомолярних серій	22
2.8	Оцінка руйнування іонного асоціату при додаванні солей	24
2.9	Фотометричне титрування розчину полімеру FO4990SH розчином БКП	25
	ВИСНОВКИ	28
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	29

ВСТУП

Визначення флокулянтів є актуальною проблемою гідрохімічного аналізу. Сучасні підходи до вирішення проблеми охорони водних ресурсів пов'язують з удосконаленням технології очистки води реагентними методами, ефективність яких залежить від їх інтенсифікації, низьких капітальних і експлуатаційних витрат порівняно з іншими методами водоочистки, і реалізують за рахунок флокуляційної обробки води. Застосуванням найбільш поширених і універсальних флокулянтів поліакриламідного типу досягають видалення важких металів на 95 %, сполук фосфору понад 90 %, зважених речовин понад 80%, органічних речовин, до яких відносять поверхнево-активні речовини, гумінові і фульвокислоти, понад 75 % [1]. Проте, катіонні флокулянти помірно токсичні речовини з вираженою кумулятивною дією.

Для більшості флокулянтів ГДК встановлена на рівні 0,01...0,20 мг/дм³ і нижче для природних і питних вод [2], що приблизно відповідає токсичності іонів плюмбуму або метанолу. Тому визначення флокулянтів залишається актуальним питанням для хімічного аналізу води і її екологічного моніторингу. Зазвичай такі визначення здійснюють шляхом колоїдного або турбідиметричного титрування, обмеженням застосування яких є наявність високої щільності заряду на полійонах.

Більш перспективними і доступними вважають методики, засновані на спектрофотометричних вимірюваннях.

У роботі описана взаємодія бромкрезолового пурпурного з (БКП) політриметиламонійетилакрилатом (FO), визначені співвідношення БКП: FO методами молярних відношень, ізомолярних серій та фотометричного титрування. Досліджено вплив неорганічних солей на оптичну густину іонного асоціату. Показано можливість застосування даної аналітичної системи для визначення полімеру методом фотометричного титрування у таких об'єктах, як очищена вода, які не містять великі кількості неорганічних солей.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Поліелектроліти

Поліелектролітами називають полімери, які містять в основному або бічних ланцюгах іоногенні групи, що здатні до дисоціації. Аналогічно низькомолекулярним електролітам поліелектроліти поділяються на полікислоти, які здатні в водному розчині відщепляти протони, тобто в склад їх макромолекул входять кислотні групи, наприклад, $-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, поліоснови, які здатні в водному розчині приєднувати протони з утворенням полікатионних макромолекул, які містять функціональні групи $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, інші, та поліамфоліти, макромолекули яких включають як кислотні, так і основні групи. Ці групи в процесі дисоціації компонентів розчину перетворюються відповідно в аніонні та катіонні групи.

Властивості поліелектролітів визначаються поєднанням властивостей високомолекулярної речовини і електроліту – це новий стан, що має специфічні особливості. Усі високомолекулярні електроліти розчинні в полярних розчинниках, оскільки макромолекули з іоногенними групами взаємодіють з полярними рідинами сильніше, ніж з неполярними [3].

Поліакриламід вважають універсальною хімічною речовиною, яку використовують для гелеутворення рідин, в процесі виробництва плівкових матеріалів. Також він виступає якісним коагулянтom і флокулянтom.

Поліакриламід – полімер білого кольору без запаху і нетоксичний; розчинний у воді, формаміді, крижаній оцтовій і молочній кислоті, гліцерині; розчиняється в метанолі, етанолі, ацетоні, гексані. Молекулярна маса досягає $1 \cdot 10^6$. Наявність в полімері карбоксильних груп (в результаті омилення амідних) може дуже вплинути на в'язкість поліакриламідy, тому що зміна в'язкості з розведенням носитиме «поліелектролітний характер» [4].

Аніонний поліакриламід є негативно зарядженим полімером, тому він може притягувати до себе частинки ґрунту, глини або піску. Цей вид

поліакриламід застосовують в системах зрошення ґрунтів і культур, обробці продуктів життєдіяльності тварин, в процесі буріння свердловин, видобутку корисних копалин.

Катіонний поліакриламід відрізняється позитивним зарядом, тому його застосовують для обробки і очищення стічних вод, в процесі освітлення питних вод, очищення паперової сировини і т.д.

Неіонний поліакриламід – це полімер без заряду. Його використовують в дуже рідкісних випадках. Найчастіше застосування в процесі видобутку копалин [5].

Розроблено просту та економічну спектрофотометричну методику визначення полігексаметиленгуанідину у спиртовому сурогаті, що базується на утворенні металополімерного комплексу з о-нітрофенілфлуороном і Cu(II) при $\text{pH } 5,5$ (межа виявлення методу становить $0,01 \text{ мг/дм}^3$) [6].

Запропоновано аналітичну систему для визначення полігексаметиленгуанідиній хлориду (ПГМГ) з Mo(VI) та дисульфофенілфлуороном (ДСФФ) у середовищі NaNO_3 . Співвідношення компонентів у потрібних комплексах ДСФФ:ПГМГ: Mo(VI) визначено за потрібною діаграмою Гіббса–Розенбома. За допомогою даної методики можливим є визначення ПГМГ за нелінійною градувальною характеристикою другого порядку в концентраційному інтервалі $0,1\text{--}2,0 \text{ мг/л}$, межа виявлення складає $0,03 \text{ мг/л}$. З'ясовано, що визначенню не заважають такі метали, як Cu(II) , V(IV) , W(VI) , Al(III) , Co(II) [7].

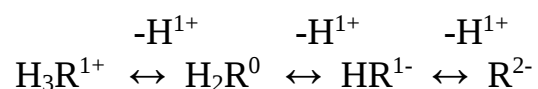
Катіонні полімерні флокулянти у воді визначали спектрофотометрично з аніонними сполуками 3-(2-гідрокси-3-карбокси-аніліди 1-азонафталани)-4-гідроксибензолсульфонової кислоти при $\text{pH } 10$ за допомогою проточно - інжекційного аналізу [8].

Метод визначення катіонного флокулянту епіхлоргідринадиметиламіну застосовують при концентрації флокулянта від $0,2$ до $6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ [9].

Запропоновано метод аналітичного визначення низьких концентрацій поліакриламідних або поліетіленоксидних флокулянтів у воді методом нефелометрії [10].

1.2 Бромкрезоловий пурпурний

Бромкрезоловий пурпурний (БКП), як представник сульфоталейнових барвників, дисоціює за схемою:



Іонні форми барвника відрізняються електронними спектрами. Інтервал рН 1,0-6,5 для БКП відповідає іонізації сульфогрупи, барвник знаходиться у формі HR^{1-} ($\lambda = 432$ нм). При подальшому збільшенні рН розчину відбувається депротонізація гідроксильної групи барвника з утворенням дворазово іонізованої форми R^{2-} ($\lambda = 588$ нм).

Присутність у молекулі барвника БКП неполярних груп (CH_3) надає додаткову можливість для його зв'язування з полікатіоном за рахунок гідрофобної взаємодії [11].

Метод визначення метопрололу тартрату в таблетках ґрунтується на його реакції з бромкрезоловим пурпурним. При виборі розчинника були враховані розчинність метопрололу та БКП, а також максимальне значення оптичної густини отриманого розчину. Експериментально було встановлено, що метопролол тартрат взаємодіє з БКП у середовищі ацетону, який містить 2% води, з утворенням забарвленого продукту з максимумом поглинання при 399 нм. Величина молярного коефіцієнту світло поглинання складає $4,1 \cdot 10^4$, що свідчить про високу чутливість реакції. Методами молярних відношень та ізомолярних серій було визначено співвідношення взаємодії між метопролол тартратом та БКП, яке склало 1:1 [12].

Описано [13] визначення сироваткового альбуміну за допомогою колориметричного мікрометоду з використанням бромкрезолового пурпурного.

Розроблено методику спектрофотометричного кількісного визначення соталоу гідрохлориду в таблетках вітчизняного виробника. У результаті роботи [14] встановлено, що соталоу гідрохлорид взаємодіє з БКП за кімнатної температури у середовищі ацетону, що містить 2% води. Досліджувана реакція є високочутливою – молярний коефіцієнт світлопоглинання становить $2,62 \cdot 10^3$. Доведено, що за такими валідаційними характеристиками як лінійність, прецизійність, правильність та робастність розроблена методика є коректною і може бути застосована у відділах технічного контролю хіміко-фармацевтичних підприємств.

Метод, заснований на реакції амінів з барвниками бромкрезоловим пурпуровим або фенольним червоним, в результаті чого утворюються забарвлені жовті сполуки, які екстрагують хлороформом. Даний метод дозволяє визначати аміни в концентрації від 0,5 мг / л і вище, при меншій концентрації розчин необхідно упарювати. Пропонований метод відрізняє висока чутливість [15].

Для визначення амінів в прісній воді запропоновано метод, який заснований на реакції з БКП. Аміни відганяють із підлученої проби з водяною парою на установці К'ельдаля до приймача з розчином хлоридної кислоти. Розчин випарюють, проводять реакцію при рН 3,5 і одночасно екстрагують забарвлену сполуку хлороформом, вимірюють оптичну густину при довжині хвилі 410 нм [16].

У спектрах трифенілметанових барвників (ТФМ) спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг поглинання, пов'язаний з утворенням нестійких асоціатів. Показана можливість визначення концентрації флокулянта з похибкою, меншою ніж 10% при рівні максимально допустимої концентрації [17].

Розроблено [18] нові методики спектрофотометричного визначення полімерних флокулянтів в питній воді та інших гідрохімічних об'єктах. Доведено можливість спектрофотометричного визначення залишкового вмісту

полідіалілдиметиламоній хлориду (ПХ) в питній воді на рівні нижче ГДК, а також можливість визначення полімерних флокулянтів в стічних водах і технологічних розчинах.

При взаємодії аніонних форм ТФМ барвників з полімерними катіонними флокулянтами (наприклад, з хлоридом полідіалілдиметиламонію, ХП) утворюються іонні асоціати, які не екстрагуються. Це призводить до зсуву або перерозподілу інтенсивності смуг поглинання в спектрах ТФМ і може бути використано для спектрофотометричного визначення мікрограмових кількостей флокулянтів у водних розчинах. З 14 досліджених ТФМ є перспективним застосування еритрозина. Відповідна методика дозволяє визначати ХП на рівні ГДК. Для зменшення впливу домішок рекомендовано застосовувати метод добавок [18].

Перехідні та важкі метали заважають спектрофотометричному визначенню флокулянтів, заснованому на утворенні їх іонних асоціатів з трифенілметановими барвниками. Світлопоглинання комплексів металів з цими реагентами накладається на світлопоглинання асоціатів, крім того, іони металу підсилюють світлопоглинання асоціата. Підвищення чутливості методики супроводжується погіршенням збіжності, тому межі виявлення флокулянтів змінюються незначно. При визначенні флокулянтів в водах, що містять перехідні метали на рівні 1 мг/л і вище, слід заздалегідь відокремлювати або маскувати ці метали [19].

Досліджено взаємодію бромфенолового синього (БФС) з катіонними поліакриламидами (сополімери акріламідів та метилхлориду, КПАА) та розроблено на цій основі просту, експресну та високочутливу методику визначення вмісту КПАА у водах, що містять невеликі кількості сильних електролітів. Показано, що зміни у спектрах поглинання є подібними до тих, що спостерігаються для тих самих барвників у присутності міцел катіонних поверхнево-активних речовини. Характер змін у спектрах поглинання визначається двома типами ефектів: зсув кислотно-основної рівноваги, викликаний утворенням іонного асоціату (ІА) полімер–барвник та агрегація іонів

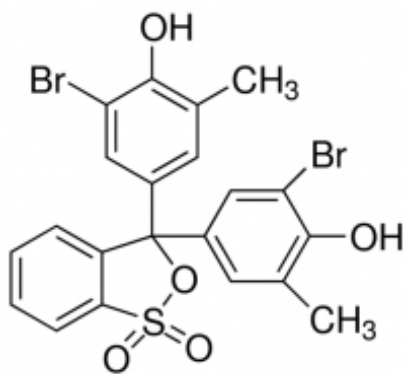
барвнику у складі ІА. Лінійна залежність світлопоглинання від концентрації полімеру спостерігалася у межах концентрацій від 0,12 до 1,8 мкг/л. Межа визначення КПАА ФО становила 0,09 мкг/л. Методику апробовано для аналізу штучних сумішей та артезіанської води [20].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Реагенти та обладнання

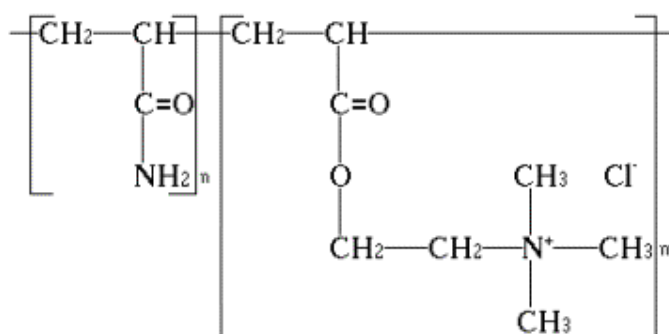
При виконанні дослідної роботи були застосовані такі реагенти:

1. Трифенілметановий барвник 5',5"-дибром-3',3"-диметилфенол-сульфоталеїн (бромкрезоловий пурпурний БКП) $C_{21}H_{16}O_5Br_2S$, молярна маса 540,22 г/моль [21]:



Вихідний розчин БКП з концентрацією $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки масою 0,0338 г у 25 мл дистильованої води з додаванням 1 мл етанолу. Розчини потрібної концентрації готували подальшим розведенням.

2. Політриметиламонійетилакрилат (FO 4990; FO) має молекулярну масу 8×10^6 г/моль та густину заряду 95 %:



Вихідний розчин FO 4990 з концентрацією 0,1 г/л готували розчиненням точної наважки масою 0,002 г у 200 мл дистильованої води.

3. Ацетатні буферні розчини з pH: 3,0; 3,5; 4,0; 4,55; 5,05; 5,55; 6,0; 6,5; 7,0 готували за [22].

4. Розчини NaOH концентрацій: 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 М готували розведенням фіксанального розчину.

5. Розчини HCl концентрацій: 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 М готували розведенням фіксанального розчину.

При виконанні дослідної роботи було використане таке обладнання :

1. Іономір універсальний ЕВ-74 з індикаторним скляним електродом ЕСЛ-63-07 ТУ 25.05.2234-77, робоча температура якого $25 \div 100^\circ\text{C}$, і хлорид срібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ.

2. Спектрофотометр СФ-46, обладнаний двома фотоелементами: стибієво-цезієвим для ділянки 180 – 695 нм та оксигено-цезієвим для ділянки спектра 635 – 1100 нм, та двома джерелами випромінювання: дейтерієвою лампою (для УФ ділянки) та лампою розжарювання (для видимої ділянки спектра).

3. Спектрофотометр СФ–26 являє собою однопроменевий прилад для виміру пропускання й оптичної густини розчинів і твердих речовин у діапазоні 186–1100 нм.

4. Спектрофотометр Specord M-40 (Німеччина), являє собою керований мікро-ЕОМ двопроменевий прилад для виміру пропускання та абсорбції в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра. Визначає коефіцієнт пропускання, екстинкцію чи концентрацію проб, як функцію хвильового числа чи довжини хвилі. Прилад Specord M-40 має у своєму розпорядженні керований обчислювальним пристроєм самопис для зображення спектра. У спектрофотометрі Specord M-40 є два джерела випромінювання: дейтерієва лампа ДЗЕ/І для ультрафіолетової ділянки (185-360 нм) і галогенна лампа 6В, 20ВТ для видимої ділянки спектра (320-900 нм). Керування усіма функціями приладу здійснюється через мікро-ЕОМ.

5. Терези аналітичні марки WA-21200g з точністю зважування 0,0002 г.

2.2 Вивчення спектрофотометричних характеристик БКП у присутності ФО 4990

Для вивчення впливу ФО 4990 на спектрофотометричні властивості БКП у середовищі ацетатних буферних розчинів у 4 колби ємністю 25 мл наливали по 1 мл розчину БКП ($C=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1 мл розчину ФО 4990 ($C=0,1$ г/л), 2 мл ацетатного буферного розчину (рН 2,9; 3,95; 4,65; 5,60) та доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою. Вимірювали спектри світлопоглинання розчинів на спектрофотометрі СФ-26 при $l=1,0$ см в діапазоні від 360 нм до 620 нм через кожні 10 нм.

Розчини порівняння (без флокулянту) готували таким чином: у 4 колби ємністю 25 мл наливали по 1 мл розчину БКП ($C=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 2 мл ацетатного буферного розчину (рН 2,9; 3,95; 4,65; 5,60) та доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою. Вимірювали спектри світлопоглинання розчинів на спектрофотометрі СФ-26 при $l=1,0$ см в діапазоні від 360 нм до 620 нм через кожні 10 нм.

Будували графічну залежність оптичної густини БКП(1), БКП у присутності ФО 4990 (2) та різницевий спектр ΔA (3) (при різних значеннях рН) від λ , нм (рис.1, 2, 3, 4).

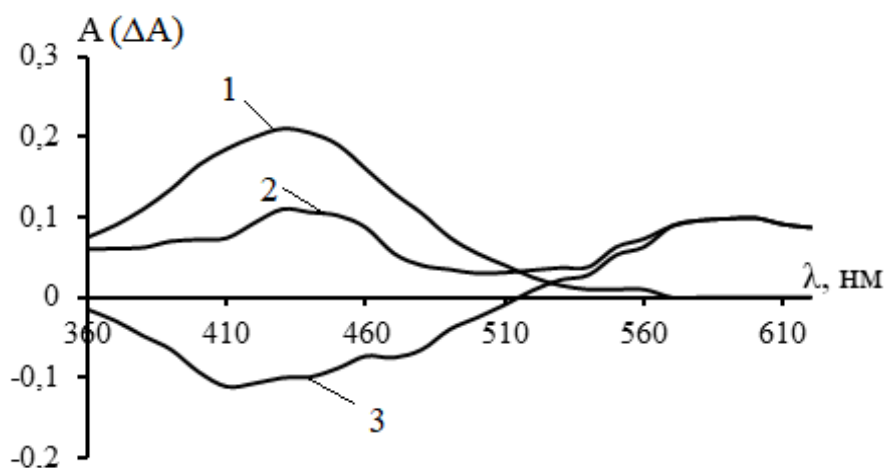


Рисунок 1 – Спектри поглинання розчинів БКП у відсутності (1) і присутності ФО 4990 (2) та відхилення від адитивності (3) при рН 2,90. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 0,1$ г/л, $l = 1,0$ см, СФ-26

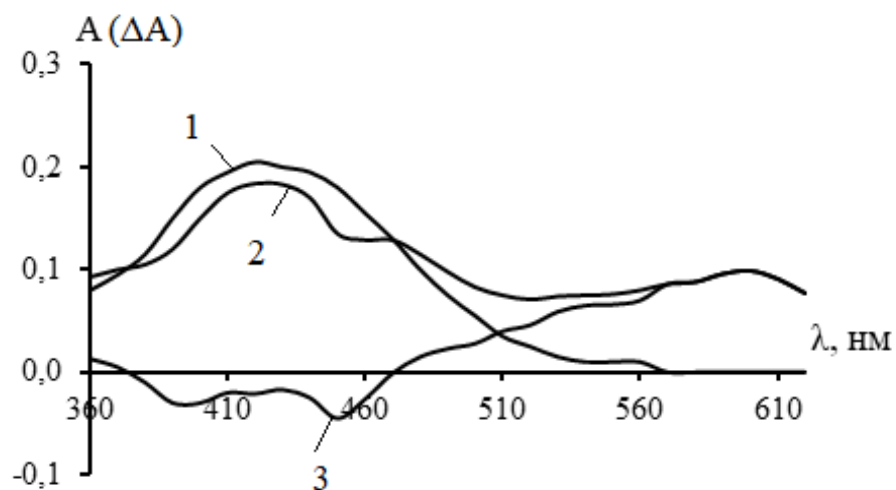


Рисунок 2 – Спектри поглинання розчинів БКП у відсутності (1), БКП і присутності ФО 4990 (2) та відхилення від адитивності (3) при рН 3,95. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 0,1$ г/л, $l = 1,0$ см, СФ-26

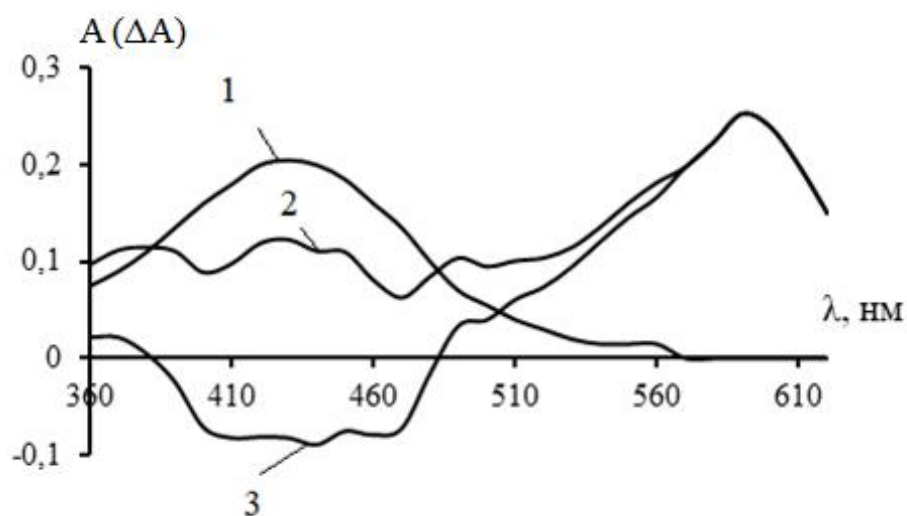


Рисунок 3 – Спектри поглинання розчинів БКП у відсутності (1) і присутності ФО 4990 (2) та відхилення від адитивності (3) при рН 4,65.
 $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 0,1$ г/л, $l = 1,0$ см, , СФ-26

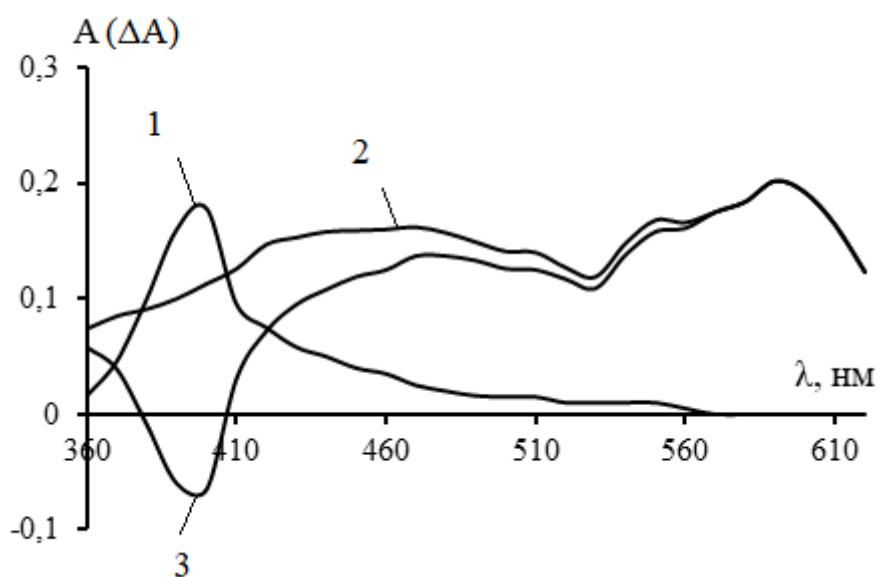


Рисунок 4 – Спектри поглинання розчинів БКП у відсутності (1) і присутності ФО 4990 (2) та відхилення від адитивності (3) при рН 5,6.
 $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 0,1$ г/л, $l = 1,0$ см, , СФ-26

Для вивчення впливу рН на оптичну густину БКП у присутності ФО 4990 у колби ємністю 25 мл наливали по 1 мл розчину БКП ($C=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1 мл розчину ФО 4990 ($C=0,1$ г/л), 2 мл ацетатного буферного розчину з рН: 3,0; 3,5; 4,0; 4,55; 5,05; 5,55; 6,0; 6,5; 7,0 та доводили об'єм колб до мітки дистильованою водою.

Розчини порівняння (розчини БКП) готували, як і досліджувані, але без додавання ФО 4990. Вимірювали значення ΔA відносно розчину порівняння (розчин БКП) на спектрофотометрі СФ-46 при 550 та 590 нм (табл.2)

Таблиця 2 – Залежність оптичної густини розчинів БКП у присутності ФО 4990 від рН (розчин порівняння – розчин БКП)

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
рН	3,0	3,5	4,0	4,55	5,05	5,55	6,0	6,5	7,0
ΔA_{550}	0,035	0,035	0,075	0,115	0,155	0,215	0,195	0,145	0,165
ΔA_{590}	0,050	0,055	0,110	0,150	0,180	0,190	0,115	0,015	0,035

За даними табл. 2 будували залежність оптичної густини розчинів БКП у присутності ФО 4990 від рН при 550 нм та 590 нм (рис.5).

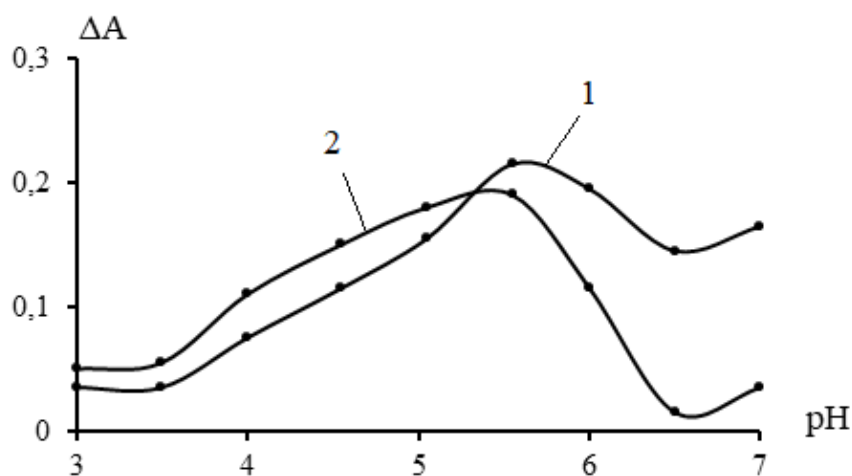


Рисунок 5 – Залежність оптичної густини розчинів БКП у присутності ФО від рН при 550 нм (1) та 590 нм (2). $C_{\text{БКП}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}}=0,1$ г/л, $l=1,0$ см, СФ-46. Розчин порівняння – розчин БКП

Готували дві серії розчинів: 1) У 6 колб ємністю 25 мл наливали по 1 мл розчину БКП концентрацією $2,5 \cdot 10^{-4}$, 1 мл полімеру концентрацією 1 г/л, розводили водою, не доливаючи до мітки, додавали розчини NaOH або HCl для утворення потрібного значення pH: 1, 3, 5, 7, 9, 11 та доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Величину pH контролювали на іонімірі ЕВ-74.

2) У 6 колб ємністю 25 мл наливали по 1 мл розчину БКП концентрацією $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, розводили водою, не доводячи об'єм до мітки, додавали розчини NaOH або HCl для утворення потрібного значення pH: 1, 3, 5, 7, 9, 11 та доводили до мітки дистильованою водою. pH контролювали на іонімірі ЕВ-74.

Спектри поглинання у діапазоні 400-700 нм ($l=1,0$ см) реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40. Будували графік залежності A від pH при довжині хвилі 590 нм (рис.6).

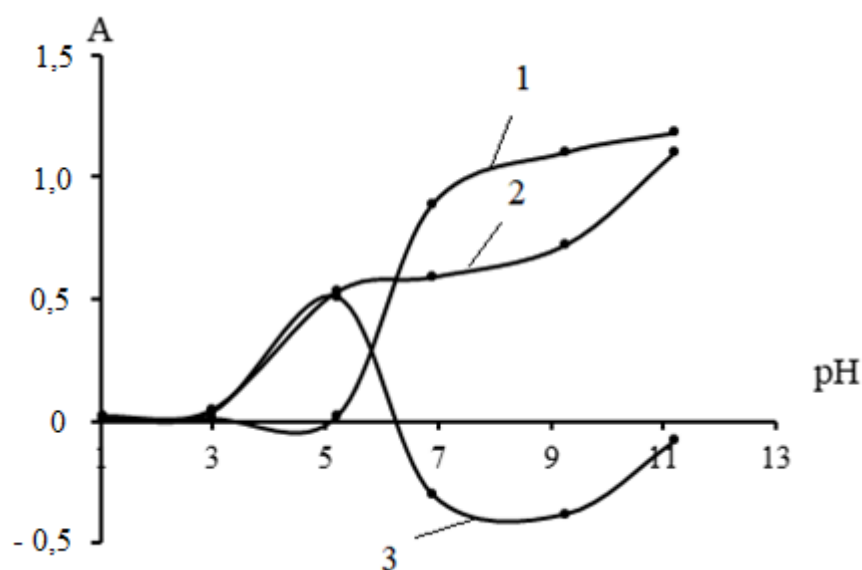


Рисунок 6 – Залежність оптичної густини розчинів БКП(1), БКП у присутності FO 4990 (2) та ΔA (3) від pH при 590 нм. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}} = 0,1$ г/л, $l=1,0$ см, Specord M-40

З аналізу отриманих залежностей для подальших досліджень обрано pH 5,5, де спостерігається суттєві відмінності оптичної густини.

2.3 Визначення оптимального об'єму буферного розчину

Для визначення оптимального об'єму ацетатного буферного розчину у колби ємністю 25 мл наливали по 1 мл розчину БКП ($C=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1 мл розчину ФО 4990 ($C=0,1$ г/л) та різні об'єми: 1; 2; 3; 4; 5 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5, доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою.

Розчини порівняння готували аналогічно, але без додавання флокулянту. Вимірювали ΔA розчинів БКП у присутності флокулянту відносно розчину порівняння з відповідним об'ємом буферного розчину (табл. 3) на спектрофотометрі СФ-26 при 590 нм. За даними табл. 3 будували залежність ΔA від об'єму доданого буферного розчину (рис. 7).

Таблиця 3 – Залежність ΔA розчинів БКП у присутності флокулянту від об'єму ацетатного буферного розчину

$V_{\text{буф.}}, \text{ мл}$	1	2	3	4	5
$\Delta A (\lambda=590 \text{ нм})$	0,259	0,207	0,201	0,095	0,166

Виходячи з даних рисунку 7, при збільшенні об'єму буферного розчину, збільшується іонна сила розчину, компоненти буферного розчину заважають взаємодії БКП з макромолекулами флокулянту, що призводить до руйнування асоціатів БКП–ФО та зменшує аналітичний сигнал. Для подальших досліджень використовували 1 мл буферного розчину.

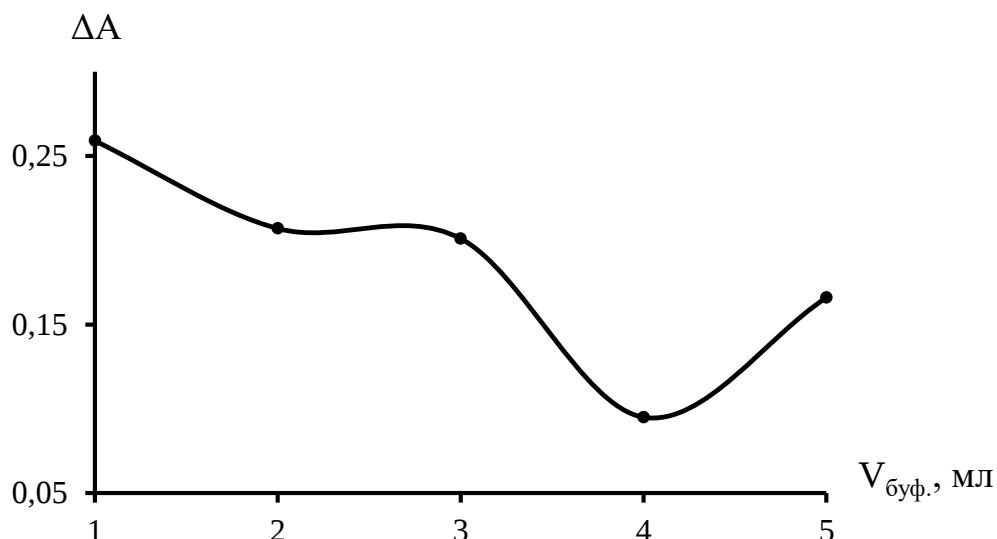


Рисунок 7 – Залежність ΔA розчинів БКП у присутності ФО 4990 від об'єму доданого ацетатного буферного розчину. рН 5,5; $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 0,1$ г/л, $l = 1,0$ см, $\lambda = 590$ нм, СФ-26. Розчин порівняння БКП

2.4 Дослідження оптимального часу утворення іонного асоціату БКП- ФО 4990

Для визначення оптимального часу утворення іонного асоціату у мірну колбу ємністю 25 мл наливали 1 мл розчину БКП ($C = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1 мл розчину ФО 4990 ($C = 0,1$ г/л), 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5 та доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою.

Розчин порівняння: у мірну колбу ємністю 25 мл наливали 1 мл розчину БКП ($C = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5 та доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою.

Вимірювали ΔA розчинів через різні проміжки часу на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі 590 нм (табл.4) та за отриманими даними будували залежність ΔA від часу (рис. 8).

Таблиця 4 – Залежність ΔA розчинів БКП від часу

t, хв	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔA	0,237	0,225	0,200	0,210	0,189	0,133	0,095	0,093	0,090	0,091
t, хв	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ΔA	0,087	0,084	0,085	0,049	0,046	0,028	0,015	0,011	0,002	0

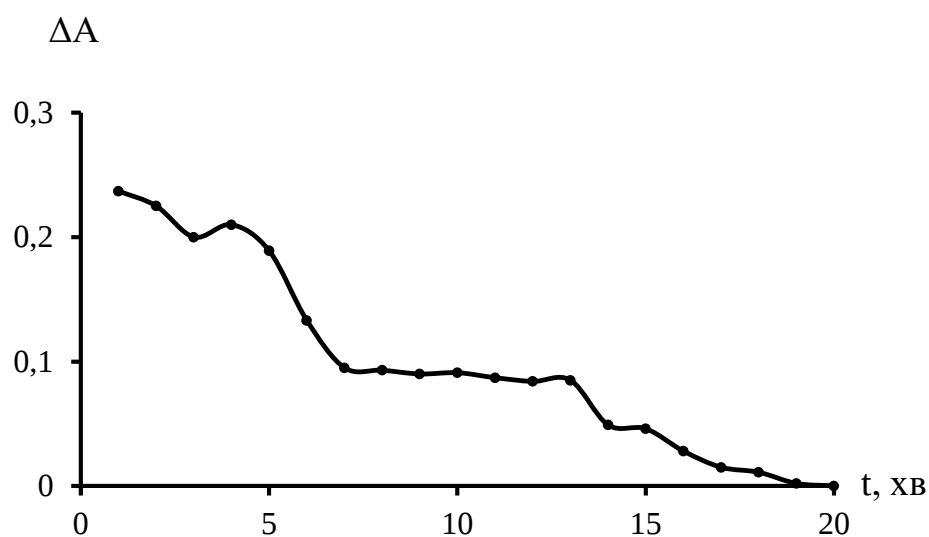


Рисунок 8 – Залежність ΔA розчинів БКП у присутності ФО 4990 від часу. Розчин порівняння БКП; рН 5,5; $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 0,1$ г/л, $l = 1,0$ см, $\lambda = 590$ нм, СФ-46

Як видно з рисунку 8, залежність оптичної густини розчинів БКП-ФО, виміряної відносно розчину порівняння (розчину БКП) постійно зменшується. Це можна пояснити сорбцією асоціату стінками хімічного посуду. Для отримання коректних результатів у подальшому всі вимірювання здійснювали одразу ж після змішування розчинів (впродовж 5 хвилин).

2.5 Дослідження впливу концентрації БКП на оптичну густину розчинів у присутності флокулянту

Для визначення залежності оптичної густини розчинів БКП у присутності флокулянту від концентрації барвника у мірні колби ємністю 25 мл відбирали різні об'єми розчину БКП ($C=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) відповідно до таблиці 5, по 1 мл розчину ФО 4990 ($C=4,9 \cdot 10^{-4}$ осн.-моль/л), 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5 та доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою. Вимірювали оптичну густину отриманих розчинів на спектрофотометрі СФ-26 відносно дистильованої води (табл.5) та будували залежність A від відношення концентрацій ($C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}}$) (рис.9).

Таблиця 5 – Залежність оптичної густини розчинів БКП у присутності флокулянту від ($C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}}$) при сталій концентрації флокулянту

№ колби	$V_{\text{БКП}}$, мл	$C_{\text{БКП}} \times 10^5$, моль/л	$A (\lambda=590 \text{ нм})$	$(C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}})$, моль/л
1	0	0	0	0
2	0,5	0,5	0,23	0,25
3	1,0	1,0	0,33	0,51
4	2,0	2,0	0,43	1,02
5	2,5	2,5	0,48	1,27
6	3,0	3,0	0,50	1,53
7	3,5	3,5	0,53	1,78
8	4,0	4,0	0,56	2,04
9	5,0	5,0	0,65	2,55
10	6,0	6,0	0,80	3,06
11	7,0	7,0	0,90	3,56

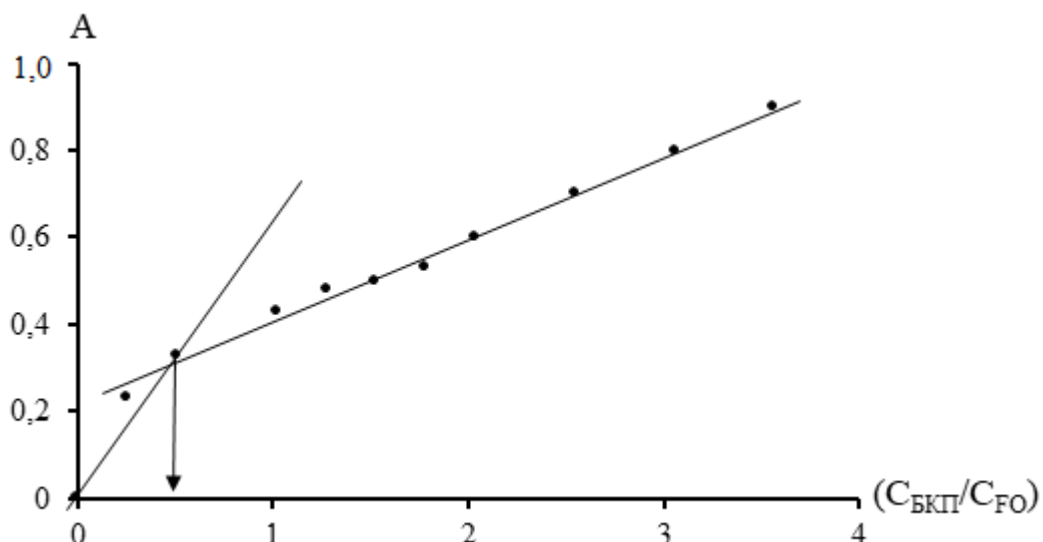


Рисунок 9 – Залежність A розчинів БКП-ФО від $(C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}})$ при pH 5,5.
 $C_{\text{ФО}}=4,9 \cdot 10^{-4}$ осн.-моль/л; $l=1,0$ см, СФ-26, $\lambda=590$ нм

За кривою методу молярних відношень (рис. 9) визначено співвідношення в асоціаті БКП:ФО, яке склало 1:2.

2.6 Дослідження впливу концентрації ФО на оптичну густину розчинів бромкрезолового пурпурного

Для дослідження впливу концентрації ФО на оптичну густину розчинів БКП аналогічно до пункту 2.5 готували серію розчинів з постійним вмістом барвника і перемінною концентрацією ФО (табл.6, рис. 10).

За кривою методу молярних відношень (рис. 10) визначено співвідношення в асоціаті БКП:ФО, яке склало 1:2. Залежність оптичної густини розчинів БКП-ФО 4990 від концентрації ФО 4990, знайдена з графіка, лінійна в інтервалі концентрацій флокулянта 0,2 – 28,5 мг/л та використана для побудови градууювального графіка для визначення вмісту флокулянту (рис. 11).

Таблиця 6 – Залежність оптичної густини розчинів БКП-ФО від ($C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}}$) при постійній концентрації БКП

№ колби	$A (\lambda=590 \text{ нм})$	$C_{\text{ФО}} \times 10^5$, осн.-моль/л	$(C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}})$, моль/л
1	0,16	0	0
2	0,145	0,01	0,01
3	0,15	0,03	0,03
4	0,15	0,06	0,06
5	0,18	0,10	0,10
6	0,19	0,29	0,29
7	0,20	0,50	0,50
8	0,20	0,70	0,70
9	0,20	1,00	1,00
10	0,26	3,00	3,00
11	0,28	3,93	3,93
12	0,31	4,90	4,90
13	0,37	7,80	7,80
14	0,41	9,80	9,80
15	0,46	14,0	14,0

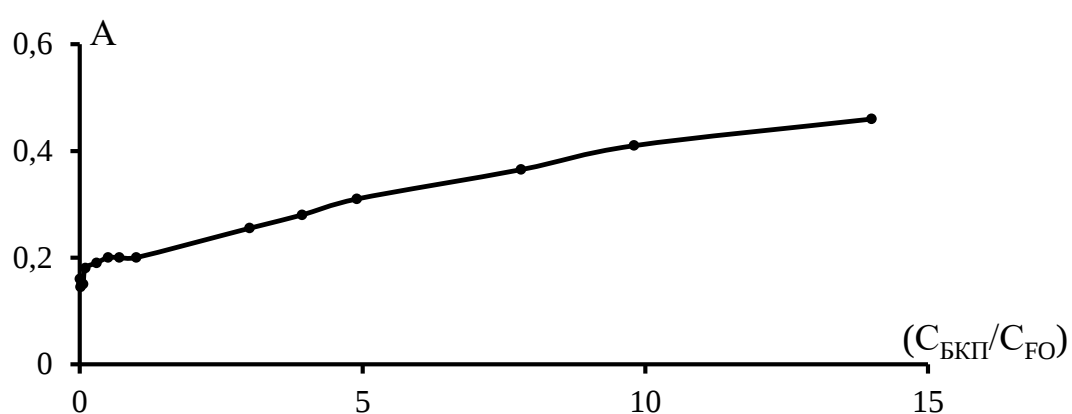


Рисунок 10 – Залежність A розчинів БКП-ФО від ($C_{\text{БКП}}/C_{\text{ФО}}$) при рН 5,5.
 $C_{\text{БКП}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1,0$ см, СФ-26, $\lambda=590$ нм

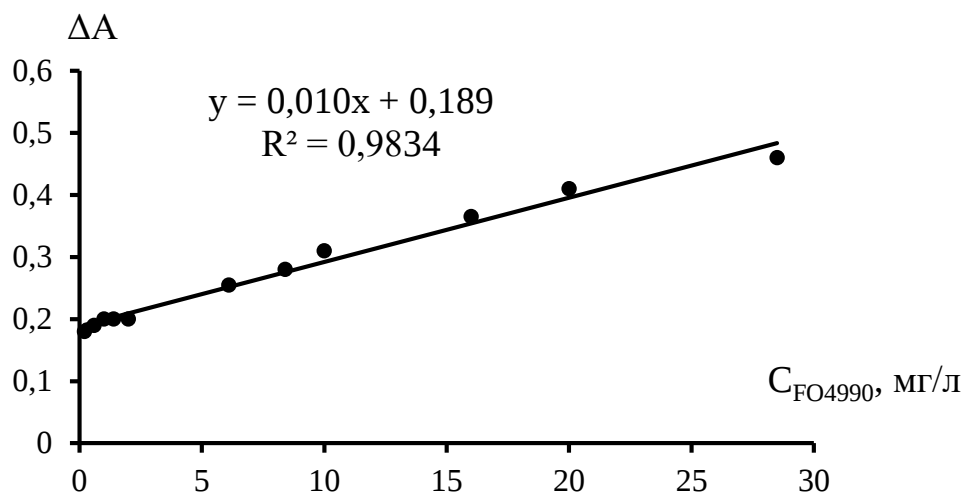


Рисунок 11 – Залежність A розчинів БКП-FO 4990 від C_{FO4990} . рН 5,5; $C_{БКП}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1,0$ см, СФ-26, $\lambda=590$ нм

Таблиця 7 – Характеристики градуювального графіку

Реагент	Рівняння градуювального графіку	Інтервал лінійності, мг/л	R^2
БКП	$A = 0,189 + 0,010 \cdot C_{FO\ 4990}$	0,2 – 28,5	0,9834

2.7 Визначення співвідношення компонентів у іонному асоціаті БКП- FO 4990 методом ізомолярних серій

Для визначення співвідношення компонентів у іонному асоціаті БКП-FO 4990 методом ізомолярних серій готували розчини обох компонентів однакової молярної концентрації ($C_{БКП}= 10^{-4}$ моль/л, $C_{FO}= 10^{-4}$ осн.- моль/л). У колбі на 25 мл змішували їх у співвідношеннях $C_{БКП}/C_{FO}$ від 1:9 до 10:0, зберігаючи загальний об'єм розчину 10 мл, додавали 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5 та доводили об'єм колби до мітки дистильованою водою. Вимірювали оптичну густину отриманих розчинів на спектрофотометрі СФ-26 відносно дистильованої води (табл.8) при двох довжинах хвилі (550 та 590 нм) та будували залежність A від відношення концентрацій ($C_{БКП}/C_{FO}$) (рис. 12).

Таблиця 8 – Дані для визначення співвідношення компонентів у іонному асоціаті БКП-ФО 4990 методом ізомолярних серій

№ колби	A ($\lambda=550$ нм)	A ($\lambda=590$ нм)	V _{БКП} , мл	C _{БКП} ×10 ⁵ , моль/л	V _{ФО} , мл	C _{ФО} ×10 ⁵ , осн.-моль/л	C _{БКП} /C _{ФО}
1	0,10	0,10	1	0,4	9	3,6	0,11
2	0,17	0,19	2	0,8	8	3,2	0,25
3	0,25	0,26	3	1,2	7	2,8	0,43
4	0,32	0,31	4	1,6	6	2,4	0,67
5	0,35	0,34	5	2,0	5	2,0	1,00
6	0,33	0,32	6	2,4	4	1,6	1,50
7	0,28	0,27	7	2,8	3	1,2	2,33
8	0,16	0,20	8	3,2	2	0,8	4,00
9	0,08	0,12	9	3,6	1	0,4	9,00
10	0,05	0,08	10	4,0	0	0	10,0

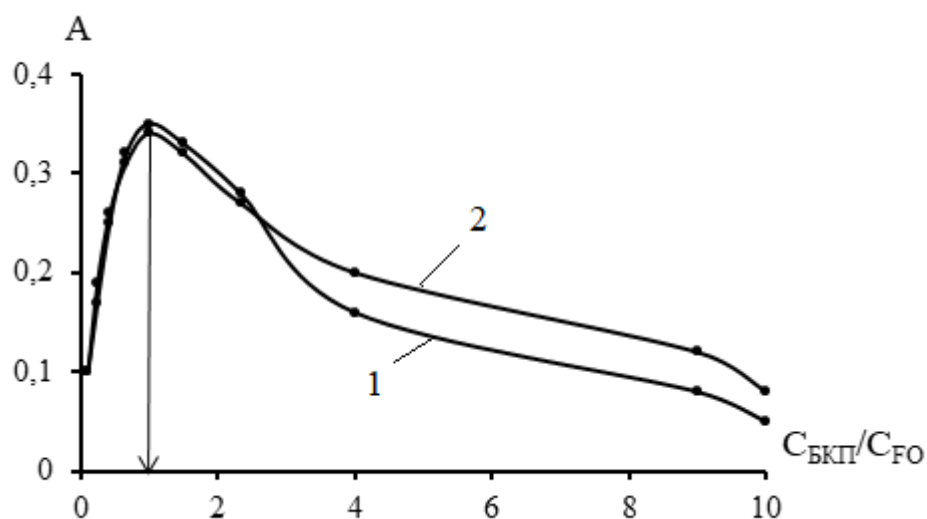


Рисунок 12 – Графік залежності оптичної густини системи БКП-ФО 4990 від складу ізомолярного розчину при $\lambda=550$ нм (1) та $\lambda=590$ нм (2).
C_{БКП} = 10⁻⁴ моль/л, C_{ФО} = 10⁻⁴ осн.- моль/л, рН 5,5, l=1 см, СФ-26

За кривою ізомолярних серій визначено співвідношення БКП-FO4990, яке склало 1:1.

2.8 Оцінка руйнування іонного асоціату БКП-FO 4990 при додаванні солей

У 8 колб ємністю 25 мл вносили по 2,5 мл розчину БКП з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5, у 2-8 колби вносили по 2 мл FO4990 з концентрацією 0,1 г/л, у 3-8 колби додавали розчини солей Na_2SO_4 , KCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KNO_3 , NaCl , KBr ($C_{\text{соли}} = 0,5$ г/л) відповідно. Розчини розводили до мітки дистильованою водою. Спектри поглинання у діапазоні 400-700 нм ($l=1,0$ см) реєстрували на спектрофотометрі Specord M-40.

Розраховували відсоток руйнування іонного асоціату БКП- FO4990 у присутності солей.

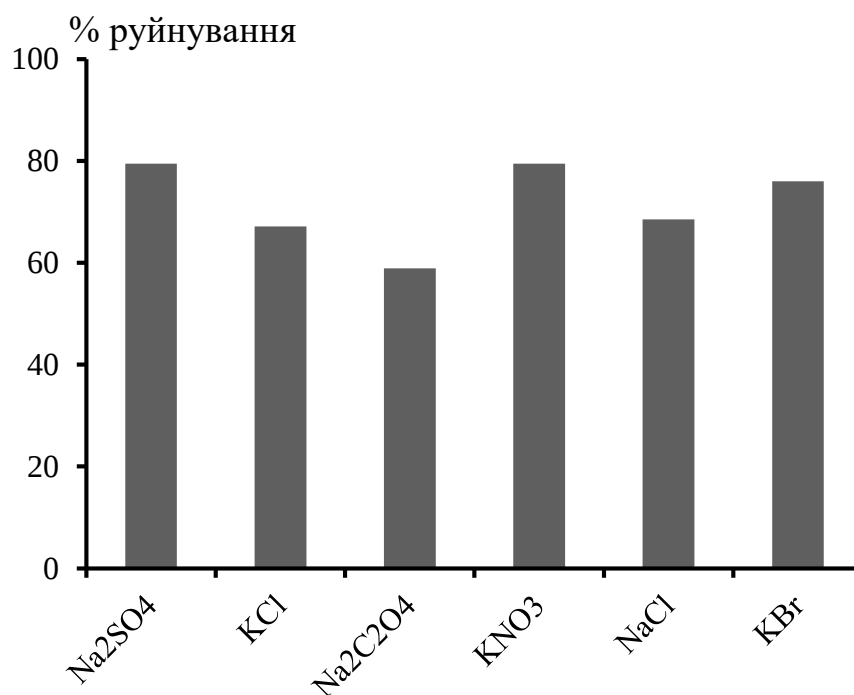


Рисунок 13 – Відсоток руйнування іонного асоціату БКП-FO4990 у присутності солей

Судячи з рис. 13, можна сказати, що всі досліджені солі майже повністю руйнують іонний асоціат (ІА), проте в присутності $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KCl , NaCl ІА мають найменший відсоток руйнування.

2.9 Фотометричне титрування розчину флокулянту FO4990 розчином БКП

Для титрування в кювету товщиною шару 5 см вносили 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,55, V, мл розчину FO 4990 з концентрацією 0,1 г/л, доводили загальний об'єм до 15 мл дистильованою водою та титрували $1 \cdot 10^{-5}$ М розчином БКП. Вимірювання проводили на спектрофотометрі СФ-26. Криві титрування приведені на рис. 15. Дані фотометричного титрування наведені у табл. 9.

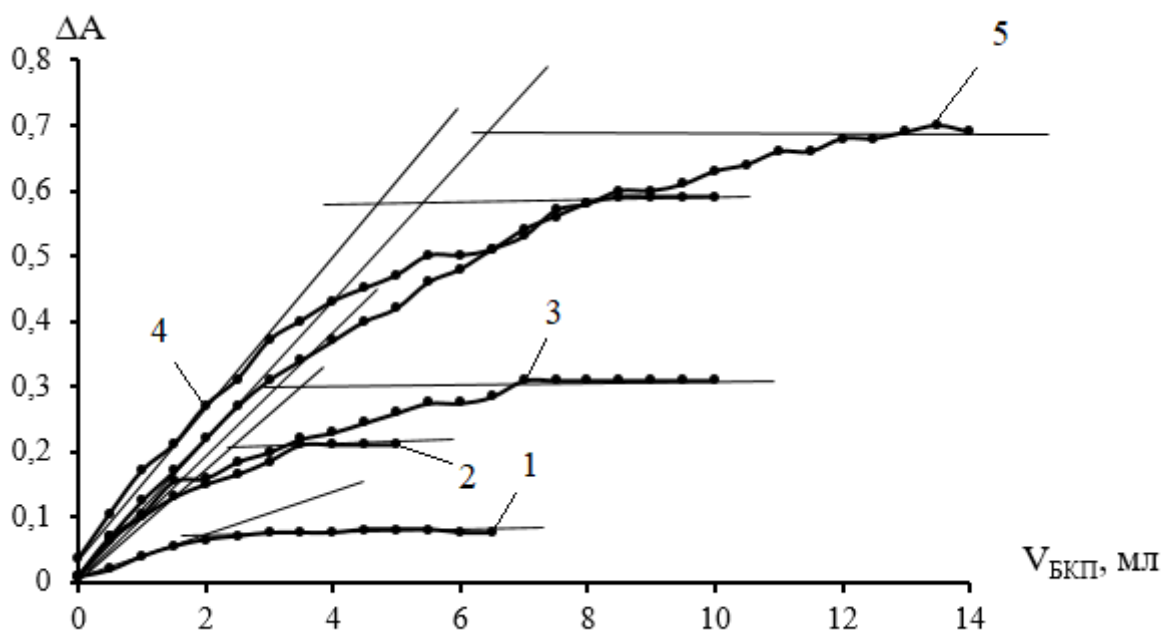


Рисунок 15 – Криві титрування розчином БКП розчину полімеру FO4990. V, мл: 0,25 (1); 0,50 (2), 1,0 (3); 2,0 (4); 4,0 (5). рН 5,5; $C_{\text{БКП}} = 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}} = 0,1$ г/л, СФ-26, $\lambda = 590$ нм

Метою дослідження було визначення ФО 4990 у присутності неорганічних солей методом фотометричного титрування. На рис. 15 видно, що співвідношення ФО 4990 : БКП в залежності від об'єму полімеру становить 7:1; 10:1; 14:1; 21:1; 32:1.

Таблиця 9 – Дані фотометричного титрування ФО4990 розчином БКП. рН 5,5; $C_{\text{БКП}}=10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}}=0,1$ г/л, $\lambda=590$ нм

Об'єм ФО4990, мл	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
Кількість речовини ФО4990 $\cdot 10^7$, осново-моль	1,23	2,45	4,9	9,8	19,6
Об'єм БКП, мл	1,8	2,4	3,6	4,6	6,2
Кількість речовини БКП $\cdot 10^8$, моль	1,8	2,4	3,6	4,6	6,2
Співвідношення ФО:БКП у точці еквівалентності	7:1	10:1	14:1	21:1	32:1

Титрування полімеру ФО4990 розчином БКП у присутності суміші неорганічних солей (Na_2SO_4 , KCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KNO_3 , NaCl , KBr) проводили за такою методикою: в кювету товщиною шару 5 см вносили 10 мл суміші перелічених солей загальною концентрацією 0,5 г/л, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 5,5, 1 мл розчину ФО4990 з концентрацією 0,1 г/л, доводили загальний об'єм до 15 мл дистильованою водою та титрували $1 \cdot 10^{-5}$ М розчином БКП (рис. 16). Вимірювання проводили на спектрофотометрі СФ-26.

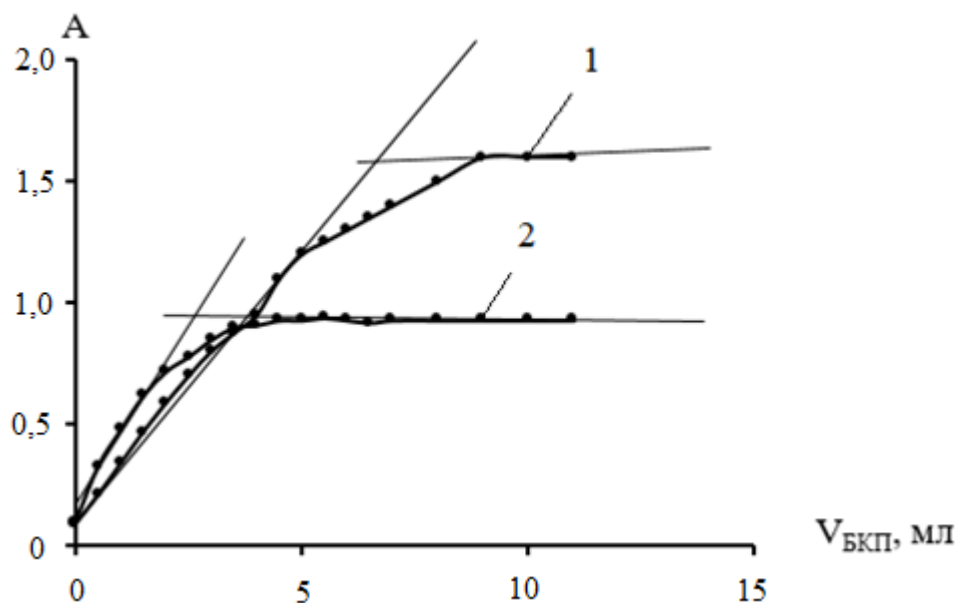


Рисунок 16 – Криві титрування розчину полімеру FO4990 розчином БКП у присутності (1) та відсутності (2) 0,5 г/л суміші солей (Na_2SO_4 , KCl , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KNO_3 , NaCl , KBr). pH 5,5; $C_{\text{БКП}}=10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}}=0,1$ г/л, СФ-26, $\lambda=590$ нм

При титруванні дистильованої води, яка містить різну кількість флокулянту, перетини на кривій титрування відповідають співвідношенням 7:1; 10:1; 14:1; 21:1; 32:1 в залежності від кількості полімеру, тобто можна сказати, що іонний асоціат не стійкий. У разі титрування модельного розчину, що містить суміш солей Na_2SO_4 , KCl , KNO_3 , NaCl , KBr , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($C=0,5$ г/л) точка еквівалентності зміщується від співвідношення FO 4990 : БКП 1:2 до 1:5 (рис. 16), що унеможливорює застосування даної аналітичної системи для визначення полімеру методом фотометричного титрування. Фотометричне титрування FO4990 розчином БКП можливе лише у тих об'єктах, які не містять великі кількості неорганічних солей.

ВИСНОВКИ

1. Показано зміну спектральних характеристик бромкрезолового пурпурного в присутності політриметиламонійетилакрилату (FO4990), що підтверджує їх взаємодію і утворення іонних асоціатів (ІА).
2. Визначено оптимальні умови утворення ІА БКП з FO4990: рН 5,5, можливість застосування ацетатного буферного розчину для створення необхідного значення рН та достатній об'єм буферного розчину – 1 мл.
3. Методом молярних відношень та ізомолярних серій встановлені співвідношення БПК:FO 4990, які склали 1:2 та 1:1.
4. Лінійна залежність оптичної густини розчинів БКП від концентрації FO 4990 зберігається в інтервалі концентрацій 0,2 – 28,5 мг/л та може бути використана як градуювальний графік для визначення вмісту флокулянту у водних розчинах. Рівняння градуювального графіку має вигляд:
$$A = 0,189 + 0,010 \cdot C_{FO\ 4990}, R^2 = 0,9834.$$
5. Досліджено вплив неорганічних солей: Na_2SO_4 , KCl , KNO_3 , $NaCl$, KBr , $Na_2C_2O_4$ ($C=0,5$ г/л) на величину аналітичного сигналу системи БКП–FO4990. Встановлено, що присутність солей у концентраціях 0,5 г/л призводить до руйнування асоціату БПК:FO (оптична густина зменшується від 100 до 20 %).
6. Фотометричним титруванням модельних розчинів FO4990 у присутності та відсутності досліджуваних солей показано можливість застосування даної аналітичної системи для визначення кількісного вмісту полімеру методом фотометричного титрування у таких об'єктах, як очищена вода, які не містять великі кількості неорганічних солей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Чмиленко Ф. О. Водорозчинні полімери як аналітичні реагенти / Ф. О. Чмиленко, Л. П. Жук, Т. С. Чмиленко, О. В. Мікуленко, О. В. Терещенко // Вопр. хим. и хим. технологии. – 2005. – № 6. – С. 31– 42.
2. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 24.10.1996. – М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. – 111 с.
3. Собанов А. А. Полиэлектролиты / А. А. Собанов, Л. М. Бурнаева, Р. А. Черкасов. – К.: КГУ, 2007. – 35 с.
4. Савицкая М.Н. Полиакриламид / М. Н. Савицкая, Ю. Д. Холодова. – М.: Техника, 1976. – 188 с.
5. Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д. : Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
6. Контроль содержания полигексаметиленгуанидина в суррогате спирта / Т. С. Чмиленко, Л. А. Иваница, Ю. В. Бохан, Ю. Л. Павленко, Ф. А. Чмиленко // Криміналістичний вісник. - 2012. – № 2 (18). – С. 157-163.
7. Чмиленко Т. С. Статистические характеристики спектрофотометрической методики определения полигексаметиленгуанидина / Т. С. Чмиленко, Л. А. Иваница, Ф. А. Чмиленко // Вісник ДНУ. Сер. Хімія. – 2014. – Т. 22, Вип. 1. – С. 30 – 35.
8. Tōei K. Spectrophotometric determination of micro amounts of cationic polymeric flocculants by flow injection analysis / K.Tōei, T. Zaitzu // Analytica Chimica Acta.–1985. – Vol. 174. – P. 369 – 373.
9. Clarke M. An analytical method for the determination of cationic flocculants of the epichlorohydrin-dimethylamine condensate type / M. Clarke //British Polymer Journal. – 1990. – Vol. 22, № 1. – P. 47 – 51.

10. Yosry A. Determination of very low concentrations of polyacrylamide and polyethyleneoxide flocculants by nephelometry/ A. Yosry, Attia Jorge Rubio // Polymer International. – 1975. - №7. – P. 135-138.
11. Чмиленко Т. С. Образование ассоциата бромкрезоловый пурпурный – катионное ПАВ / Т. С. Чмиленко, О. В. Терещенко, Ф. О. Чмиленко // Вісн. Дніпроп. національн. ун-ту. Сер. Хімія. – 2006. – № 8. – С. 130 – 135.
12. Жук Ю.Н. Спектрофотометрическое определение метопролола тартрата в таблетках/ Ю. Н. Жук, С. А. Васюк // Вестник фармации. – 2014. – № 2 (64). – С. 65 – 70.
13. Лукичева Т. И. Определение сывороточного альбумина с помощью колориметрического микрометода с использованием бромкрезолового пурпурного / Т. И. Лукичева, С. А. Пивоварова // Лабораторное дело. – М.: Медицина, 1987.– № 2. – С. 3 – 6.
14. Жук Ю. М. Спектрофотометричне визначення соталола в таблетках / Ю. М. Жук, С. О. Васюк // Фарм. журнал. – 2016. – № 1. – С. 49 – 55.
15. Бахарева С. В. Определение содержания аминов в воде / С. В. Бахарева, Ж. Е. Сундетова // Проблемы, перспективы и направления инновационного развития науки: сб. статей Междунар. научно-практической конференции. – 2017. – С. 3 – 4.
16. Нгуен Кхань Зуй. Методы определения ароматических аминов в окружающей среде / Нгуен Кхань Зуй // Геология, география и глобальная энергия. – 2011. – № 2 (41). – С. 190 – 198.
17. Антонова Т. В. Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для фотометрического определения полимерных флокулянтов / Т. В. Антонова, В. И. Вершинин, Ю. М. Дедков // Вестник Омского университета. – 2004. – №1. – С. 40 – 42.
18. Антонова Т. В. Использование трифенилметановых красителей для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в водных растворах / Т. В. Антонова, В. И. Вершинин, Ю. М. Дедков // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 60, № 3. – С. 278 – 283.

19. Антонова Т. В. Влияние ионов металлов на определение полимерных флокулянтов с применением трифенилметановых красителей / Т. В. Антонова, В. И. Вершинин, Ю. М. Дедков // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 5. – С. 506 – 512.
20. Чернявская А. Ю. Исследование взаимодействия бромфенолового синего с катионными полиакриламидами и применение его в анализе / А. Ю. Чернявская, А. Б. Вишникин, Л. А. Иваница // Вісник Одеського нац. університету. Сер. Хімія. - 2018. – Т.23, Вип. 1 (65) . – С. 36 – 47.
21. Бромкрезоловый пурпуровый [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.okabiolab.ru/catalogue/extra/reaktivi_123/reaktivi_panreac_applichem/bromkrezoloviy_purpuroviy_dlya_analitiki_panreac_25_g_121546
22. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.