МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ВІСНИК

Дніпропетровського університету _{Серія ХІМІЯ}

Науковий журнал

Том 25, Випуск 2, 2017 Виходить 2 рази на рік Заснований у 1993 р. РЕДАКЦІЙНА РАДА:

чл.-кор. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф. М. В. Поляков (голова редакційної ради); старш. наук. співроб., проф. В. І. Карплюк (заст. голови); д-р фіз.-мат. наук, проф. О. О. Кочубей; акад. Академії наук ВО України, д-р хім. наук, проф. В. Ф. Варгалюк; чл.-кор. НАПН України, д-р філос. наук, проф. П. І. Гнатенко; д-р фіз.-мат. наук, проф. О. Г. Гоман; д-р філол. наук, проф. В. Д. Демченко; д-р техн. наук, проф. А. П. Дзюба; д-р пед. наук, проф. Л. І. Зеленська; чл.-кор. НАН України, д-р фіз.-мат. наук, проф. В. П. Моторний; чл.-кор. НАПН України, д-р психол. наук, проф. Е. Л. Носенко; д-р біол. наук, проф. О. Є. Пахомов; д-р іст. наук, проф. С. І. Світленко; акад. Академії наук ВО України, д-р іст. наук, проф. О. Є. В. Савчук; акад. Академії наук ВО України, д-р фіз.-мат. наук, проф. В. В. Скалозуб; д-р філол. наук, проф. Т. С. Пристайко; д-р техн. наук, проф. Ю. Д. Шептун; д-р філол. наук, проф. О. С. Токовенко; д-р екон. наук, проф. Н. І. Дучинська; д-р філол. наук, проф. І. С. Попова; ректор Європейської вищої школи права та управління, професор Є. Й. Вятр (Польща); д-р фіз.-мат. наук, проф. Ю. Мельников (США)

> Дніпро Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Засновник: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Випуск розглянуто і рекомендовано до друку за рішенням вченої ради Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, протокол №8 від 22.12.2016 р.

Уміщено результати досліджень у галузі прикладної і теоретичної хімії, пов'язаних із синтезом органічних сполук, створенням полімерних композицій, аналізом різних об'єктів, розробкою технологій одержання гальванічних покриттів, вивченням механізмів хімічних реакцій і координаційних сполук.

Для викладачів, наукових співробітників, аспірантів і студентів хімічних спеціальностей.

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ РЕДАКТОР	
ВІДПОВІДАЛЬНИЙ СЕКРЕТАР	

д-р хім. наук, проф. **С. І. Оковитий** канд. хім. наук, доц. **Л. О. Іваниця**

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ (УКРАЇНА):

д-р хім. наук, проф. В. Ф. Варгалюк; д-р хім. наук, проф. А. Б. Вишнікін; д-р хім. наук, проф. О. В. Харченко; д-р хім. наук, проф. О. Б. Веліченко; канд. хім. наук, доц. І. М. Тарабара; канд. хім. наук, доц. Я. С. Бондаренко; канд. хім. наук, О. С. Крамська

ЗАКОРДОННІ ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ:

проф. **Є. Лещинський** (Джексонський державний університет, США); проф. **Р. Патон** (Оксфордський університет, Великобританія); д-р **О. Жураковський** (Бристольський університет, Великобританія); проф. **Л. Горб** (Джексонський державний університет, США); проф. **Л. Йє** (університет м. Лунд, Швеція); проф. **Ж. А. Торрес** (Гранадський університет, Іспанія); д-р **О. Ісаєв** (університет Північної Кароліни, США); д-р **Ю. Паукку** (Міннесотський університет, США); д-р **О. Арбузников** (Берлінський технічний університет, Федеративна Республіка Німеччини); д-р **Б. Расулєв** (Державний університет Північної Дакоти, США)

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації

серія КВ № 20925-10725Р від 08.08.2014 р.

Видавець	Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
Адреса засновника	просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна
	тел.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Сайт журналу	http://chemistry.dnu.dp.ua

© Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ВЕСТНИК ДНЕПРОПЕТРОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ

Научный журнал

Том 25, Выпуск 2, 2017

Выходит 2 раза в год

Основан в 1993 г.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

чл.-кор. НАН Украины, д-р физ.-мат. наук, проф. **Н. В. Поляков** (председатель редакционного совета); старш. науч. сотр., проф. **В. И. Карплюк** (зам. председателя); д-р физ.-мат. наук, проф. **А. А. Кочубей**; акад. Академии наук ВО Украины, д-р хим. наук, проф. **В. Ф. Варгалюк**; чл.-кор. НАПН Украины, д-р филос. наук, проф. **П. И. Гнатенко**; д-р физ.-мат. наук, проф. **О. Г. Гоман**; д-р филол. наук, проф. **В. Д. Демченко**; д-р техн. наук, проф. **А. П. Дзюба**; д-р пед. наук, проф. **Л. И. Зеленская**; чл.-кор. НАН Украины, д-р физ.-мат. наук, проф. **В. П. Моторный**; чл.-кор. НАПН Украины, д-р психол. наук, проф. **Э. Л. Носенко**; д-р биол. наук, проф. **О. Е. Пахомов**; д-р ист. наук, проф. С. И. Свитленко; акад. Академии наук ВО Украины, д-р ист. наук, проф. **О. Е. Савчук**; акад. Академии наук ВО Украины, д-р ист. наук, проф. **С. В. Савчук**; акад. Академии наук ВО Украины, д-р ист. наук, проф. **О. С. Токовенко**; д-р экон. наук, проф. **Н. И. Дучинская**; д-р филол. наук, проф. **О. С. Токовенко**; д-р экон. наук, проф. **Н. И. Дучинская**; д-р филол. наук, проф. **И. С. Попова**; ректор Европейской высшей школы права и управления, проф. **Е. Й. Вятр** (Польша); д-р физ.-мат. наук, проф. **Ю. Мельников** (США)

Днипро Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара

Учредитель:

Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара

Выпуск рассмотрен и рекомендован к печати по решению ученого совета Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара, протокол №8 от 22.12.2016 г.

Опубликованы результаты исследований в области прикладной и теоретической химии, связанных с синтезом органических соединений, созданием полимерных композиций, анализом различных объектов, разработкой технологий получения гальванических покрытий, изучением механизмов химических реакций и координационных соединений.

Для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и студентов химических специальностей.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР	д-р хим. наук, про
ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ	канд. хим. наук, д

ц-р хим. наук, проф. **С. И. Оковитый** канд. хим. наук, доц. **Л. А. Иваница**

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ (УКРАИНА):

д-р хим. наук, проф. В. Ф. Варгалюк; д-р хим. наук, проф. А. Б. Вишникин; д-р хим. наук, проф. А. В. Харченко; д-р хим. наук, проф. А. Б. Величенко; канд. хим. наук, доц. И. Н. Тарабара, канд. хим. наук, доц. Я. С. Бондаренко; канд. хим. наук О. С. Крамская

ЗАРУБЕЖНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЕГИИ:

проф. Е. Лещинский (Джексонский государственный университет, США); проф. Р. Патон (Оксфордский университет, Великобритания); д-р А. Жураковский (Бристольський университет, Великобритания); проф. Л. Горб (Джексонский государственный университет, США); проф. Л. Йе (университет г. Лунд, Швеция); проф. Ж. А. Торрес (Гранадский университет, Испания); д-р А. Исаев (университет Северной Каролины, США); д-р Ю. Паукку (Миннесотский университет, США); д-р А. Арбузников (Берлинский технический университет, Федеративная Республика Германии); д-р Б. Расулев (Государственный университет Северной Дакоты, США)

Свидетельство о государственной регистрации печатного средства массовой информации серия КВ № 20925-10725Р от 08.08.2014 г.

Издатель	Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара
Адрес учредителя	просп. Гагарина, 72, Днипро, 49010, Украина
	тел.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com
Сайт журнала	http://chemistry.dnu.dp.ua

© Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, 2017

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE VÌSNIK DNÌPROPETROVS'KOGO UNÌVERSITETU. SERÌÂ HÌMÌÂ (BULLETIN OF DNIPROPETROVSK UNIVERSITY. SERIES CHEMISTRY) Scientific journal

Volume 25, Issue 2, 2017

Published semiannually

Published since 1993

SUPERVISORY BOARD:

acad. Higher Educ. Acad. Sci. of Ukraine, prof. M. V. Poliakov, DSc (Phys.-Math.), *head of the supervisory board*; senior staff scientist, prof. V. I. Karpluk (*deputy head*); prof. O. O. Kochubey, DSc (Phys.-Math.); Higher Educ. Acad. Sci. of Ukraine, prof. V. F. Vargalyuk, DSc (Chem.); corr. memb. of Nat. Acad. Ped. Sci. of Ukraine, prof. P. I. Gnatenko, DSc (Philos.); prof. O. G. Goman, DSc (Phys.-Math.); prof. V. D. Demchenko, DSc (Philol.); prof. A. P. Dzyuba, DSc (Techn.); prof. L. I. Zelenskaya, DSc (Ped.); corr. memb. of Nat. Acad. Sci. of Ukraine, prof. V. P. Motorniy, DSc (Phys.-Math.); corr. memb. of Nat. Acad. Sci. of Ukraine, prof. E. L. Nosenko, DSc (Philos.); prof. O. E. Pakhomov, DSc (Biol.); prof. S. I. Svitlenko, DSc (Hist.); Higher Educ. Acad. Sci. of Ukraine, prof. V. S. Savchuk, DSc (Hist.); acad. Higher School Acad. Sci. of Ukraine, prof. V. V. Skalozub, DSc (Phys.-Math.); prof. T. S. Pristayko, DSc (Philol.); prof. Y. D. Sheptun, DSc (Techn.); prof. O. S. Tokovenko, DSc (Philol.); prof. N. I. Duchinska, DSc (Econ.); prof. I. S. Popova, DSc (Philol.); prof. J. J. Wiatr, rector of European school of Law and Administration (Poland); prof. Yu. Melnikov, DSc (Phys.-Math.), USA

UDC 541

Founder: Oles Honchar Dnipro National University

Issue considered and recommended for publication by the decision of Academic Council of Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, protocol № 8 from 22.12.2016.

The journal publishes new research papers in the field of applied and theoretical chemistry dedicated to the synthesis of organic compounds, formation of polymeric compositions, analysis of different objects, development of technologies for producing plating, studying the mechanisms of chemical reactions, investigation of coordination compounds.

For professors, lecturers, researchers, post-graduate and graduate students of chemistry.

EDITOR-IN-CHIEF	Professor S. I. Okovytyy DSc (Chem.)
EXECUTIVE SECRETARY	L. O. Ivanitsa, PhD (Chem.)

EDITORIAL BOARD MEMBERS (UKRAINE):

Prof. V. F. Vargalyuk, DSc (Chem.); Prof. A. B. Vishnikin, DSc (Chem.); Prof. O. V. Harchenko, DSc (Chem.); Prof. O. B. Velichenko, DSc (Chem.); Doc. I. M. Tarabara, PhD (Chem.); Doc. Ya. S. Bondarenko, PhD (Chem.); O. S. Kramska, PhD (Chem.)

FOREIGN MEMBERS OF EDITORIAL BOARD:

Prof. J. Leszczynski (Jackson State University, USA); Prof. R. Paton (University of Oxford, UK); Dr. O. Zhurakovskyi (University of Bristol, UK); Prof. L. Gorb (Jackson State University, USA); Prof. L. Ye(Lund University, Sweden); Prof. J. A. Torres (University of Granada, Spain); Dr. O. Isaev (University of North Carolina at Chapel Hill, USA); Dr. Y. Paukku (University of Minnesota, USA); Dr. A. Arbuznikov (Technical University of Berlin, Federal Republic of Germany); Dr. B. Rasulev (North Dakota State University, USA)

> Certificate of Registration KB № 20925-10725P from 08.08.2014

Publisher Address of founder

Journal site

Oles Honchar Dnipro National University 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com http://chemistry.dnu.dp.ua

3MICT

Хімічна технологія

49 Полімер-електролітна мембрана для паливних елементів на основі зшитого полііміду і протонної іонної рідини

Махно С. М., Тарасюк О. П., Чернявська Т. В., Джужа О. В., Пархоменко В. І., Рогальський С. П.

58 Маловідходний процес отримання бутилфенолформальдегідної смоли для захисних покрить

Варлан К. Є., Северенчук І. М., Зубенко А. Е.

Органічна хімія

65 Моделювання поведінки бензоатів тетраалкіламонію в реакції розкриття оксиранового циклу 2-(хлорметил)оксирану карбоновими кислотами

Бахалова Є. А., Беспалько Ю. М., Швед О. М.

Аналітична хімія

73 Фармакопейні методи аналізу елементів у лікарських засобах: порівняльне дослідження

Деркач Т. М. , Баула О. П.

84 Спектрофотометричне визначення скандію в сплаві 01570

Чернявська А. Ю., Сидорова Л. П., Іваниця Л. О., Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф. О.

93 Одночасне кінетичне визначення аскорбінової кислоти та анальгіну у фармацевтичних препаратах методом стандартних добавок H-point

Аль-Швейят М. І. А., Мєх Ю. В., Денисенко Т. О., Вишнікін А. Б., Базель Я. Р.

103 Властивості молібдофосфорних гетерополікомплексів та їх застосування в електрокаталізі

Полтавець В. В., Аль-Швейят М. І. А., Денисенко Т. О., Вишнікін А. Б., Йонал А. М.

109 Особливості комплексоутворення 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірону з різними хімічними формами родію(III)

Худякова С. М., Вишнікін А. Б.

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая технология

49 Полимер-электролитная мембрана на основе сшитого полиимида и протонной ионной жидкости

Махно С. Н., Тарасюк О. П., Чернявская Т. В., Джужа О. В., Пархоменко В. И., Рогальский С. П.

58 Малоотходный процесс получения бутилфенолформальдегидной смолы для защитных покрытий

Варлан К. Е., Северенчук И. Н., Зубенк А. Э.

Органическая химия

65

Моделирование поведения бензоатов тетраалкиламмония в реакции раскрытия оксиранового цикла карбоновыми кислотами

Бахалова Е. А., Беспалько Ю. Н., Швед Е. Н.

Аналитическая химия

73 Фармакопейные методы анализа элементов в лекарственных средствах: сравнительное исследование

Деркач Т. М., Баула О. П.

84 Спектрофотометрическое определение скандия в сплаве 01570

Чернявская А. Ю., Сидорова Л. П., Иваница Л. А., Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф. А.

93 Одновременное кинетическое определение аскорбиновой кислоты и анальгина в фармацевтических препаратах методом многократных добавок H-point

Аль-Швейят М. И. А., Мех Ю. В., Денисенко Т. А., Вишникин А. Б., Базель Я. Р.

103 Свойства молибдофосфорных гетерополикомплексов и их применение в электрокатализе

Полтавец В. В., Аль-Швейят М. И. А., Денисенко Т. А., Вишникин А. Б., Ёнал А. М.

109 Особенности комплексообразования 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирона с различными химическими формами родия(III)

Худякова С. Н., Вишникин А. Б.

TABLE OF CONTENTS

Chemical Technology

49 Polymer-electrolyte membrane for fuel cells based on cross-linked polyimide and protic ionic liquid

Makhno S. M., Tarasyuk O. P., Cherniavska T. V., Dzhuzha O. V., Parkhomenko V. I., Rogalsky S. P.

58 Low waste process for obtaining butylfenolformaldehyde resin for protective coatings

Varlan K. Ye., Severenchuk I. N., Zubenko A. E.

Organic Chemistry

65 The modeling of tetraalkylammonium benzoate behavior in 2-(chloromethyl)oxirane ringopening by organic acids

Bakhalova E. A., Bespalko Yu. M., Shved E. M.

Analytical Chemistry

- **73 Pharmacopoeia methods for elemental analysis of medicines: A comparative study** *Derkach T. M., Baula O. P.*
- 84 Spectrophotometric determination of scandium in alloy 01570

Chernyavskaya A. Yu., Sidorova L. P., Ivanitsa L. A., Chmilenko T. S., Chmilenko F. A.

93 Simultaneous kinetic determination of ascorbic acid and analgine in pharmaceutical preparations by H-point standard addition method

Al-Shwaiyat M. E. A., Miekh Yu. V., Denisenko T. A., Vishnikin A. B., Bazel Ya. R.

103 The principal properties of molibdenum-phosphate heteropolianions and their application as catalysts

Poltavets V. V., Al-Shwaiyat M. E. A., Denisenko T. A., Vishnikin A. B., Önal A. M.

109 The features of the complexation of 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone with the various chemical forms of Rhodium(III)

Khudyakova S. N., Vishnikin A. B.



UDC 544. 6.018.462.42

Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984 journal homepage: <u>http://chemistry.dnu.dp.ua</u>



POLYMER-ELECTROLYTE MEMBRANE FOR FUEL CELLS BASED ON CROSS-LINKED POLYIMIDE AND PROTIC IONIC LIQUID

Stanislav M. Makhno,¹ Oksana P. Tarasyuk,² Tetiana V. Cherniavska,¹ Oleg V. Dzhuzha,² Valeriy I. Parkhomenko,² Sergiy P. Rogalsky^{2*} ¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of NASU, General Naumov str., 17, Kyiv 03164, Ukraine ²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU, Kharkivske schose, 50, Kyiv 02160, Ukraine Received 28 April 2017; revised 26 august 2017; accepted 04 December 2017

Abstract

The aim of this research was to develop polymer-electrolyte membrane on the base of commercial polyimide Matrimid which has high proton conductivity at elevated temperatures above 100 °C. Hydrophobic ionic liquid 1butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BIM-TFSI) has been synthesized and used as proton conducting electrolyte. The electrical conductivity of the ionic liquid determined by electrochemical impedance method was found to have a value of 10⁻³ S/cm in the temperature range from 100 to 180 °C. The composite film based on Matrimid polyimide containing 70 wt % of protic ionic liquid has been prepared by casting from methylene chloride solution. Polyetheramine Jeffamine® D-2000 was used as a cross-linking agent for polyimide. According to mechanical and thermal analysis data, Matrimid/BIM-TFSI composite has tensile strength of 18 MPa and thermal degradation point of 306 °C. Electrophysical properties of polyimide film impregnated with ionic liquid was studied by two-probe technique at the frequencies of 0.1, 1.0 and 10 kHz by using immitance meter in the temperature range from 25 to 180 °C. The electrical conductivity was found to be 2.7·10⁻⁴ S/cm at room temperature and reached the value of 1.5·10⁻³ S/cm at 180 °C. Thus, in this work proton conducting membrane based on commercial polyimide has been obtained for the first time by simple method without additional sulfonation stage. Matrimid/BIM-TFSI composite membrane is promising for applications in fuel cells operating at elevated temperature without external humidification.

Keywords: polymer-electrolyte membrane; polyimide; ionic liquid; fuel cells; proton conductivity

ПОЛІМЕР-ЕЛЕКТРОЛІТНА МЕМБРАНА ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ЗШИТОГО ПОЛІІМІДУ І ПРОТОННОЇ ІОННОЇ РІДИНИ

Станіслав М. Махно,¹ Оксана П. Тарасюк,² Тетяна В. Чернявська,¹ Олег В. Джужа,² Валерій І. Пархоменко,² Сергій П. Рогальський² ¹Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАНУ, вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна ²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ, Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна

Анотація

Метою роботи було отримання полімер-електролітної мембрани на основі промислового полііміду Matrimid з високим рівнем протонної провідності при температурі вище 100 °С. Синтезовано гідрофобну іонну рідину біс(трифторметилсульфоніл)імід 1-бутилімідазолію (БІМ-ТФСІ), яку використано в якості протонпровідного електроліту. Питома електропровідність іонної рідини, визначена методом електрохімічного імпедансу, має значення порядку 10⁻³ См/см в інтервалі температур 100–180 °С. Отримано композитну плівку на основі полііміду Matrimid із вмістом протонної іонної рідини 70 % поливом з розчину в метиленхлориді. Поліетерамін Jeffamine® D-2000 використано в якості зшиваючого агенту для полііміду. Згідно з результатами механічних і термічних досліджень, міцність на розрив композиту Matrimid/БІМ-ЕФСІ становить 18 мПа, а температура початку деструкції – 306 °С. Електрофізичні властивості поліімідної плівки, насиченої протонною іонною рідиною, досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача іммітансу на частотах 0.1, 1.0 і 10 кГц в температурному інтервалі 25–180 °С. Встановлено, що питома електропровідність матеріалу становить 2.7·10⁻⁴ См/см при кімнатній температурі, досягаючи величини

*Corresponding author: Tel.: <u>+38 044 5594622</u>; fax: <u>+38 044 5599800</u>; e-mail address: <u>sergey.rogalsky@gmail.com</u> © 2017 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081708 1.5·10⁻³ См/см при 180 °С. Таким чином, в даній роботі вперше отримано протонобмінну мембрану на основі комерційного полііміду технологічно простим методом, без додаткової стадії сульфування полімеру. Композитна мембрана Matrimid/БІМ-ТФСІ перспективна для використання у паливних елементах, які експлуатуються при підвищених температурах за відсутності зволоження.

Ключові слова: полімер - електролітна мембрана; поліімід; іонна рідина; паливні елементи; протона провідність

ПОЛИМЕР-ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИИМИДА И ПРОТОННОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Станислав Н. Махно, 1 Оксана П. Тарасюк, 2 Татьяна В. Чернявская, 1

Олег В. Джужа,² Валерий И. Пархоменко,² Сергей П. Рогальский²

¹Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАНУ, ул. Генерала Наумова, 17, Киев 03164, Украина

2Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ, Харьковское шоссе, 50, Киев 02160, Украина

Аннотация

Целью работы было получение полимер-электролитной мембраны на основе промышленного полиимида Matrimid с высоким уровнем протонной проводимости при температурах выше 100 °С. Синтезирована гидрофобная протонная ионная жидкость бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутилимидазолия (БИМ-ТФСИ), которая была использована в качестве протонпроводящего электролита. Удельная электропроводность ионной жидкости, измеренная методом электрохимического импеданса, имеет значение порядка 10-3 См/см в интервале температур 100-180 °С. Получена композитная пленка на основе полиимида Matrimid, содержащая 70 % ионной жидкости, поливом из раствора в метиленхлориде. Полиэфир Jeffamine® D-2000 использован в качестве сшивающего агента для полиимида. Согласно результатам механических и термических исследований, прочность на разрыв композита Matrimid/БИМ-ТФСИ составляет 18 мПа, а температура начала деструкции - 306 °С. Электрофизические свойства полиимидной пленки, насыщенной протонной ионной жидкостью, исследовали двухконтактным методом с помощью измерителя иммитанса на частотах 0.1, 1.0 и 10 кГц в температурном интервале 25-180 °С. Установлено, что удельная электропроводность материала составляет 2.7.10-4 См/см при комнатной температуре, возрастая до величины 1.5·10-3 См/см при 180 °С. Таким образом, в данной работе впервые получена протонобменная мембрана на основе коммерческого полиимида технологически простым методом, без дополнительной стадии сульфирования полимера. Композитная мембрана Matrimid/БІМ-ТФСІ перспективна для использования в топливных элементах, которые эксплуатируются при температурах выше 100 °С при отсутствии увлажнения.

Ключевые слова: полимер-электролитная мембрана; полиимид; ионная жидкость; топливные элементы; протонная проводимость

Вступ

За останні 20 років спостерігається стійке дослідників підвишення інтересу до технології паливних елементів. Це пов'язано з глобальними економічними проблемами, а також вичерпуванням вуглеводневих ресурсів - основного джерела енергії на сьогоднішній день. Безумовними перевагами паливних елементів є доступність сировини для генерування електричної енергії (водень, метанол), а також відсутність забруднення довкілля при їх функціонуванні. Водневі паливні елементи можуть використовуватись як у великій енергетиці, так і замість стандартних джерел енергії в автомобілях і побутовій техніці [1-4]. Важливою складовою паливних елементів є полімер-електролітна мембрана, яка запобігає безпосередній взаємодії між паливом і киснем, а також забезпечує перенесення в катодну область протонів, які утворились у результаті іонізації атомів водню в каталітичному шарі аноду. Питома іонна провідність мембрани в межах 10-3-10-1 См/см вважається достатньою для застосування в паливному елементі. Протонобмінна мембрана повинна також мати високу механічну міцність, достатню для напресування на неї електродів і витримувати підвищені тиски реагентів [2; 4].

До недавнього часу найпоширенішими промисловими протонобмінними мембранами були перфторовані полімерні сульфокислоти Nafion [5]. Суттєвими недоліками таких матеріалів є висока вартість i неможливість ïx використання при температурі више 80 °С. оскільки вони забезпечують необхідний рівень протонної провідності лише в гідратованому стані [6]. Однак відомо, що економічність паливних елементів значно зростає при їх експлуатації в інтервалі температур 130-200 °С, що зумовлено значним прискоренням електродних реакцій, а також зменшенням ризику отруєння платинових каталізаторів домішками монооксиду вуглецю, присутньому у водневому паливі [1; 3].

В останні роки проводяться інтенсивні дослідження для розробки альтернативних полімер-електролітних мембран на основі економічно доступних полімерних матриць і нелетких безводних електролітів з іонною провідністю [2; 4; 7–12]. Серед останніх зростаючої популярності набувають протонні іонні рідини – рідкі або легкоплавкі солі, утворені бренстедівськими основами i кислотами [13-17]. Протонні іонні рідини містять мобільний протон у складі катіона, переміщуватись вздовж який здатний водневих зв'язків. **утворено**ї системи кислотними та основними центрами [15]. Ці унікальних сполуки мають комплекс властивостей, зокрема леткість, низьку негорючість, високу протонну провідність і термічну стійкість, широкий діапазон електрохімічної стабільності. До перспективних протонпровідних електролітів відносять іонні рідини, які включають катіони диметилетиламонію, триетиламонію, імідазолію та аніони трифторметилсульфонат і біс(трифторметилсульфоніл)імід [13; 15].

В літературі описано нові перспективні полімер-електролітні мембрани для паливних елементів на основі сульфованих ароматичних поліімідів і протонних іонних рідин [18–20]. Введення сульфонатних груп до складу поліімідів надає їм розчинності в апротонних полярних розчинниках, а також значно підвищує сумісність з іонними рідинами. Це дає можливість отримувати композитні мембрани поливом з розчину з високим вмістом протонних іонних рідин (60-80 %). Питома електропровідність таких систем досягає 10-2 См/см в області температур 120-160 °С [18; 20]. До недоліків поліімідних сульфованих мембран слід віднести високу вартість їх виготовлення, зумовлену використанням дорогих мономерів і токсичних розчинників.

У працях [21; 22] отримано композитні мембрани на основі макропористих поліімідів, насичених протонними іонними рідинами трифторметилсульфонатом триетиламонію і дібутилфосфатом 1-бутилімідазолію. Питома електропровідність композитів, які містили 65-70 % іонних рідин, знаходилась в межах 0.01-0.1 См/см в області температур 115-130 °С. Однак пориста структура мембран зумовлювала значне погіршення їх фізикомеханічних характеристик [21]. Крім того, висока розчинність у воді використаних іонних рідин може спричинювати їх низьку стійкість до вимивання водою, яка утворюється при роботі паливного елементу.

На відміну від традиційних ароматичних поліімідів, які розчиняються лише в

концентрованій сульфатній кислоті, комерційно доступний поліімід Matrimid має високу розчинність в органічних розчинниках і є зручним для отримання полімерних плівок [23]. Метою даної роботи було отримання нової протонобмінної мембрани на основі полііміду Matrimid і водостійкої протонної іонної рідини, яка має достатній рівень протонної провідності при температурах вищих за 100 °C.

Експериментальна частина

Для синтезу іонних рідин використовували такі реактиви: імідазол, 1-бромбутан, ацетонітрил, диметилформамід, метиленхлорид, хлоридна кислота (37%), натрію сульфат ("Синбіас", Україна), натрію гідрид (60%-ва суспензія в парафіні, Fluka), літію біс(трифторметилсульфоніл)імід (Acros).

В якості полімерної матриці для протонобмінної мембрани використовували поліімід Matrimid®5218 (Huntsman, Швейцарія). Поліетерамін Jeffamine® D-2000 (Huntsman) використовували як зшиваючий агент для полііміду.

Протонні іонні рідини, які включають аніон біс(трифторметилсульфоніл)імід і катіони імідазолію (ІМ-ТФСІ) і 1-бутилімідазолію (БІМ-ТФСІ) синтезували за схемою 1:



Scheme 1. Synthesis of protic ionic liquid BIM-TFSI Схема 1. Синтез протонної іонної рідини БІМ-ТФСІ

15 г натрію гідриду (60 %-ва суспензія в парафіні) суспендували в 50 мл гексану, відфільтровували i додавали при перемішуванні до 200 мл сухого ацетонітрилу. До суміші вводили порціями 24 г (0.35 моль) імідазолу і продовжували реакцію впродовж 6 год. До суспензії натрієвої солі імідазолу довавали 55 г (0.41 моль) 1-бромбутану, перемішували 4 год при кімнатній температурі і кип'ятили впродовж наступних 4 год. Осад натрію броміду відфільтровували, ацетонітрил відганяли за нормального тиску. Отриманий 1-бутилімідазол переганяли у вакуумі водоструменевого насосу при 115– 120 °C.

5 г (0.04 моль) 1-бутилімідазолу розчиняли в 40 мл 1 М хлоридної кислоти і додавали при перемішуванні розчин літію біс(трифторметилсульфоніл)іміду (11.6 г, 0.04 моль) в 50 мл води. Утворений водонерозчинний шар екстрагували метиленхлоридом (2х30 мл) і сушили розчин натрій сульфатом. Після відгонки метиленхлориду отримували прозору рухливу рідину БІМ-ТФСІ.

¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, ДМСО-D₆): б, м.ч. (J, Гц): 0.92 (3H, т, CH₃, ²J = 7.3), 1.27 (м, 2H, CH₂), 1.75 (м, 2H, CH₂), 4.14 (т, 2H, NCH₂, ²J = 7.2), 7.53 (д, 1H, C₄-H), 7.66 (д, 1H, C₅-H), 8.84 (с, 1H, C₂-H), 12.5–12.9 (ш с, 1H, NH).

¹⁹F ЯМР-спектр (188 МГц, ДМСО-D₆): δ, м.ч. (Ј, Гц): 79.97 (6F, с, CF₃).

Синтез іонної рідини ІМ-ТФСІ

2 г (0.03 моль) імідазолу розчиняли в 15 мл 2 М хлоридної кислоти і додавали при перемішуванні розчин літію біс(трифторметилсульфоніл)іміду (8.7 г, 0.03 моль) у 40 мл води. Утворений водонерозчинний шар відділяли у розділювальній воронці і сушили у вакуумі 10 мбар при 100 °С протягом 12 год. Отримували ІМ-ТФСІ у вигляді аморфної сполуки білого кольору з температурою топлення 73 °С.

¹Н ЯМР-спектр (400 МГц, ДМСО-D₆): δ, м.ч. (Ј, Гц): 7.54 (с, 2H, C₄-H, C₅-H), 8.77 (с, 1H, C₂-H), 9.38 (ш с, 2H, NH).

Отримання композитних плівок полііміду Matrimid з іонними рідинами

Для отримання композитної плівки Matrimid/IM-TФСІ готували 5 %-й розчин полііміду в диметилформаміді, додавали іонну рідину IM-TФСІ у кількості 40–100 % відносно маси полімеру і перемішували 2 год. Розчин виливали на скляну поверхню і витримували при температурі 70 °С впродовж 24 год. Залишки розчинника видаляли з плівки у вакуумі 1 мбар при 80 °С.

Для отримання композитної плівки Matrimid/БІМ-ТФСІ готували 10 %-й розчин полііміду в метиленхлориді, додавали іонну рідину БІМ-ТФСІ у кількості 65-150 % відносно маси полімеру і перемішували 1 год. Розчин виливали на скляну поверхню і отримували полімерну плівку після видалення розчинника кімнатної за температури.

Для отримання зшитої плівки Matrimid/БІМ-ТФСІ використовували методику, описану в працях [24; 25]. 0.5 г полііміду розчиняли в 10 мл метиленхлориду, додавали 0.2 г поліетераміну Jeffamine D-2000 і перемішували впродовж 4 год. До розчину полімеру додавали БІМ-ТФСІ (1.2)г), перемішували 1 год і виливали на скляну поверхню. Після видалення розчинника при кімнатній температурі отримували плівку зшитого полііміду, яка містила 70% мас. рідини. протонної іонної Залишки метиленхлориду iз полімерних плівок видаляли у вакуумі 10 мбар при 80 °С впродовж 12 год.

ІЧ-спектри поліімідних плівок отримували на спектрометрі Vertex-70 Bruker (Німеччина), обладнаного DTGS детектором. Полімерні зразки вводили в контакт із алмазним кристалом ATR (порушеного повного відбиття) і отримували спектр в області 400-4000 см-1. Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1500D (Paulik-Erdey, Угорщина) у діапазоні температур 20-1000 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв у повітрі. Механічні дослідження проводили з використанням розривної машини P-50 (Мілаформ, Росія) при швидкості деформації 10 мм/хв. Електропровідність поліімідних композитів вимірювали двоконтактним методом на частотах 0.1, 1.0 і 10 кГц за допомогою вимірювача імітансу Е7-14 в температурному інтервалі 25 - 180°C. Визначення комплексної електропровідності σ^* = σ' + $i\sigma''$ проводили за допомогою імпедансного спектрометра Solortron SI 1260 в діапазоні частот від 10-1 до 106 Гц.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано частотну залежність дійсної та уявної складової комплексної питомої електропровідності іонної рідини БІМ-ТФСІ. Залежність провідності від частоти змінного струму вказує на іонний механізм перенесення заряду. На низьких частотах (10-1 Гц) електропровідність системи знижується за рахунок накопичення зарядів на електродах, внаслідок чого відбувається блокування провідності подвійним електричним шаром. При збільшенні частоти іонна провідність зростає, а максимум на кривій 2 характеризує зменшення подвійного електричного шару в приелектродній області. При подальшому зростанні частоти (>10⁴ Гц) спостерігається розсіювання зарядів при проходженні через середовище.

Серед досліджених імідазолієвих протонних іонних рідин найвищу

електропровідність має біс(трифторметилсульфоніл)імід імідазолію (ІМ-ТФСІ), яка становить 2.7·10⁻² См/см при 130 °С [13]. Перенесення протонів у середовищі ІМ-ТФСІ відбувається як за транспортним механізмом, так і за механізмом Гротгуса завдяки амфотерній природі молекул імідазолу [14]. Однак спроба отримання полімерелектролітної мембрани на основі полііміду Matrimid та іонної рідини ІМ-ТФСІ поливом з розчину в диметилформаміді була невдалою через відсутність плівкоутворення при вмісті іонної рідини вище 25 %.



Fig. 1. Frequency dependences of real $\sigma'(1)$ and imaginary $\sigma''(2)$ components of the electrical conductivity of BIM-TFSI protic ionic liquid at 20 °C Рис. 1. Частотні залежності дійсної $\sigma'(1)$ та уявної $\sigma''(2)$ складових комплексної питомої електропровідності іонної рідини БІМ-ТФСІ за температури 20 °C

Присутність алкільного замісника в катіоні імідазолію іонної рідини БІМ-ТФСІ суттєво знижує ïï здатність д0 протонного перенесення, що можна пояснити відсутністю одного рухливого атома водню, а також стеричними перешкодами. Питома електропровідність БІМ-ТФСІ за кімнатної температури становить 3.10-4 См/см. досягаючи мінімально необхідного рівня 10-3 См/см в інтервалі температур 90-180 °С (рис. 2). Незначний гістерезис прямого і зворотного кривих залежності ходу провідності від температури може означати присутність залишків води в іонній рідині. Лінійна залежність у напівлогарифмічному масштабі від температури вказує на можливість визначення енергії активації іонного перенесення за кутом нахилу кривої від оберненої температури згідно з рівнянням Ареніуса. Розрахована величина енергії активації електропровідності становить 0.14 eB.

Іонна рідина БІМ-ТФСІ має значно кращу сумісність із поліімідом Matrimid у порівнянні

зі сполукою ІМ-ТФСІ, утворюючи гомогенні композитні плівки при вмісті до 40 %. Однак основним недоліком таких композитів є низька розривна міцність, на що вказують результати механічних тестувань (табл. 1). Ефективним методом покращення фізикохарактеристик механічних поліімідних мембран є зшивання макромолекул полімеру хімічними агентами [26]. Згідно літературними даними [24; 25], поліімід Matrimid легко взаємодіє з аліфатичними і ароматичними діамінами за кімнатної температури в метиленхлориді або хлороформі з перетворенням імідного циклу в амідні групи і, відповідно, утворенням зшитої структури (схема 2). Таким чином. застосування поліетераміну **Ieffamine**® D-2000 в якості зшиваючого агенту дозволило отримати композитні плівки Matrimid/БІМ-ТФСІ з високим вмістом іонної рідини (70 %), які мають задовільні механічні характеристики (табл. 1). Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 3, крива 2) свідчить про зменшення інтенсивності характеристичних піків поглинання імідного циклу при 1714 см-1 (симетричні валентні коливання зв'язку С=О) і 1362 см⁻¹ (валентні коливання зв'язку С–N), що підтверджує взаємодію імідних груп полімеру з поліетераміном.

Згідно з результатами ТГА (рис. 4, табл. 2), температура початку деструкції іонної рідини БІМ-ТФСІ (втрата маси 5 %) становить 358 °С, що вказує на її придатність для застосування у високотемпературних паливних елементах. Термічна стійкість композиту Matrimid/Jeffamine/БІМ-ТФСІ помітно нижча у порівнянні з чистим поліімідом та іонною рідиною, проте залишається на достатньому рівні, перевищуючи 300 °С (табл. 2).



Fig. 2. Temperature dependences of ionic conductivity of BIM-TFSI at frequency of 1 kHz



Mechanical properties of Matrimid/BIM-TFSI composite films

Mexaнічні властивості композитних плівок Matrimid/БІМ-ТФСІ



Scheme 2. Cross-linking of polyimide Matrimid with polyetheramine Jeffamine Схема 2. Зшивання полііміду Matrimid взаємодією з поліетераміном Jeffamine

NH





(10 mol. %) (2)



Fig. 4. TGA curves of polyimide Matrimid (1), BIM-TFSI (2) and Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (3)



Таблиця 2

Table 2

Результати ТГА для поліімідних зразків

TGA data for polyimide samples

Sample T∆m=5%, °C T∆m=10%, °C T∆m=20%, °C °C T∆m=50%, Matrimid 430 510 565 634 **BIM-TFSI** 358 391 424 459 Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI 306 370 457 329

Table 1

Таблиця 1

електрофізичних досліджень Результати плівок Matrimid/**BIM**-T**P**CI композитних наведено на рис. 5, 6 і в табл. 3. Поліімідна плівка з низьким вмістом іонної рідини (40 %) має максимальну питому електропровідність порядку 10⁻⁵ См/см при 180 °С (рис. 5, табл. 3), недостатньо функціонування шо для паливного елемента. Композитна мембрана на основі зшитого полііміду, яка містить 70 %

БІМ-ТФСІ, досягає необхідного рівня електропровідності 10-3 См/см при температурах вище 100 °С (рис. 6, табл. 3). Таким чином, вміст протонної іонної рідини 70 % у полімерній матриці забезпечує суцільного утворення протонпровідного середовища, яке має питому електропровідність близьку до чистої іонної рідини.





Fig. 5. Temperature dependences of ionic conductivity of Matrimid/BIM-TFSI (40 %) composite at frequency of 1 kHz

Рис. 5. Температурні залежності іонної провідності композиту Matrimid/БІМ-ТФСІ (40 %) на частоті 1 кГц

Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (70%) composite at frequency of 1 kHz

Рис. 6. Температурні залежності іонної провідності композиту Matrimid/Jeffamine/БІМ-ТФСІ (70%) на частоті 1 кГц

 $1 \cdot 10^{-3}$

Electrical conductivity of Matrimid/BIM-TFSI composite membranes

Питома електропровідність композитних мембран Matrimid/БІМ-ТФСІ

 $1.7 \cdot 10^{-4}$

σ, S/cm 80 °C 180 °C 25 °C 120 °C $3 \cdot 10^{-4}$ $9.4 \cdot 10^{-4}$ $1.1 \cdot 10^{-3}$ $1.5 \cdot 10^{-3}$ Matrimid/BIM-TFSI (40 %) $5 \cdot 10^{-9}$ $2.6 \cdot 10^{-7}$ $9.1 \cdot 10^{-6}$ $2.5 \cdot 10^{-5}$

 $6.6 \cdot 10^{-4}$

-2,8

Висновки

Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (70 %)

Sample

BIM-TFSI

B даній роботі отримано нову протонобмінну мембрану основі на комерційного полііміду Matrimid технологічно простим методом без додаткової стадії сульфування полімеру. гідрофобну протонну іонну Синтезовано біс(трифторметилсульфоніл)імід рідину 1-бутилімідазолію (БІМ-ТФСІ), яку використано в якості протонпровідного електроліту. Температура початку деструкції БІМ-ТФСІ становить 358 °С, а питома електропровідність досягає значення порядку 10-3 См/см при температурах вище 100 °С. композитну плівку Отримано на основі зшитого полііміду Matrimid з високим вмістом протонної іонної рідини (70 %) поливом з розчину метиленхлориді. В якості в зшиваючого агенту для полііміду

використано поліетерамін Jeffamine® D-2000. Згідно з результатами механічних і термічних досліджень. композит Matrimid/Jeffamine/ БІМ-ТФСІ має міцність на розрив 18 мПа і є термічно стійким 306 °C. Питома ДО електропровідність поліімідної плівки, насиченої протонною іонною рідиною, $2.7 \cdot 10^{-4}$ становить См/см при кімнатній температурі і має порядок 10-3 См/см в 120–180 °C. інтервалі температур Таким чином, отримані результати вказують на композиту перспективність Matrimid/БІМτφςι застосування для в якості протонобмінної мембрани y паливних експлуатуються при елементах, які температурах вище 100 °С за відсутності зволоження.

Table 3

Таблиця З

1.1 . 10-3

Бібліографічні посилання

- Behling, N. K. Fuel cells: current technology challenges and future research needs / N. K. Behling. – Oxford: Newnes, 2012. – 704 p.
- [2] Zhang, H. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells / H. Zhang, P. K. Shen // Chem. Rev. - 2012. - Vol. 112, N 5. - P. 2780-2832.
- [3] Breeze, P. Fuel cells / P. Breeze. London: Academic Press, 2017. 100 p.
- [4] Kraytsberg, A. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells / A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli // Energy fuels. – 2014. – Vol. 28, N 12. – P. 7303– 7330.
- [5] Kumar, R. Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells / R. Kumar, C. Xu, K. Scott // Rcs. Adv. - 2012. - Vol. 2. -P. 8777-8782.
- [6] Sahu, A. K. Sulfonated graphene-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under reduced relative humidity / A. K. Sahu, K. Ketpang, S. Shanmugam, O. Kwon, S. Lee, H. Kim // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Vol. 120, N 29. – P. 15855– 15866.
- [7] Alcaide, F. Proton-conducting membranes from phosphotungstic acid-doped sulfonated polyimide for direct methanol fuel cell applications / F. Alcaide, G. Àlvarez, L. Ganborena, J. J. Iruin, O. Miguel, J. Alberto Blazquez // Polym. Bull. – 2009. – Vol. 62, N 6. – P. 813–827.
- [8] Pu H. Studies on anhydrous proton conducting membranes based on imidazole derivatives and sulfonated polyimide / H. Pu, H. Qin, L. Tang, X. Teng, Z. Chang // Elechtrochim. Acta. – 2009. – Vol. 54, N 9. – P. 2603–2609.
- [9] Zuo, Z. Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells / Z. Zuo, Y. Fu, A. Manthiram // Polymers. - 2012. - Vol. 4. - P. 1627-1644.
- [10] Giang, G. Application of phosphoric acid and phyticacid doped bacterial cellulose as novel protonconducting membranes to PEMFC / G. Giang, J. Qiao, F. Hong // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, N 11. – P. 9182–9192.
- [11] Chandan, A. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) A review / A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. J. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski // J. Power Sourc. 2013. Vol. 231, №1. P. 264-278.
- [12] Hwang, K. Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system / K. Hwang, J.-H. Kim, S.-Y. Kim, H. Byun // Energies. – 2014. – Vol. 7. – P. 1721–1732.
- [13] Susan, Md. A. B. H. Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors / Md. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe // Chem. Commun. – 2003, N 8. – P. 938–939.
- [14] Noda, A. Brønsted acid-base ionic liquids as protonconducting nonaqueous electrolytes / A. Noda, Md. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima // J. Phys. Chem. – B 2003. – Vol. 107, N 17. – P. 4024–4033.
- [15] Nakamoto, H. Brönsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes / H. Nakamoto, M. Watanabe // Chem. Commun. – 2007, N 24. – P. 2539–2541.
- [16] Greaves, T. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications / T. Greaves, C. Drummond // Chem. Rev. - 2008. - Vol. 108, N 1. - P. 206-237.

- [17] Lee, S.-Y. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids / S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 132, N 28. – P. 9764– 9773.
- [18] Lee, S.-Y. Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells / S.-Y. Lee, T. Yasuda, M. Watanabe // J. Power Sourc. – 2010. – Vol. 195, N 18. – P. 5909– 5914.
- [19] Deligöz, H. Development of a new highly conductive and thermomechanically stable complex membrane based on sulfonated polyimide/ionic liquid for high temperature anhydrous fuel cells / H. Deligöz, M. Yilmazoğlu // J. Power Sourc. - 2011. - Vol. 196, N 7. - P. 3496-3502.
- [20] Chen, B.-K. 4,4'-oxydianiline (ODA) containing sulfonated polyimide/protic ionic liquid composite membranes for anhydrous proton conduction / B.-K. Chen, T.-Y. Wu, C.-W. Kuo, Y-C. Peng, I.-C. Shin, L. Hao, I.-W. Sun. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, N 26. – P. 11321–11330.
- [21] Langevin, D. High-Temperature Ionic-Conducting Material: Advanced Structure and Improved Performance / D. Langevin, Q. T. Nguyen, S. Marais, S. Karademir, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, M. Martinez, R. Mercier, P. Judeinstein, C. Chappey // J. Phys. Chem. C. - 2013. - Vol. 117. - N 30. - P.15552-15561.
- [22] Dahi, A. Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures / A. Dahi, K. Fatyeyeva, D. Langevin, C. Chappey, S. Rogalsky, O. Tarasyuk, S. Marais // Elechtrochim. Acta. – 2014. – Vol. 130. – P. 830–840.
- [23] Matrimid® 5218 technical datasheet. Way of Access: http://adhesives.specialchem.com/product/phuntsman-matrimid-5218
- [24] Nistor, C. Composite membranes with cross-linked Matrimid selective layer for gas preparation / C. Nistor, S. Shishatskiy, M. Popa, S. P. Nunes // EEMG. – 2008. – Vol. 7, N 6. – P. 653–659.
- [25] Zhao, H.-Y. Effects of cross-linkers with different molecular weights in cross-linked Matrimid 5218 and test temperature on gas transport properties / H.-Y. Zhao, Y.-M. Cao, X.-L. Ding, M.-Q. Zhou, Q. Yuan // J. Membrane Sci. – 2008. – Vol. 323, N 1. – P. 176–184.
- [26] Kausar, A. Progression from polyimide to polyimide composite in proton-exchange membrane fuel cells: a review / A. Kausar // Polym. Plast. Technol. Eng. – 2017 (Accepted manuscript published online).

References

- [1] Behling, N. K. (2012). Fuel cells: current technology challenges and future research needs. Oxford, UK: Newnes.
- Zhang, H., Shen, P. K. (2012). Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chem. Rev.*, 112(5), 2780–2832. <u>https://doi.org/10.1021/cr200035s</u>
- [3] Breeze, P. (2017). *Fuel cells*. London, UK: Academic Press.
- Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y. (2014). Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. *Energy fuels.*, 28(12), 7303–7330. https://doi.org/10.1021/ef501977k
- [5] Kumar, R., Xu, C., Scott, K. (2012). Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *RCS. Adv., 2*, 8777–8782. https://doi.org/10.1039/C2RA20225E

- [6] Sahu, A. K., Ketpang, K., Shanmugam, S., Kwon, O., Lee, S., Kim, H. (2016). Sulfonated graphene-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under reduced relative humidity. *J. Phys. Chem. C.*, 120(29), 15855–15866. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11674
- [7] Alcaide, F., Àlvarez, G., Ganborena, L., Iruin, J. J., Miguel, O., Alberto Blazquez, J. (2009). Proton-conducting membranes from phosphotungstic acid-doped sulfonated polyimide for direct methanol fuel cell applications *Polym. Bull.*, 62(6), 813–827. https://doi.org/10.1007/s00289-009-0061-z
- [8] Pu, H., Qin, H., Tang, L., Teng, X., Chang, Z. (2009). Studies on anhydrous proton conducting membranes based on imidazole derivatives and sulfonated polyimide. *Elechtrochim. Acta*, 54(9), 2603–2609. http://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.057
- [9] Zuo, Z., Fu, Y., Manthiram, A. (2012). Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells. *Polymers*, *4*, 1627–1644. <u>https://doi.org/10.3390/polym4041627</u>
- [10] Giang, G., Qiao, J., Hong, F. (2012). Application of phosphoric acid and phytic-acid doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy*, *37*(11), 9182–9192. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.195
- [11] Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B. J., Ingram, A., Bujalski, W. (2013). High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) A review. *J. Power Sourc.*, 231(1), 264–278. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126
- [12] Hwang, K., Kim, J.-H., Kim, S.-Y., Byun, H. (2014). Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system. *Energies*, 7, 1721–1732. <u>https://doi.org/10.3390/en7031721</u>
- [13] Susan, Md. A. B. H., Noda, A., Mitsushima, S., Watanabe, M. (2003). Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chem. Commun.*, 8, 938–939. https://doi.org/10.1039/B300959A
- [14] Noda, A., Susan, Md. A. B. H., Kudo, K., Mitsushima, S. (2003). Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, *107*(17), 4024–4033. https://doi.org/10.1021/ip022347p
- [15] Nakamoto, H., Watanabe, M. (2007). Brönsted acidbase ionic liquids for fuel cell electrolytes. *Chem. Commun.*, 24, 2539-2541. https://doi.org/10.1039/B618953A
- Greaves, T., Drummond, C. (2008). Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.*, 108(1), 206– 237. <u>https://doi.org/10.1021/cr068040u</u>

- [17] Lee, S.-Y., Ogawa, A., Kanno, M., Nakamoto, H., Yasuda, T., Watanabe, M. (2010). Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. *J. Am. Chem.* Soc., 132(28), 9764–9773. https://doi.org/10.1021/ja102367x
- [18] Lee, S.-Y., Yasuda, T., Watanabe, M. (2010). Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells. *J. Power Sourc.*, 195(18), 5909–5914. http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.045
- [19] Deligöz, H., Yilmazoğlu, M. (2011). Development of a new highly conductive and thermomechanically stable complex membrane based on sulfonated polyimide/ionic liquid for high temperature anhydrous fuel cells. J. Power Sourc., 196(7), 3496–3502. http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.033
- [20] Chen, B.-K., Wu, T.-Y., Kuo, C.-W., Peng, Y-C., Shin, I.-C., Hao, L., Sun, I.-W. (2013). 4,4'-oxydianiline (ODA) containing sulfonated polyimide/protic ionic liquid composite membranes for anhydrous proton conduction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(26), 11321– 11330. <u>http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.053</u>
- [21] Langevin, D., Nguyen, Q. T., Marais, S., Karademir, S., Sanchez, J.-Y., Iojoiu, C., Martinez, M., Mercier, R., Judeinstein, P., Chappey, C. (2013). High-temperature ionic-conducting material: advanced structure and improved performance. J. Phys. Chem. C., 117(30), 15552–15561. https://doi.org/10.1021/jp312575m
- [22] Dahi, A., Fatyeyeva, K., Langevin, D., Chappey, C., Rogalsky, S., Tarasyuk, O., Marais, S. (2014). Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures. *Elechtrochim. Acta.*, 130, 830–840. http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.071
- [23] Matrimid® 5218 technical datasheet. http://adhesives.specialchem.com/product/phuntsman-matrimid-5218
- [24] Nistor, C., Shishatskiy, S., Popa, M., Nunes, S. P. (2008). Composite membranes with cross-linked Matrimid selective layer for gas preparation. *EEMG*, 7(6), 653-659. <u>http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ</u>
- [25] Zhao, H.-Y., Cao, Y.-M., Ding, X.-L., Zhou, M.-Q., Yuan, Q. (2008). Effects of cross-linkers with different molecular weights in cross-linked Matrimid 5218 and test temperature on gas transport properties. *J. Membrane Sci.*, 323(1), 176–184. http://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.026
- [26] Kausar, A. (2017). Progression from polyimide to polyimide composite in proton-exchange membrane fuel cells: a review. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, (Accepted manuscript published online). http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2016.1275688



Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія

Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984 journal homepage: <u>http://chemistry.dnu.dp.ua</u>



UDC 678.6:678.7

LOW WASTE PROCESS FOR OBTAINING BUTYLFENOLFORMALDEHYDE RESIN FOR PROTECTIVE COATINGS

Konstantin Ye. Varlan*, Inna N. Severenchuk, Anna E. Zubenko Oles Honchar Dnipro National University Gagarin Ave., 72, Dnipro 49010, Ukraine Received 22 September 2017; revised 02 October 2017; accepted 30 October 2017

Abstract

In order to develop a low-waste technology for the preparation of an oil-soluble phenol-formaldehyde resin for protective paint coatings, the process of condensation of *para-tert*-butylphenol with paraformaldehyde in alkaline and acidic media was studied using ammonia, tertiary amine and oxalic acid catalysts. As the reaction medium, the resin water of the previous syntheses was used, taking into account the residual amount of the starting reagents in it. Based on ¹H NMR and IR spectral data, conclusions were drawn regarding the differences in the chain structure of synthesized oligomers: the final constituent units of oligomeric molecules of samples obtained in acid medium are predominantly 1, 2, 4-substituted phenolic structures, and a significant proportion of linking bridges between phenolic cycles in the chain are methylene ether fragments; the final components in the molecules of oligomers obtained in an alkaline medium are hydroxymethylene groups, and the phenolic units are mainly connected by methylene bridges.

Keywords: para-tert-Butylphenol; paraform; condensation; low-waste technology; structure

МАЛОВІДХОДНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ БУТИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ДЛЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТЬ

Костянтин Є. Варлан, Інна М. Северенчук, Анна .Е. Зубенко

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро 49010, Україна

Анотація

З метою розробки маловідходної технології отримання олієрозчинної фенолформальдегідної смоли для захисних лакофарбових покрить досліджений процес конденсації *пара-трет*-бутилфенолу з параформом у лужному і кислому середовищах з використанням каталізаторів – аміаку, третинних амінів та щавлевої кислоти. У якості реакційного середовища використовували смольну воду попередніх синтезів з урахуванням в ній залишкової кількості вихідних реагентів. На підставі даних ЯМР ¹Н та ІЧ-спектральних досліджень зроблені висновки щодо відмінностей ланцюгової будови синтезованих олігомерів: кінцеві складові ланки олігомерних молекул зразків, отриманих у кислому середовищі, є переважно 1, 2, 4-заміщенними фенольними структурами, а значну долю зв'язувальних містків між фенольними циклами у ланцюзі складають метиленетерні фрагменти; кінцевими складовими ланками в молекулах олігомерів, отриманих у лужному середовищі, є гідроксиметиленові групи, а фенольні ланки зв'язані переважно метиленовими містками.

Ключові слова: пара-трет бутилфенол; параформ; конденсація; маловідходна технологія; будова

^{*}Correspoding author: e-mail address: konstvarlan@meta.ua © 2017 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081709

МАЛООТХОДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ БУТИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Константин Е. Варлан, Инна Н. Северенчук, Анна Э. Зубенко

Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днипро 49010, Украина

Аннотация

С целью разработки малоотходной технологии получения маслорастворимой фенолформальдегидной смолы для защитных лакокрасочных покрытий исследован процесс конденсации пара-трет-бутилфенола с параформом в щелочной и кислой средах с использованием катализаторов аммиака, третичных аминов и щавелевой кислоты. В качестве реакционной среды использовали смольную воду предыдущих синтезов с учётом в ней остаточного количества исходных реагентов. На основании данных ЯМР 1Н и ИК-спектральных исследований сделаны выводы относительно различий цепного строения синтезированных олигомеров: конечные составные звенья олигомерных молекул образцов, полученных в кислой среде, являются преимущественно 1, 2, 4-замещенными фенольными структурами, а значительную долю связующих мостиков между фенольными циклами в цепи составляют метиленэфирные фрагменты; конечными составными звеньями в молекулах олигомеров, полученных в щелочной среде, является гидроксиметиленовые группы, а фенольные звенья связаны преимущественно метиленовыми мостиками.

Ключевые слова: пара-трет-бутилфенол; параформ; конденсация; малоотходная технология; строение

Вступ

(PR) Фенольні смоли мають широке розповсюдження та застосування [1-3]. Різноманіття експлуатаційних характеристик матеріалів і виробів, що отримуються з використанням цих смол, обумовлено широким асортиментом PR, а також їх хімічних модифікацій. придатністю д0 Композиційні матеріали (КМ) на основі хімічно модифікованих PR відрізняються термостабільністю високою [4; 5]. Використання фенольного зв'язувального, модифікованого органосилікатами, надає склопластикам властивості абляційних матеріалів [6]. КМ на основі PR мають специфічну стійкість агресивних до середовищ [7] та абразивного зносу [8]. Останнім часом спостерігається підвищена увага до фенолформальдегідних смол (PFR) як основи адгезивів, зокрема у комбінації з лігніном [9-12]

Важливою використання PR галуззю лакофарбова промисловість. залишається Лакофарбові матеріали (ЛФМ), що у якості плівкоутворювальних компонентів містять різноманітні PFR, мають гарні реологічні властивості, а утворювані ними захисні покриття поєднують підвищені фізикомеханічні характеристики і термостабільність [13; 14]. Окремі ЛФМ на основі модифікованих PFR запропоновані як захисні покриття консервної тари [15]. Особливе місце серед PRвмісних ЛФМ посідають системи, до складу яких у якості PFR-компонентів входять олієрозчинні алкілфенольні смоли, зокрема пара-трет-бутилфенолформальдегідна

смола (BPFR). Покриття на основі BPFR, суміщеної з оліями або алкідами, мають гарні та високі експлуатаційні декоративні характеристики, а саме світлостійкість, твердість, водо- і хімічну стійкість. ЛФМ на основі BPFR, хімічно модифікованої оліями, **УТВОРЮЮТЬ ПОКРИТТЯ. ШО ПОЄДНУЮТЬ ВИСОКУ** еластичність, бензо-, масло- і кислотостійкість, також високі електроізоляційні а характеристики, підвищену адгезію [16; 17]. Серед **BPFR-вмісних** ЛΦМ E системи багатоцільового призначення, що однаково ефективно використовують ДЛЯ антикорозійного і хімічного захисту об'єктів техніки і будівництва, внутрішніх поверхонь консервної тари та ємностей для питної води та напоїв. Зокрема, це так звані засоби софеїзації, які завдяки високим змочувальній здатності і проникності утворюють надійні захисні покриття на металевих поверхнях із залишками іржі та окалини [18; 19].

З огляду на постійно зростаючі вимоги до експлуатаційних характеристик захисних покрить, є підстави щодо прогнозування зростаючого попиту на сировину для ЛФМ, у тому числі на олієрозчинні фенольні смоли. Задовільнення попиту на ці смоли стримують супутні екологічні проблеми [20]. Розповсюджені промислові технології виробництва PR мають суттєві недоліки, а саме велику кількість шкідливих відходів. Перш за все, це смольні води, що утворюються у великих обсягах і містять феноли і альдегіди у кількостях, що багатократно перевищують гранично допустимі. Це обумовлює значні матеріальні витрати на природоохоронні заходи. Останнім часом ведеться пошук шляхів

часткової заміни шкідливих фенолів і формальдегіду на сировину рослинного походження [12; 20], але це не дає підстав очікувати суттєвого зниження обсягів промислових відходів. Означену проблему можна вирішити через розробку впровадження маловідходних технологій синтезу фенольних смол, що потребує проведення експериментальних досліджень.

Постановка задачі

Метою дослідження стало визначення можливості суттєвого скорочення шкідливих відходів у виробництві BPFR через реалізацію маловідходного екологічно прийнятного технологічного який циклу, полягає багаторазовому використанні смольної води у якості реакційного середовища. Реалізація такого циклу можлива, якщо V конденсаційному процесі використовували параформ (PF), який попередньо розчиняти у водному реакційному середовищі. У цьому випадку потрібну кількість PF, а також решти вихідних речовин, що необхідно додати, слід визначати з урахуванням результатів аналізу смольної води попереднього циклу. Оскільки фенол-формальдегідна конденсація можлива лужному кислому середовищах, V i досліджували вплив на властивості і будову BPFR як лужних, так і кислих каталізаторів. У якості каталізаторів використовували аміак, третинні аміни та оксалатну кислоту. Вибір природи каталізаторів обумовлений міркуваннями, технологічними а саме можливістю вилучення їх із кінцевого продукту під час термообробки.

Методи дослідження

Синтез BPFR здійснювали за наступною методикою. У скляний лабораторний реактор, оснащений мішалкою гідрозасувом, 3 зворотним холодильником і термометром, додавали, відповідно до наведених у табл. 1 значень, воду (або смольну воду попереднього синтезу), параформ і каталізатор. Масу перемішували 20-30 хв при 60-65 °С до розчинення параформу. Потім у реактор додавали n- трет-бутилфенол (BP), реакційну масу нагрівали до 90-95 °С і перемішували протягом 4 годин. Масу охолоджували. Після охолодження і остаточного розшарування смольну воду відділяли, а смолу піддавали сушці у масляній бані за 120-125 °С під вакуумом водоструменевого насосу.

Аналіз на залишковий вміст вихідних сполук смольній воді, визначення y температури краплепадіння $(T_{\rm d})$ СМОЛ здійснювали за відомими методиками [21-23], Спектри ЯМР $^{1}\mathrm{H}$ вимірювали на

спектри ямр на вимпрювали на спектрометрі BrukerVRX-500 з робочою частотою 400 МГц у розчині ДМСО d₆. Віднесення значень хімічних зсувів протонів виконували з урахуванням [24; 25].

ІЧ-спектри знімали на ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 з Фур'є-перетворенням (BRUKER, Німеччина). Віднесення смуг поглинання здійснювали з урахуванням рекомендацій [4; 5; 23; 26].

Результати та їх обговорення

У ході експерименту варіювали співвідношення ВР і РF, а також природу амінного похідного (табл. 1). *Table 1*

Conditions and results of syntheses of BPFR

Таблиця 1

		Amine *,	moL		Oxalic acid,		Resin	
N⁰	BP : PF, moL	NH ₃	TEA	TMA	moL.	Water, mL	yield **, %	T₀, °C
1	0.1:0.30	0.048	-	-	-	30	92.3	>160
2	0.1:0.23	0.048	-	-	0.055	45	90.9	57
3	0.1:0.17	0.048	-	-	0.045	48	95.0	69
4	0.1:0.10	0.048	-	-	0.045	45	92,4	66
5	0.1:0.17	0.038	-	-	0.011	45	86.0	137
6	0.1:0.17	0.038	-	-	0.022	45	93.2	91
7	0.1:0.17	-	-	-	0.044	45	67.7	25
8	0.1:0.17	-	0.029	-	0.044	45	89.8	76
9	0.1:0.17	-	0.029	-	-	45	94.7	154
10	0.1:0.17	_	_	0.01	_	45	94.8	151

Умови проведення і результати синтезів BPFR

* TEA – triethylamine; TMA – trimethylamine

** It is calculated on the component of a repeating link with a weight of 163

З наведених у табл. 1 даних випливає, що надлишок PF відносно BP суттєво не впливає на вихід і властивості BPFR. На властивості смол насамперед впливає природа каталізатора. Зразки №№ 1, 5, 9, 10, отримані у лужному середовищі (BPFR-B), не залежно від природи аміну, відрізнялися значно більшими значеннями *T*_d, ніж ті, що синтезовані в умовах кислотного каталізу (BPFR-A). До того ж BPFR-В виявилися більш крихкими за BPFR-A, при розтиранні легко перетворювалися у дрібнодисперсну пиловидну масу, яка з часом набувала жовтого кольору. Продукти конденсації у присутності оксалатної кислоти за зовнішнім виглядом схожі на відомі промислові марки BPFR, наприклад SMD 31144 виробництва SI Group Inc. Проведення синтезу у кислому середовищі без попередньої деполімеризації РF лугом призводило до суттєвого зниження виходу та T_d продукту. Показано, що багаторазове використання у якості реакційного середовища смольної води попередніх синтезів не впливає на властивості та вихід BPFR-B і BPFR-A. Було проведено за умов, що відповідають зразкам №№ 1, 3, 6 і 10 (табл. 1), по 4 цикли з використанням смольної води попередніх синтезів та урахуванням залишкового вмісту у ній вихідних сполук. Відмінності у значеннях *T*_d були у межах похибки експерименту.

Для з'ясування особливостей і відмінностей будови олігомерів, отриманих за різних умов, проведені спектральні дослідження. Сигнали в ПМР-спектрах зразків BPFR-B і BPFR-A мають практично однакові значення хімічних зсувів. Але співвідношення інтенсивностей сигналів у спектрах зразків, що синтезовані у лужному та кислому середовищах, відрізняються (табл. 2). *Table 2*

The value of chemical shifts δ, ppm, and intensities of proton signals q*, nн, in the PMR-spectra of BPFR *Таблиця 2*

Hydrogen atom	Sample N 1 (Table	1)	Sample No 6 (Table	e 1)	
	δ, ppm	q	δ, ppm	q	
H-Ar (meta)	7.26–7.16 m	0.77	7.31–7.09 m.	1.10	
	6.99 d.	1.10	7.02–6.91 m	1.01	
H-Ar (orto)	6.66 d.	0.14	6.67 dd.	0.93	
O-CH ₂ -Ar	3.80 s.	1.09	3.77 d.	0.94	
Ar-CH ₂ -Ar	3.33 s.	1.93	3.41 s.	0.89	
			3.32 s.	0.91	
-C(CH ₃) ₃	1.34-1.01 m.	9	1.33–1.06 m.	9.0	

a · ·							DDDD
21101101111a VIMIIIIIIIV	OCUDID & MII	TO HITOHOL	JDUIOCTOU CUF		norollin .	$\alpha \uparrow v \Pi M D$	CHOICENOV RULU
эпачення хімічних	SUVDID U. M.A	. 14 161560		$\mathbf{n}a$ /IID II	DUTURID		-נווכה בטמא טר ר ה
	,				P	1 3	

* The values of the protons intensity are normalized to their mean quantity, which is attributed to 1 phenolic component of the oligomer link.

Це дає підстави зробити припущення стосовно особливостей будови олігомерів залежно від природи каталізатора. З даних табл. 2 видно, що, за близьких значень інтенсивностей решти сигналів, інтенсивності сигналів 6.67-6.66 м.ч. у спектрах BPFR-В і BPFR-А суттєво відрізняються. Це вказує на відмінності у ланцюговій будові олігомерів, синтезованих лужному кислому V та середовищах. Багатократне перевищення інтенсивності сигналу 6.67 м.ч. в спектрі BPFR-А порівняно з BPFR-В вказує на те, що кінцеві ланки олігомерних молекул у першому випадку є переважно 1, 2, 4 – заміщеними ароматичними структурами, а кінцевими ланками BPFR-В є гідроксиметиленові групи. Близькість значень інтенсивностей сигналів 3.80–3.77 у обох зразків пов'язана з перекриванням сигналів від хімічно нееквівалентних протонів, що входять у гідроксиметиленові метиленетерні та структурні фрагменти [22]. З урахуванням розподілення інтенсивностей сигналів протонів ароматичних структур, можна зробити висновок, що в молекулярних ланцюгах BPFR-В фенольні ланки зв'язані переважно метиленовими містками, а в ланцюгах BPFR-А значна доля складових ланок між ароматичними циклами належить диметиленетерним місткам.

Висунуті на основі даних спектрів ЯМР ¹Н припущення щодо будови синтезованих BPFR збігаються з даними ІЧ-спектроскопії (рисунок).

В ІЧ-спектрах ВРFR-А, на відміну від ВРFR-В, спостерігається смуга δ_{000} (Ar–H) = 829.1 см⁻¹, що відповідає 1, 2, 4-заміщеним ароматичним структурам [25], і перекриває смугу 818.1 см⁻¹, а оптичні густини інших смуг, характерних для коливань зв'язків атомів Гідрогену з ароматичним ядром – 874.4 і 729.1 см⁻¹ суттєво зменшуються. Також у спектрі ВРFR-А, на відміну від ВРFR-В присутні:

- смуга v_{as} (С–О–С) =1245,6 см⁻¹, що частково перекриває смуги з максимумами в інтервалі 1293–1205 см⁻¹, які можуть відповідати коливанням δ (ArOH);

- смуга *v* (Аг_{С-С}) = 1514.6 см⁻¹.



Fig. IR-spectra BPFR-B (a) and BPFR-A (b)

Рисунок. IЧ-спектри BPFR-B (a) і BPFR-A (b)

Висновки

На підставі виконаних експериментів та отриманих даних можна зробити висновок про можливість реалізації маловідходного процесу отримання пара-трет-бутилфенолфорвідтворюваними мальдегідної смоли 3 властивостями і будовою, що полягає в багаторазовому використанні смольної води і параформу як формальдегідгенеруючої сполуки. Властивості і будова олігомерів, кислому лужному синтезованих y та середовищах, суттєво відрізняються:

- у кислому середовищі утворюються продукти з помірними значеннями $T_{\rm d}$, що складаються з ланцюгових молекул, які практично не мають кінцевих

Бібліографічні посилання

- Pilato L. Phenolic resins: 100 Years and still going strong / L. Pilato // Reactive & Functional Polymers. – 2013. – Vol. 73, N 2. – P. 270–277.
- [2] Manikandan, G. N. Effect of curing time on phenolic resins using latent acid catalyst / G. N. Manikandan, K. Bogeshwaran // Int. J. Chem. Nech. Res. – 2016. – Vol. 9, N 01. – P. 30–37.
- [3] Chen L.X. Study on film formability of thermosetting phenolic resin film / L. X. Chen, H. X. Zhang, H. X. Zhao // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 641-642. – P. 513–520.
- [4] Developing a Renewable Hybrid Resin System. Part I: Characterization of Co-Polymers of Isocyanate with Different Molecular Weights of Phenolic Resins / X. Liu, Y. Wu, Sh. Rubin [et al.] // BioResources. - 2016. -Vol. 11, N 2. - P. 5299-5311.
- [5] Preparation and thermal stability of heat-resistant phenolic resin system constructed by multiple heatresistant compositions containing boron and silicon / F. Wang, Zh. Huang, G. Zhang, Y. Li // High Performance Polymers. - 2017. – Vol. 29, N 4. – P. 493–498.

гідроксиметиленових ланок, а значна доля зв'язувальних містків між фенольними циклами є диметиленетерними структурами; - у лужному середовищі утворюються продукти з олігомерними молекулами, що у якості кінцевих ланок мають переважно гідроксиметиленові групи, а фенольні цикли в молекулярних ланцюгах зв'язані переважно метиленовими містками.

Подяки

Автори висловлюють подяку зав. кафедри ХТВМС ДВНЗ «УДХТУ» проф. Червакову О.В. та с.н.с. кафедри органічної хімії ДНУ ім. О. Гончара Пальчикову В.О. за допомогу в проведенні спектральних досліджень.

- [6] Modification of a Phenolic Resin with Epoxy- and Methacrylate-Functionalized Silica Sols to Improve the Ablation Resistance of Their Glass Fiber-Reinforced Composites / Y. Hu, W. Geng, H. You, D. A. Loy // Polymers. – 2014. – Vol. 6, N 1, – P. 105–113.
- [7] Synthesis of Two Novolac Type Epoxy Resin Curing Agents and their Application / Y. Li, Zh. N. Zhou, X.-Y. Xu, L. Xie //Adv. Mater. Res. – 2013. – Vol. 634–638. – P. 3008–3016.
- [8] Пат. 8399597 В2 США, МПК6 С08G 8/00, C08G 14/06. Phenolic resin formulation and coatings for abrasive production / Pullichola A. H. (IN), Seshu A. K. (US), Verma J. (IN), Moll O. P. Y (FR), Esplard Ph. (FR); патентовласник Salnt-Gobain Abrasives, Inc (US); Salnt-Gobain Abrasifs (FR). - № US2009/0149629 A1; заявл. 11.06.2009; опубл. 19.03.2013.
- [9] Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins / S. Yang, Y. Zhang, T.-Q. Yuan, R.-C. Sun. // J. Appl. Polym. Sci. – 2015. – Vol. 132. – P. 42493–42500.
- [10] Qiao W. Preparation and characterization of a Phenolformaldehyde resin Adhesive obtained From Bioethanol Production residue / W. Qiao, Sh. Li, F. Xu //

Polymers & Polymer Composites. – 2016. – Vol. 24. – N 2. – P. 99–106.

- [11] Fast Curing Bio-Based Phenolic Resins via Lignin Demethylated under Mild Reaction Condition / J. Li, J. Zhang, Sh. Zhang [et al.] // Polymers. – 2017. – Vol. 9, N 9. – P. 428–445.
- [12] Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive formulations with lignin / S. Kalami, M. Arefmanesh, E. Master, M. Nejad // J. Appl. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 134, N 30. – P. 45124–45132.
- [13] Heat-Resistant Coatings on the Basis of Phenol-Formaldehyde Compositions / V. Krasinskyi, E. Spišák, I. Gajdoš, T. Garbacz // Materials Science Forum. – 2015. – Vol. 818. – P. 105–108.
- [14] Прохоров П.В. Модифицированные эпоксиднофенольные композиции / П. В. Прохоров, С. Ю. Тузова // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26, N 4(133). – С. 73–77.
- [15] Пат. 2502757 РФ, МПК8 С08L 63/02, С08L 61/06, С08К 5/54. Эпоксидно-фенольная композиция / Тузова С. Ю. Антипов Е. М.; заявник та патентовласник Російський хіміко-технологічний університет ім. Д. І. Менделєєва (Російська Федерація). - № 2011145282/05; заявл. 09.11.11; опубл. 27.12.13. – Бюл. № 36. – 11 с.
- [16] Fisher J. D. Alkyl phenol resins in adhesive and rubber applications / J. D. Fisher. // Phenolic Resins: A Century of Progress; Lois Pilato (Ed.) – London New York: Springer, 2010. – P. 439-451.
- [17] Сорокин М. Ф. Химия и технология плёнкообразующих веществ: Учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и дополн. / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия, 1989. – 480 с.
- [18] Société Françaisede Produits Métallurgiques (Sofrap). Soféisation. Procédé Anti-Corrosion. – 2017. Режим доступу <u>http://www.sofrap.biz/page-home-en.html</u>
- [19] Пат. 50150 А Україна, МПК6 С09D5/08, С09D 5/10, С09D 161/00. Композиція для захисного покриття R 101 / Северенчук М. В., Тренін М. Ф., Кожина Ю. В. (Україна); заявник та патентовласник СП ЗАТ «Софрахім» (Україна). - № 2001107201; заявл. 23.10.2001; опубл. 15.10.2002. – Бюл. № 10 (2002). – 3 с.
- [20] Zhang Y. Production and Applications of Formaldehyde-Free Phenolic Resins Using 5-Hydroxymethylfurfural Derived from Glucose In-Situ: Thesis format: Integrated article Ph.D / Yongsheng Zhang. – University of Western Ontario, 2014. – 244 p. Retreved from Electronic Thesis and Dissertation Repository. – N 2617. Режим доступу: https://ir.lib.uwo.ca/etd/2617
- [21] Liu Q. W. The synthesize and property evaluation of high temperature resistant phenolic resin-type profile control agent / Q. W. Liu, H. W. Mu, J. G. Wang, Z. Z. Fan // Open Journal of Composite Materials. – 2014. – Vol. 4. – P. 173-176.
- [22] Акаева Т. К. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум / Т. К. Акаева, В. А. Козлов – ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.: Иваново, 2008. – 100 с.
- [23] Калинина Л. С. Анализ конденсационных полимеров [Текст] / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе. – М.: Химия, 1984. – 296 с.
- [24] Новиков Н. А. Анализ спектров ЯМР ¹³С и ¹Н фенолформальдегидных резольных олигомеров / Н. А. Новиков, А. П. Мозолева, А. В. Уваров и др. // Высокомлекулярные соединения. (А). – 1986. – Т. 28, N 5. – С. 1064–1072.

- [25] Варфоломеев А. А. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции / А. А. Варфоломеев, А. Д. Синегибская, А. Ф. Гоготов и др. // Химия растительного сырья. – 2009, N 3. – С. 11–16.
- [26] Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.
 М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. 54 с.

References

- Pilato, L. (2013). Phenolic resins: 100 Years and still going strong. *Reactive & Functional Polymers*, 73(2), 270–277.
 <u>http://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.00</u>
 8
- Manikandan, G. N., Bogeshwaran, K. (2016). Effect of curing time on phenolic resins using latent acid catalyst. *Int. J. Chem. Nech. Res.1* (9), 30–37. http://www.sphinxsai.com/2016/ch_vol9_no1/1/(30-37)V9N1CT.pdf
- [3] Chen, L. X., Zhang, H. X., Zhao, H. X. (2013). Study on film formability of thermosetting phenolic resin film. *Advanced Materials Research*, 641-642, 513-520. <u>http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.641-642.513</u>
- [4] Liu, X., Wu, Y., Rubin, Sh., Luo, Y., Wang, X. (A)., Chu, I. W., Wan, H. (2016) Developing a Renewable Hybrid Resin System. Part I: Characterization of Co-Polymers of Isocyanate with Different Molecular Weights of Phenolic Resins. *BioResources*, 11(2), 5299–5311. http://doi.org/10.15376/biores.11.2.5299-5311
- [5] Wang, F., Huang, Zh., Zhang, G., Li, Y. (2017). Preparation and thermal stability of heat-resistant phenolic resin system constructed by multiple heat-resistant compositions containing boron and silicon. *High Performance Polymers*, 29(4), 493–498. http://doi.org/10.1177/0954008316644971
- [6] Hu, Y., Geng, W., You, H., Loy, D. A. (2014). Modification of a Phenolic Resin with Epoxy- and Methacrylate-Functionalized Silica Sols to Improve the Ablation Resistance of Their Glass Fiber-Reinforced Composites. *Polymers*, 6(1), 105-113; http://doi.org/10.3390/polym6010105
- [7] Li, Y., Zhou, Zh. N., Xu, X.-Y., Xie, L. (2013). Synthesis of Two Novolac Type Epoxy Resin Curing Agents and their Application. *Adv. Mater. Res.*, 634-638, 3008-3016. <u>http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.3008</u>
- Pullichola, A. H., Seshu, A. K., Verma, J., Moll, O. P. Y, Esplard Ph. (2013). US patent No 8399597 B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [9] Yang, S., Zhang, Y., Yuan, T.-Q. Sun, R.-C. (2015), Ligninphenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132, 42493–42500. <u>http://doi.org/10.1002/app.42493</u>
- [10] Qiao, W., Li, Sh., Xu, F. (2016). Preparation and characterization of a Phenol-formaldehyde resin Adhesive obtained From Bio-ethanol Production residue. *Polymers & Polymer Composites*, 24(2), 99–106. <u>http://www.polymerjournals.com/journals.asp?Page= 111&JournalDownload=ON&JournalType=ppc&Journal Issue=ppc24-2&JournalID=102652&JIP=</u>
- [11] Li, J., Zhang, J., Zhang, Sh., Gao, Q., Li, J., Zhang, W. (2017). Fast Curing Bio-Based Phenolic Resins via Lignin Demethylated under Mild Reaction Condition. *Polymers*, 9(9), 428–445. <u>http://doi.org/10.3390/polym9090428</u>
- [12] Kalami, S., Arefmanesh, M., Master, E., Nejad, M. (2017). Replacing 100% of phenol in phenolic adhesive

formulations with lignin. *J. Appl. Polym. Sci. 134*(30), 45124–45132. <u>http://doi.org/10.1002/app.45124</u>

- [13] Krasinskyi, V., Spišák, E., Gajdoš, I., Garbacz, T. (2015). Heat-Resistant Coatings on the Basis of Phenol-Formaldehyde Compositions. *Materials Science Forum*, *818*. 105–108. <u>http://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.818.1</u> 05
- [14] Prokhorov, P. V., Tuzova, S. Yu. (2012). [Modified epoxy phenol compositions]. Uspjekhi v khimii i khimicheskoj tekhnologhii, 26(4), 73–77 (in Russian)
- [15] Tuzova, S. J., Antipov, E. M. (2013). Russian Patent № 2502757. Moscow, Russian Federation, D. I. Mendeleyev Russian University of Chemical Technologe. (in Russian)
- Fisher, J. D. (2010). Alkyl phenol resins in adhesive and rubber applications. In Lois Pilato (Ed.), Phenolic Resins: A Century of Progress, 439–451. London New York: Springer, <u>http://doi.org/10.1007/978-3-642-04714-5</u>
- [17] Sorokin, M. F., Kochnova, Z. A., & Shode L. G. (1989). [Chemistry and technology of film-forming substances: Textbook for high schools]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian).
- [18] Société Françaisede. Produits Métallurgiques (2017).

 Soféisation.
 Procédé

 http://www.sofrap.biz/page-home-en.html
- [19] Severenchuk, N. V., Trenin, M.F., Kozhina, J. V. (2002). Ukrainian patent No 50150. Pavlograd, Ukraine, Joint venture in the form of a closed society "Sofrahim" (in Ukranian)
- [20] Zhang, Y. (2014). Production and applications of formaldehyde - free phenolic resins using

5-hydroxymethylfurfural derived from glucose in-situ (Thesis format: Integrated article Ph.D). Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2617. https://ir.lib.uwo.ca/etd/2617

- [21] Liu, Q. W., Mu, H. W., Wang, J. G., Fan, Z. Z. (2014). The synthesize and property evaluation of high temperature resistant phenolic resin-type profile control agent. *Open Journal of Composite Materials*, (4), 173–176. http://doi.org/10.4236/ojcm.2014.43019
- [22] Akaeva, T.K., Kozlov V.A. (2008). [Chemistry and technology of film-forming substances: laboratory practice] Ivanovo, Russian Federation: Ivanovskiy gosudarstvennyy khimiko-tekhnologicheskiy institut. (in Russian).
- [23] Kalinina, L. S., Motorina, M. A., Nikitina, N. I., Khachapuridze, N. A. (1984). [Analysis of condensation polymers]. Moscow, USSR: Chemistry (in Russian).
- [24] Novikov, N. A., Mozoleva, A. P., Uvarov, A. V., Alekseeva, S. G., Slonim, I. Ya. (1986). [Analysis of ¹³C and ¹H NMR spectra of phenol-formaldehyde resoluble oligomers] *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A. Macromolecular compounds: A, 28* (5), 1064–1072 (in Russian).
- [25] Varfolomeev, A. A., Sinegibskaya A. D., Gogotov A. F., Kanitskaya L. V., Rokhin A. V. (2009) [Phenolformaldehyde resins modified with lignin. Newest aspects of the reaction]. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*, (3), 11–16 (in Russian).
- [26] Tarasevich, B. N. (2012). [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials.]. – Moskow, Russian Federation, MGU im. M.V. Lomonosova (in Russian).



Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

> p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984 journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua



UDC 544.437.3

THE MODELING OF TETRAALKYLAMMONIUM BENZOATE BEHAVIOR IN 2-(CHLOROMETHYL)OXIRANE RING-OPENING BY ORGANIC ACIDS

Evgeniia A. Bakhalova, Yulia M. Bespalko, Elena M. Shved Vasyl' Stus Donetsk National University, 21, 600-richya str., Vinnytsia, 21021, Ukraine Received 29 June 2017; revised 26 June 2017; accepted 19 November 2017

Abstract

Reaction regioselectivity of the oxirane ring opening by the benzoate-anion of «2-(chloromethyl)oxirane – benzoic acid – tetraalkylammonium benzoate» system was studied by quantum-chemical methods. Transition state Z- and E-equilibrium configurations on the reaction path were evaluated for the backside and frontside attack by nucleophile on primary and secondary carbon atoms of 2-(chloromethyl)oxirane. Geometric and activation parameters of possible transition states were established for possible ring-opening ways. Via the values of the fraction of bond formation / cleavage it was shown that transitional states belong to dissociative. Possible paths of reaction proceeding through the mechanisms of nucleophilic substitution ($S_N 2$, $S_N 1$, "boundary" $S_N 2$) were analyzed via the two-dimensional version of the More O'Ferrall-Jenks diagram. Conclusions about the stereo- and regioselectivity and the mechanism of oxirane ring-opening were done. It has been established that using of the benzoate anion as a nucleophile provides the $S_N 2$ mechanism contribution increase and the "boundary" $S_N 2$ mechanism contribution decrease, which leads to the reaction stereoselectivity and regioselectivity increase. The most favorable is the backside attack by the benzoate-anion ($S_N 2$ mechanism), which promotes higher stereoselectivity of the reaction with chlorohydrin ether formation with a reverse configuration, further facilitated by the E configuration of the nucleophile and chloromethyl group in the transition state.

Keywords: 2-(chloromethyl)oxirane; benzoate-anion; benzoic acid; transition state; quantum-chemicalmodeling

МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕДІНКИ БЕНЗОАТІВ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЮ В РЕАКЦІЇ РОЗКРИТТЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛУ 2-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСИРАНУ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Євгенія А. Бахалова, Юлія М. Беспалько, Олена М. Швед

Донецький національний університет імені Василя Стуса, вул 600-річча, 21, Вінниця 21021, Україна

Анотація

Досліджено методами квантової хімії регіоселективність реакції розкриття оксиранового циклу бензоатаніоном в системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію». Знайдено рівноважні конфігурації можливих перехідних станів на шляху реакції у випадку тилової та фронтальної атаки нуклеофілом на первинний та вторинний атоми Карбону 2-(хлорметил)оксирану у Z- та Еконфігураціях. Оцінено геометричні та активаційні параметри можливих перехідних станів на шляху реакції. За величинами ступеню розриву / утворення зв'язку показано, що знайдені перехідні стани відносяться до дисоціативних. За допомогою двохвимірного варіанта діаграми Мор О'Ферелла-Дженкса проаналізовані можливі шляхи здійснення реакції за механізмами нуклеофільного заміщення (S_N2, S_N1, «граничний» S_N2). Зроблено висновки щодо механізму реакції розриття оксиранового циклу та стерео- і регіоселективності реакції. Встановлено, що використання бензоат-аніона як нуклеофіла сприяє збільшенню внеска S_N2 механізма та зменшенню внеска «граничного» S_N2 механізма, що приводить до підвищення стерео- та регіоселективності реакції. Найбільш сприятливою є тилова атака бензоат-аніоном (S_N2 механізм), яка сприяє більш високій стереоселективності реакції з утворенням хлоргідринового ефіру з оберненою конфігурацією, чому додатково сприяє Е-конфігурація нуклеофіла та хлорметильної групи в перехідному стані.

Ключові слова: 2-(хлорметил)оксиран; бензоат-аніон; бензойна кислота; перехідний стан; квантово-хімічне моделювання

*Corresponding author: Tel.: +380933350704; e-mail address: bahalova.j01@gmail.com © 2017 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081710

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ БЕНЗОАТОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Евгения А. Бахалова, Юлия Н. Беспалько, Елена Н. Швед

Донецкий национальный университет имени Васыля Стуса, ул. 600-летия 21, Винница 21021, Украина Тания

Аннотация

Изучена методами квантовой химии региоселективность реакции раскрытия оксиранового цикла бензоатанионом в системе «2-(хлорметил)оксиран – бензойная кислота – бензоат тетраалкиламмония». Найдены равновесные конфигурации возможных переходных состояний на пути реакции в случае тыловой и фронтальной атаки нуклеофилом на первичный и вторичный атомы углерода 2-(хлорметил)оксирана в Z- и E-конфигурациях. Оценены геометрические и активационные параметры возможных переходных состояний на пути реакции. По величинам степени разрыва / образования связи показано, что найденные переходные состояния относятся к диссоциативным. С помощью двухмерного варианта диаграммы Мор О'Ферелла-Дженкса проанализированы возможные пути осуществления реакции по механизмам нуклеофильного замещения (S_N2, S_N1, «пограничный» S_N2). Сделаны выводы о механизме реакции расрытия оксиранового цикла, стерео- и региоселективности реакции. Установлено, что участие бензоат-аниона как нуклеофила способствует увеличению вклада S_N2 механизма и уменьшению вклада «граничного» S_N2 механизма, что приводит к повышению стерео и региоселективности реакции. Наиболее благоприятной является тыловая атака бензоат-анионом (S_N2 механизм), которая способствует более высокой стереоселективности реакции с образованием хлоргидринового эфира с обращенной конфигурацией, чему дополнительно способствует Е-конфигурация нуклеофила и хлорметильной группы в переходном состоянии.

Ключевые слова: 2-(хлорметил)оксиран; бензоат-анион; бензойная кислота; переходное состояние; квантовохимическое моделирование

Вступ

Реакція оксиранів з гідроксилвмісними нуклеофільними реагентами в присутності основ є важливою не лише для розвитку теоретичних уявлень щодо реакційної здатності органічних сполук та механізмів реакцій, але й має широке практичне значення, зокрема, у хімії полімерів для добування епоксидних смол, модифікованих компонентів покрить та клеїв. пластифікаторів; у синтезі речовин медичного призначення [1; 2; 3]. Дана реакція є модельною при вивченні процесу детоксикації оксиранових сполук у біологічних системах під дією ферментів епоксигідролаз [4]. Важливим фактором для дослідження процесів у біологічних системах, у тонкому органічному синтезі є контроль стерео- та регіоселективності реакції.

Розкриття циклу несиметричних оксиранів під дією карбонових кислот в присутності основ може здійснюватись за двома паралельними напрямами з утворенням ізомерних продуктів: «нормального» (**n**-**P**) і «аномального» (**a**-**P**) [5; 6]:



Scheme 1. Reaction of 2-(chloromethyl)oxirane with carboxylic acids in the presence of basic catalysts Схема 1. Реакція 2-(хлорметил)оксирану з карбоновими кислотами в присутності основних каталізаторів

На співвідношення кількості ізомерів **n-P** і **a-P** впливає, в першу чергу, природа кислотного реагента та каталізатора [5; 7]. Ефективними каталізаторами реакції (1) є органічні основи – третинні аміни та галогеніди тетраалкіламонію [6; 7; 8]. Для пояснення їх каталітичної дії було запропоновано загальноосновний [6; 9], нуклеофільний механізм [9] та механізм переносу аніона нуклеофільного реагента іонною парою [10]. Спільним у вказаних механізмах є утворення в ході реакції вихідними основами інтермедіатів – карбоксилатів триалкіламонію (R'₃HN+-OOCR у випадку третинних амінів) чи тетраалкіламонію (R'₄N+-OOCR у випадку галогенідів тетраалкіламонію). Метою даної роботи є дослідження методами квантової хімії регіоселективності реакції розкриття оксиранового циклу в системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію».

Об'єктами дослідження обрано 2-(хлорметил)оксиран (**I)** та бензоат-аніон (**II**).

Пояснення поведінки реагентів у реакції (1) з утворенням двох продуктів **n-P** і **a-P** можна надати з урахуванням можливих механізмів оксиранового циклу. розкриття В нейтральних та основних середовищах реалізуються механізми S_N2 або «граничний» S_N2 з можливістю атаки як на первинний (C¹), так і на вторинний (С²) атоми Карбону з урахуванням стеричного фактора, чутливість до якого вища у випадку S_N2 механізму [5]. Таким чином, утворення виключно продукта «нормального» приєднання з атакою на первинний (C1) атом Карбону є наслідком

здійснення реакції за S_N2 механізмом, у той час як утворення суміші «нормального» та «аномального» продуктів відбувається при реалізації «граничного» S_N2 механізма з можливістю атаки як на первинний (С1), так і на вторинний (C²) атоми Карбону. Аналіз експериментальних даних [7] (табл. 1) показує, ЩО при ацидолізі 2-(хлорметил)оксирану бензойними кислотами в присутності як третинних амінів, галогенідів тетраалкіламонію так i утворюється переважно продукт «нормального» розкриття оксиранового циклу (n-P) з домішками «аномального» продукту (а-Р). Тобто реакція (1) може здійснюватись за механізмами $S_N 2$ та «граничного» S_N2 з нуклеофільною атакою карбоксилат-аніоном (Nu) на первинний (C1) та вторинний (C²) атоми Карбону.

Table 1

The yield of the «abnormal» product a-P in the reaction 2-(chloromethyl)oxirane with carboxylic acids (a, mol/L) in the presence of basic catalysts [7] Таблиця 1

Кількість (%) продукта «аномального» приєднання в реакції (1) 2-(хлорметил) оксирану з бензойними кислотами (а, моль/л) в присутності основних каталізаторів [7]

R in RC ₆ H ₄₍₃₎ COOH	рКа	T,°C	<i>a,</i> mol/L	Catalyst	Product (a-P) yield, %
4-CH ₃ O	4.49	80	0.401	(CH ₃) ₄ NCl	17.8
		80	1.250	(CH ₃) ₄ NCl	20.0
Н	4.18	60	0.300	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	24.8
		60	0.295	PhN(CH ₃) ₂	2.0
3-NO ₂	2.40	60	0.297	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	26.2
	3.49	60	0.297	PhN(CH ₃) ₂	19.4
4-NO ₂	3.44	80	0.247	(CH ₃) ₄ NCl	25.3
3,5-NO2	2.85	80	0.393	(CH ₃) ₄ NCl	21.4
2 NO	2.17	60	0.300	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	24.4
2-NO ₂	2.17	60	0.300	PhN(CH ₃) ₂	18.0

Результати та їх обговорення

Для моделювання найбільш оптимального напряму атаки бензоат-аніоном оксиранового циклу на шляху реакції (1) методами квантової хімії [11; 12] знайдено рівноважні конфігурації перехідних можливих станів (ПC), які відповідають різним варіантам атаки бензоатаніоном на атоми C^1 та C^2 2-(хлорметил)оксирану (рис. 1): тилова та фронтальна атака, взаємне розташування бензоат-аніона та хлорметильної групи в I (Zта Е-конфігурація).

Основні геометричні параметри перехідних станів 1 – 6 наведено у табл. 2, з якої видно, що атомні орбіталі атома Карбону I не спрямовані уздовж осі, що зв'язує атоми СО¹. Це

призводить до відхилення кута O¹CNu між зв'язками, які розриваються і утворюються, від характерного для процесів, що протікають за S_N2 механізмом, значення у 180°. Більш показовими є близькі до 180° величини кута O¹CCNu, що відповідає антиперипланарній (ар) конформації перехідних станів з тиловою нуклеофільною атакою (ПС1, ПС2, ПС5, ПС6) та є енергетично більш вигідною. Аналіз величин ступеню розриву / утворення зв'язку показує, що розрив зв'язку C-O¹ переважає над утворенням C-Nu, отже, ПС1-ПС6 відносяться до дисоціативних.

Спуски за процедурою IRC в долини реактантів і продуктів підтверджують належність знайдених перехідних станів відповідним реакціям (рис. 2).



Fig. 1. The structure of transition states: TS1 and TS2 – backside attack on C¹ respectively Z- and E-configurations, TS3 and TS4 – frontside attack on C¹ respectively Z- and E-configurations, TS5 and TS6 – backside attack on C² respectively Z- and E-configurations (calculated in approximation B3LYP/6-31 + G** for the gas phase)

Рис. 1. Структура перехідних станів: ПС1 та ПС2 – тилова атака на С¹ відповідно Z- та Е-конфігурації, ПС3 та ПС4 – фронтальна атака на С¹ відповідно Z- та Е-конфігурації, ПС5 та ПС6 – тилова атака на С² відповідно Z- та Е-конфігурації (розрахунок в наближенні B3LYP/6-31 + G** для газової фази)

Table 2

Geometrical parameters TS1 – TS6 (bond length *l*, angle ∠, bond order n≠), imaginary frequency value (*iv*) in the vibrational spectrum of transition states (B3LYP/6-31+G** (gas phase)) (Nu – benzoate anion)

Таблиця 2

Геометричні параметри ПС1 – ПС6 (довжина зв'язку <i>l</i> , кут ∠, порядок зв'язку п≠) і значення уявної час	стоти
(<i>iv</i>) в коливальному спектрі перехідних станів (B3LYP/6-31+G** (газова фаза)) (Nu – бензоат-аніон)	

		l, Å				∠, ⁰				n≠	
TS	<i>iv</i> , cm ⁻¹	NuC	$C^{2}O^{1}$	$C^{1}O^{1}$	C^1C^2	01CC	CCNu	O ¹ CNu	O ¹ CCNu	CO^1	CNu
1	429	1.967	1.912	1.374	1.470	84.42	114.9	160.50	-179.4	0.466	0.323
2	424	1.987	1.899	1.377	1.467	83.72	114.2	160.10	177.2	0.471	0.314
3	403	2.128	2.066	1.369	1.468	93.45	119.8	81.56	-25.18	0.414	0.344
4	412	2.104	2.053	1.369	1.467	92.66	121.1	82.09	-23.79	0.416	0.346
5	410	1.935	1.366	1.993	1.483	88.70	110.9	154.00	177.2	0.405	0.327
6	411	1.924	1.367	2.004	1.486	89.13	113.1	153.90	166.9	0.413	0.328



Fig. 2. Energy diagrams of the oxirane ring-opening by benzoate anion passed through TS1-TS6 for the gas phase Рис. 2. Енергетичні діаграми реакції розкриття оксиранового циклу бензоат-аніоном через ПС1 – ПС6 для газової фази

Розраховані значення активаційних циклу через ПС1 – ПС6 представлені у табл. З параметрів реакції розкриття оксиранового

Standard activation thermodynamic parameters $(\Delta H^{\sharp}, \Delta S^{\sharp}, \Delta G^{\sharp})$, activation energy (*E*_a) and rate constant (*k*) of reaction (1) evaluated in approximation B3LYP/6-31+G** for the gas phase

Таблиця З

Table 3

Стандартні активаційні термодинамічні параметри ($\Delta H^{*}, \Delta S^{*}, \Delta G^{*}$), енергія активації (E_a) і константи	
швидкості (k) реакції (1), розраховані у наближенні B3LYP/6-31+G** для газової фази	

швидкостт (к) реакци (т), розраховани у наомижении взетт / о эт+о – для тазової фази						
TS	<i>∆H≠,</i> kJ / mol	<i>ΔS≠,</i> kJ / mol·Ƙ	⊿G≠, kJ / mol	Ea, kJ / mol	k	<i>kc</i> ^a
1	74.9	-15.6	79.6	78.8	7.18.10-2	68.9
2	56.3	-32.5	66.0	60.4	17.1	$1.95 \cdot 10^{4}$
3	166.2	-22.8	173.0	172.8	2.98·10 ⁻¹⁸	$1.06 \cdot 10^{-15}$
4	166.2	-25.4	173.8	173.1	2.23·10 ⁻¹⁸	7.43·10 ⁻¹⁶
5	101.2	-22.5	94.5	100.8	$1.70 \cdot 10^{-4}$	0.188
6	95.7	-58.4	113.1	102.2	9.64·10 ⁻⁸	1.13.10-4

^{*a*} k_c – concentrational rate constant calculated from k

Аналіз даних табл. З показує, що швидкість розкриття оксиранового циклу І в реакції (1) зростає в ряду: ПС4 \approx ПС3 < ПС6 < ПС5 < ПС1 < < ПС2 для газової фази з урахуванням порядку зменшення активаційних параметрів ($E_{a}, \Delta H^{\sharp}, \Delta S^{\sharp}, \Delta G^{\sharp}$) та констант швидкості. Тобто, найбільш енергетично вигідним є ПС2 з тиловою нуклеофільною атакою на первинний атом С¹ у Е-конфігурації.

Пояснення закономірностей, які спостерігаються при реалізації реакції (1) в







Перехідні стани реакції при тиловій атаці нуклеофіла на-атом C¹ (ПС1 – ПС2) є більш дестабілізованими, реагентоподібними стислими порівняно з перехідними станами при фронтальній атаці на C¹ (ПСЗ – ПС4) та тиловій атаці на-атом С² (ПС5 – ПС6). Ступінь реагентоподібності та стислості ПС підвищується в ряду: ПС5 < ПС6 < ПС4 ≈ ПС3 < ПС1 < ПС2. Найменша енергія активації реакції (~60 кДж / моль) спостерігається у випадку тилової атаки нуклеофілом на первинний атом С1, найбільша – фронтальної атаки на С1 (~170 кДж / моль). Тилова атака нуклеофілом на вторинний атом С² енергетично менш системі «2-(хлорметил)оксиран – бензойна кислота – бензоат тетраалкіламонію» слід шукати в природі субстрату, атакуючого нуклеофілу та механізмі їх взаємодії.

Для аналізу можливих шляхів здійснення реакції за механізмами нуклеофільного заміщення (S_N2, S_N1, «граничний» S_N2) зручною є діаграма Мор О'Ферелла-Дженкса, двохвимірний варіант якої представлено на рис. 3.





Рис. 4. Діаграма Мор О'Ферелла-Дженкса для ПС5 --ПС6 на шляху реакції (1) в газовій фазі.

сприятлива ніж на первинний С¹ (~100 кДж / моль).

Співставлення результатів квантовохімічних розрахунків із закономірностями, що характерні механізмам нуклеофільного заміщення [5; 7; 8], дозволяє зробити висновки щодо стерео- та регіоселективності реакції (1) в системі «2-(хлорметил)оксиран - бензойна кислота бензоат тетраалкіламонію». Використання бензоат-аніона як нуклеофіла зменшує внесок атаки на стерично більш затрудненний вторинний атом С² , ЩО призводить до зменшення внеску «граничного» S_N2 механізму та підвищує регіоселективність реакції (1). Значно більш

сприятливою для атаки на C¹ є тилова атака бензоат-аніоном $(S_N 2)$ механізм), яка приводить до більш високої стереоселективності реакції з утворенням хлоргідринового ефіру оберненою 3 конфігурацією, чому додатково сприяє Е-конфігурація Nu та CH₂Cl в перехідному стані.

Експериментальна частина

Квантово-хімічні розрахунки проведено з використанням програмного комплексу PC FIREFLY 7.1.G [13]. Побудова і візуалізація структур модельних об'єктів реалізована за допомогою програми ChemCraft [14].

Модельними об'єктами для квантовохімічних розрахунків обрано оксиран – 2-(хлорметил)оксиран, нуклеофільний реагент – бензоат-аніон.

Визначення топологічних структур можливих перехідних станів на шляху реакції здійснювалось в наближенні B3LYP/6-31+G** для вакууму. При успішному завершенні пошуку сідлової точки на потенційній поверхні об'єднаної системи виконувався розрахунок обертальних постійних і частот нормальних коливань, а також суми за станами і термодинамічних функцій. Для стаціонарних точок проводився розрахунок нормальних коливань. Належність знайдених перехідних станів відповідних реакцій доведено спусками за процедурою IRC в долини реактантів і продуктів.

Оцінку величини константи швидкості процесу *k_p* через зміну термодинамічних функцій стану проведено за рівнянням [11]:

$$k_{p} = \frac{k_{E}T}{h} e^{\frac{-\Delta S^{*}}{R}} e^{\frac{-\Delta H^{*}}{RT}}, \qquad (1)$$

де $k_{\rm E}$ та h – постійні Больцмана і Планка, відповідно.

На практиці зручніше працювати з константами k_c {(час)⁻¹(моль/л)^{Δv}} [11]:

$$k_C = k_p (RT)^{n-1} \tag{2}$$

∆*S*[≠] – ентропія активації модельної реакції, розрахована за формулою [11]:

$$\Delta S^{\neq} = \Sigma_i S^{\neq} - \Sigma_i S_{pear}, \qquad (3)$$

де S^{\neq} – ентропія перехідного стану.

ΔH[≠] − ентальпія активації модельної реакції, розрахована за формулою [11]:

$$\Delta H^{\neq} = \Sigma_{i} \left(H + E_{tot} + ZPE \right)^{\neq} - \Sigma_{i} \left(H + E_{tot} + ZPE \right)_{peas}$$
(4)

де E^{\pm}_{tot} – повна енергія перехідного стану без урахування енергії нульових коливань,

ZPE – енергія нульових коливань перехідного стану,

Н[≠] – сума поступальної, обертальної та коливальної енергії перехідного стану.

 ΔG^{\neq} – розрахункове значення ізобарноізотермічного потенціалу активації, яке описується рівнянням [11]:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T \Delta S^{\neq} \tag{5}$$

Енергію активації реакції розраховано за рівнянням:

$$E_a = \Sigma_i \left(E_{tot} + ZPE \right)^{\neq} - \Sigma_i \left(E_{tot} + ZPE \right)_{peas}$$
(6)

Поріг за градієнтом енергії у всіх розрахунках становив 10⁻⁴ (a.u/bohr), масштабуючий множник – 0.96 [15; 16].

Висновки

Дослідження стерео- та регіоселективності реакції в системі «2-(хлорметил)оксиран бензойна кислота _ бензоат тетраалкіламонію» методами квантової хімії дало змогу встановити, що енергетично більш сприятливим є розкриття оксиранового циклу за стерично менш затрудненим первинним атомом C¹ з тиловою атакою нуклеофілом. Показано, що використання бензоат-аніона як нуклеофіла сприяє збільшенню внеска S_N2 механізма та зменшенню внеска «граничного» S_N2 механізма, що призводить до підвищення стерео- та регіоселективності реакції (1).

Бібліографічні посилання

- Bukowski A. Hydroxy functionalozed porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers / A. Bukowski, W. Bukowski, S. Kleczynska [et al.] // Polimery. – 2016. – Vol. 61, N 9. – P. 616–624.
- [2] Бобылев В. А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков / В. А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – N 5. – С. 8–11.
- [3] Epihalohydrins in Organic Synthesis / G. S. Singh,
 K. Mollet, M. D'hooghe, N. De Kimpe // Chem. Rev.
 2013. Vol. 113, N 3. P. 1441-1498.
- [4] Lau E. Y. A theoretical of acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reaction of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide hydrolase / E. Y. Lau, Z. E. Newby, Th. C. Bruice // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol. 123, N 14. – P. 3350– 3375.
- [5] Алициклические эпоксидные соединения. Реакционная способность / Л. И. Касьян, А. О. Касьян, С. И. Оковитый, И. Н. Тарабара. – Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2003. – 516 с.

- [6] Сорокин М. Ф. Изучение реакции α-окисей с протонодонорными соединениями в присутствии третичных аминов. І. Взаимодействие фенилглицидилового эфира с фенолом в присутствии третичных аминов / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде // Журнал органічної хімії. – 1966. – Т. 2, N 8. – С. 1463–1468.
- [7] Sinel'nikova M. A. Regioselectivity of the Acidolysis of 2-(Chloromethyl) oxirane with Aromatic Acids in the Presence of Organic Bases / M. A. Sinel'nikova, E. N. Shved // Russ. J. Org. Chem., 2014. – Vol. 50, N 3. – P. 332–336.
- [8] Швец В. Ф. Кинетика и стереохимия реакции αокисей с уксусной кислотой при катализе третичными аминами / В. Ф. Швец, О. А. Тюкова // Журнал органічної хімії – 1971. – Т. 2, N 9. – С. 1847– 1850.
- [9] Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies / N. Pal, A. Srivastava, S. Agrawal, J. S. P. Rai // Materials and Manufacturing Processes. – 2005. – Vol. 20, N 2. –. P. 317–327.
- [10] Bakhtin S. Nucleophile-electrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines / S. Bakhtin, E. Shved, Y. Bespal'ko // J. Phys. Org. Chem. 2017. Vol. 30, N 6. P. 3717–3725.
- [11] Новаковская Ю. В. Определение термодинамических характеристик и кинетических характеристик элементарных реакций на основании квантовохимических расчетов / Ю. В. Новаковская. – М., 2010. – 59 с.
- [12] Gorb L. Quantum-Chemical Investigation of Epoxidic Compounds Transformation. Application for In Vitro and In Vivo Processes Modeling (Chapter 10). Book chapter in Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics Eds / L. Gorb, V. Kuz'min, E. Muratov // Springer Science. – 2014. – Vol. 17. – P. 295–323.
- [13] Alex A. Granovsky, Firefly version 7.1.G. Retrieved from http://www.classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.ht m
- [14] Grigoriy A. Zhurko, ChemCraftLite. Retrieved from http://www.chemcraftprog.com/index.html
- [15] Scott A. P. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, møller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors / A. P. Scott, L. Radom // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, N 41. – P. 16502– 16513.
- [16] Transferable specific scaling factors for interpretation of infrared spectra of biomolecules from density functional theory / Y. Bouteiller, J.-C. Gillet, G. Gre'goire, J. P Schermann // J. Phys. Chem. A. – 2008. – Vol. 17, N 112. – P. 11656–11660.

References

- [1] Bukowski. A., Bukowski. W., Kleczynska. S., Dychtoń. K., Drajewicz. M. (2016). Hydroxy functionalozed porous polymer particles derived from mixtures of hydrophilic and hydrophobic monomers. *Polimery*, *61*(9), 616–624. http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.616
- [2] Bobylev. V. A. (2005). [Special epoxy resins for adhesives and sealants]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii – Polymer Science. Series D.*, 5, 8–11. (in Russian).
- [3] Singh, G. S., Mollet, K., D'hooghe, M., De Kimpe, N. (2013). Epihalohydrins in Organic Synthesis. *Chem.*

Rev., 113(3), 1441–1498. http://dx.doi.org/10.1021/cr3003455

- [4] Lau, E. Y., Newby, Z. E., Bruice, Th. C. (2001) A theoretical of acid-catalyzed and noncatalyzed ring-opening reaction of an oxirane by nucleophilic addition of acetate. Implications to epoxide hydrolase. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(14), 3350–3375. http://dx.doi.org/10.1021/ja0037724
- [5] Kas'yan, L. I., Kas'yan, A. O., Okovityy, S. I., Tarabara, I. N.
 (2003). [Alicyclic epoxy compounds.Reactivity]. Dnipropetr.: Dnepropetr. Univ. (in Russian)
- [6] Sorokin, M. F., Shode, L. G. (1966) [Study of the α-oxide reaction with proton-donating compounds over tertiary amines. I. Interaction of phenylglycidyl ether with phenol over tertiary amines]. *ZHOrH – Russ. J. Org. Chem.*, 2(8)., 1463–1468. (in Russian)
- [7] Sinel'nikova, M. A., Shved, E. N. (2014) Regioselectivity of the Acidolysis of 2-(Chloromethyl) oxirane with Aromatic Acids in the Presence of Organic Bases. *Russ. J. Org. Chem.*, 50(3), 332–336 http://dx.doi.org/10.1134/S107042801403004X
- [8] Shvets, V. F., Tyukova, O. A. (1971). [Kinetics and stereochemistry of α-oxide reaction with acetic acid via the catalysis by tertiary amines]. *Russ. J. Org. Chem.*, 7(9), 1847–1850. (in Russian)
- [9] Pal, N., Srivastava, A., Agrawal, S., Rai, J. S. P. (2005). Kinetics and mechanism of esterification of monoepoxies. *Materials and Manufacturing Processes*, 20(2), 317–327. <u>https://doi.org/10.1081/AMP-200042132</u>
- Bakhtin, S., Shved, E., Bespal'ko, Y. (2017). Nucleophileelectrophile interactions in the reaction of oxiranes with carboxylic acids in the presence of tertiary amines. *J. Phys. Org. Chem*, 30(6), 3717–3725. http://dx.doi.org/10.1002/poc.3717
- [11] Novakovskaya, Yu. V. (2010). [Determination of thermodynamic characteristics and kinetic characteristics of elementary reactions based on quantum chemical calculations]. Moskow, Russian Federation. (in Russian)
- [12] Gorb, L., Kuz'min, V., Muratov, E. (2014). Quantum-Chemical Investigation of Epoxidic Compounds Transformation. Application for In Vitro and In Vivo Processes Modeling (Chapter 10). Book chapter in Application of Computational Techniques in Pharmacy and Medicine, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics Eds. Springer Science, 17, 295–323. <u>http://dx.doi.org/10.1007/978-94-017-9257-8 10</u>
- [13] Granovsky, A. A., Firefly version 7.1.G. Retrieved from http://

classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.htm [14] Zhurko, G. A., ChemCraftLite. Retrieved from http://

- www.chemcraftprog.com/index.html
- [15] Scott, A. P., Radom, L. (1996). Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartree-fock, moller-plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors. *J. Phys. Chem.*, 100(41), 16502–6513. http://dx.doi.org/S0022-3654(96)00976-8
- [16] Bouteiller, Y., Gillet, J.-C., Gre'goire,G., Schermann, J. P. (2008). Transferable specific scaling factors for interpretation of infrared spectra of biomolecules from density functional theory. *J. Phys. Chem. A.*, *112*, 11656– 11660. <u>http://dx.doi.org/10.1021/jp805854q</u>



UDC 543.4:615.3

Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

> *p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984* journal homepage: <u>http://chemistry.dnu.dp.ua</u>



PHARMACOPOEIA METHODS FOR ELEMENTAL ANALYSIS OF MEDICINES: A COMPARATIVE STUDY

Tetiana M. Derkach, Olga P. Baula

Kyiv National University of Technologies and Design, Nemirovycha-Danchenka Str, 2, Kyiv 01011, Ukraine Received 09 July 2017; revised 10 July 2017; accepted 12 November 2017

Abstract

The article is devoted to the problem of quality assurance of medicinal products, namely the determination of elemental impurity concentration compared to permitted daily exposures for and the correct choice analytical methods that are adequate to the formulated tasks. The paper goal is to compare characteristics of four analytical methods recommended by the Pharmacopoeia of various countries to control the content of elemental impurities in medicines, including medicinal plant raw materials and herbal medicines. Both advantages and disadvantages were described for atomic absorption spectroscopy with various atomising techniques, as well as atomic emission spectroscopy and mass spectrometry with inductively coupled plasma. The choice of the most rational analysis method depends on a research task and is reasoned from the viewpoint of analytical objectives, possible complications, performance attributes, and economic considerations. The methods of ICP-MS and GFAAS were shown to provide the greatest potential for determining the low and ultra-low concentrations of chemical elements in medicinal plants and herbal medicinal products. The other two methods, FAAS and ICP-AES, are limited to the analysis of the main essential elements and the largest impurities. The ICP-MS is the most efficient method for determining ultra-low concentrations. However, the interference of mass peaks is typical for ICP-MS. It is formed not only by impurities but also by polyatomic ions with the participation of argon, as well as atoms of gases from the air (C, N and O) or matrices (O, N, H, P, S and Cl). Therefore, a correct sample preparation, which guarantees minimisation of impurity contamination and loss of analytes becomes the most crucial stage of analytical applications of ICP-MS. The detections limits for some chemical elements, which content is regulated in modern Pharmacopoeia, were estimated for each method and analysis conditions of medicinal plant raw materials and herbal medicinal products.

Keywords: elemental impurities; atomic absorption and emission spectroscopy; mass-spectrometry; inductively-coupled plasma; detection limit; pharmacopoeia; medicinal herbs; herbal medicinal product

ФАРМАКОПЕЙНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЕЛЕМЕНТІВ У ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБАХ: ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ

Тетяна М. Деркач, Ольга П. Баула

Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Немировича-Данченка 2, Київ, 01011, Україна

Анотація

Статтю присвячено вирішенню проблем забезпечення якості лікарських засобів, а саме визначення вмісту в них елементних домішок у порівнянні з гранично допустимими добовими дозами та вибору аналітичних методів, адекватних поставленим задачам. Метою роботи є проведення порівняльного аналізу характеристик чотирьох аналітичних методів, що рекомендуються Фармакопеями різних країн для контролю вмісту елементних домішок у лікарських засобах, у тому числі лікарській рослинній сировині та лікарських засобах рослинного походження. Визначено як переваги, так і недоліки атомно-абсорбційної спектроскопії з різними методами атомізації, а також атомно-емісійної спектроскопії та мас-спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Вибір найбільш доцільного методу аналізу залежить від завдання дослідження та обґрунтовується з точки зору поставлених аналітичних цілей, наявних ускладнень, експлуатаційних властивостей та економічних міркувань. Показано, що методи ІЗП-МС та ЕТААС надають найбільші можливості щодо визначення низьких та ультра низьких концентрацій хімічних елементів у лікарській рослинній сировині та засобах рослинного походження, в той час як два інших методи, ПААС та ІЗП-АЕС, обмежуються визначенням основних компонентів та найбільши домішок. Мас-спектрометрія з ІЗП

Corresponding author: phone: 380(97) 269 14 64; e-mail: derkach.tm@knutd.com.ua © 2017 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081711 типовою є інтерференція масових піків, що утворюються не тільки домішками, але також поліатомними іонами за участю аргону, а також атомів газів із повітря (С, N, O) або матриці (O, N, H, P, S, Cl). Тому для цього методу дуже важливою є коректна пробопідготовка, спрямована на мінімізацію забруднень або втрати аналітів. Межі визначення ряду хімічних елементів, вміст яких регламентовано в сучасних Фармакопеях, оцінено для кожного методу для умов аналізу лікарської рослинної сировині та лікарських засобів рослинного походження.

Ключові слова: елементні домішки; атомно-абсорбційна та емісійна спектроскопія; мас-спектрометрія; індуктивнозв'язана плазма; межа визначення; фармакопея; лікарська рослинна сировина; лікарські засоби

ФАРМАКОПЕЙНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭЛЕМЕНТОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Татьяна М. Деркач, Ольга П. Баула

Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко 2, Киев, 01011, Украина

Аннотация

Статья посвящена решению проблем обеспечения качества лекарственных средств, а именно определения содержания в них элементных примесей в сравнении с предельно допустимыми суточными дозами и выбора аналитических методов, адекватных поставленным задачам. Целью работы является проведение сравнительного анализа характеристик четырех аналитических методов, рекомендуемых фармакопеями разных стран для контроля содержания элементных примесей в лекарственных средствах, в том числе лекарственном растительном сырье и лекарственных средствах растительного происхождения. Определены как преимущества, так и недостатки атомно-абсорбционной спектроскопии с разными способами, а также атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Выбор наиболее целесообразного метода анализа зависит от задачи исследования и обосновывается с точки зрения поставленных аналитических целей, имеющихся осложнений, эксплуатационных свойств и экономических соображений. Показано, что методы ИСП-МС и ЭТААС предоставляют наибольшие возможности по определению низких и ультра низких концентраций химических элементов в лекарственном растительном сырье и средствах растительного происхождения, в то время как два других метода, ПААС и ИСП-АЭС, ограничиваются определением основных компонентов и наибольших примесей. Масс-спектрометрия с ИСП является наиболее эффективным методом для определения ультра низких концентраций. Но для этого метода типична интерференция массовых пиков, которые образуются не только примесями, но также полиатомными ионами с участием аргона, а также атомов газов из воздуха (C, N, O) или матрицы (O, N, H, P, S, Cl). Поэтому для данного метода очень важна корректная пробоподготовка, направленная на минимизацию загрязнений или потери аналитов. Пределы обнаружения ряда химических элементов, содержание которых регламентируется в современных Фармакопеях, оценены для каждого метода для условий анализа лекарственного растительного сырья и лекарственных средств растительного происхождения.

Ключевые слова: элементные примеси; атомно-абсорбционная и эмиссионная спектроскопия; масс-спектрометрия; индуктивно-связанная плазма; предел обнаружения; фармакопея; лекарственное растительное сырье; лекарственные препараты

Introduction

The control of the content of elemental impurities is an important component of the quality assurance system in the pharmaceutical industry. Some problems may appear in the course of the organisation of such control: from the establishment of a permitted daily exposure (PDE) for each element of toxicological concern to the optimal selection of analytical methods for controlling the impurity content.

Modern versions of the pharmacopoeia and documents of world organisations, which regulate elemental impurity contents, divide 28 chemical elements in medicinal products into four classes depending on their toxicity and likelihood of occurrence in the medicinal products [1–3]. Such a division forms the idea of the potential impact of elements on the human body and also sets the requirements for the sensitivity of analytical methods to be used for their detection. More difficulties arise in the production and control of herbal medicinal products (HMPs). In medicinal plants, as well as in plants used as nutritional supplements and spices, the concentrations of only five the most toxic elements are currently regulated. For other elemental impurities, there are no generally accepted limit values. However, plants can accumulate certain chemical elements in large quantities depending on the conditions of growth or the environment [4–7]. Therefore, producers of HMPs often have to formulate their own requirements for analytical methods and their instrumental implementation in the course of development of a pharmaceutical system of the quality assurance [8–12].

To date, pharmacopoeias offer using analytical methods based on three fundamentally different physical processes. These processes are as follows: atomic absorption, atomic emission and mass-spectrometry [13–15].

The atomic absorption spectroscopy uses the principle that free atoms in the gaseous state generated in atomiser an can absorb electromagnetic radiation at a particular frequency and studies absorption spectra of individual elements. Excitation of spectra is usually performed by flame atomization or electrothermal atomization in a graphite cuvette. Respectively, flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) and graphite furnace atomic absorption spectroscopy (GFAAS) are of the highest practical importance. Typically, FAAS is applied when the element concentrations are high enough, whereas GFAAS is useful when the concentrations are low.

The characteristics of optical emission spectra form a basis for atomic emission spectroscopy (AES). Emission spectra can be excited by different sources, such as hollow cathode discharge, laser irradiation, arc discharge, etc. Last years, inductively coupled plasma (ICP) combined with AES is widely adopted in application to analytical practice.

In mass spectroscopy (MS) the studied substance is ionised, and the ions are separated in accord with their mass/charge ratios. Then the number of ions generated during the ionisation represents a mass/charge array which is recorded as a spectrum. If an ICP source ionises atoms and a mass-spectrometer records ions, such a method is called the mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). ICP-MS is one of the most sensitive tools for fast simultaneous determination of many elements in trace or ultra-trace concentrations. This method has recently become the mainstay for the analysis of trace elements in medicinal products.

Each of the methods above has its advantages and disadvantages compared to others which depend on the research tasks ahead. Therefore, the purpose of this paper is to substantiate the criteria for choosing the most appropriate method for controlling the content of elemental impurities in medicinal products, including herbal medicines. The following aspects of the optimal choice are considered:

1) The analytical goals. The key analytical characteristics of the method, such as a list of traceable elements, operative concentration ranges and detection limits, etc., determine the feasibility of its application and thus are the primary criterion of the optimal choice;

2) Available interferences (complications) inherent in the method when it is applied. The interferences characterise the complexity of

using the method, and sometimes set the boundary of method's suitability for a particular application;

3) Performance characteristics that are relatively less important in conducting research but become more important in the practice of analytical laboratories incorporated in production processes;

4) Economic aspects that are of primary importance in the course of origination of a research centre, since they determine, together with other factors, the choice of laboratory equipment and techniques.

Results and discussion

Comparison of instrumental methods' characteristics

The key analytical parameters of the instrumental methods are compared in Table 1. The main drawback of atomic absorption methods is their essentially mono-elemental nature. They allow one to determine the concentration of only one element during one measurement. The use of emission spectra or mass spectra allows registration of all available elements in one operation.

A burner-nebuliser system in FAAS is a rather inefficient sampling tool because only a small fraction of atomised atoms reaches the flame and holding time of the atomised particles along the optical axis is rather limited. GFAAS provides both better atomization and increased time along the optical axis that improves the detection limit compared to FAAS. Also, this method makes it possible to analyse samples of small sizes.

Upgrade of the FAAS spectrometer with the necessary equipment for the implementation of the GFAAS method is relatively simple since the equipment for atomic absorption analysis usually implies the use of different atomiser types. Such an upgrade of the instrumentation is accessible, and it significantly expands the capabilities of atomic absorption in general.

Flaming and electrothermal atomization are the most popular but not the only methods of atomization in AAS. Other atomisers, such as hydride generation and cold vapour techniques, can significantly expand a list of traceable elements.

The method of hydride generation implies the reduction of an element to its hydride, the distillation of steam to a flame-heated analytical cuvette and in which the thermal decomposition of hydrides to the atomic vapour occurs. This method is suitable for the elements forming
volatile hydride	s in	reactions	with	а	reducing	agent (As, Sn, Bi, Sb, Te, Se, and Ge).
------------------	------	-----------	------	---	----------	---

Pharmacopeia methods of elemental analysis: Comparison of key analytical parameters				
Parameters	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
Number of elements	≥ 67	~ 50	≥ 73	≥ 80
Analytical performance	One element per analysis	One element per analysis	Many elements	Many elements
Screening ability	Not available	Not available	Available	Available (semi- quantitative)
Detection limit, ppm	0.1–1 ppm	0.1–1 ppb =	1–10 ppb =	1–10 ppt =
		10 ⁻⁴ –10 ⁻³ ppm	10 ⁻³ –10 ⁻² ppm	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁵ ppm
Linear dynamic range	10 ³	10 ²	106	10 ⁹
Short term precision, %	0.1–1%	0.5–5%	0.1-2%	1–2%
Long term precision, %	1-10%	1-10%	1-5%	2-4%
Spectral interferences	Very few; optical resolution at 0.2– 0.5 nm is sufficient	Very few; resolution at 0.2–0.5 nm is sufficient	Many; resolution at ≤0.01 nm is necessary	Few; resolution at 0.8 Da is sufficient with some exceptions (see Table 2)
Chemical interferences	Many	Very many	Very few	Some
Physical interferences	Some	Very few	Very few	Some
Dissolved solids (max tolerable conc.), %	≤ 5%	≤ 10%	≤ 20 – 30%	≤ 0.1–0.4%
Sample volume, ml	> 5	0.5–5	> 5	> 5
Additional advantages	Easy upgrade to	Analysis of micro	Determination of S	Standardless analysis;
	GFAAS	samples (< 1–2 mL);	and P	isotope analysis; upgrade
		upgrade from FAAS		to hypnenated () methods

(*) For example, ICP-MS with laser ablation to study solid samples; ICP-MS with liquid chromatography to analyse the chemical state of impurities, etc.

The main advantages of the hydride generation method are as follows:

- Good sensitivity due to a 100% sampling efficiency;
- Faster than GFAAS;
- Good precision;
- No matrix interferences due to the separation of analysed elements as hydrides.

Nevertheless, the method has some limitations because it applies to a few specific elements, has some chemical interferences and needs complicated sample preparation.

The cold vapour technique is used for the determination of mercury only as Hg has a large enough vapour pressure at ambient temperature. It includes the reduction of Hg to the atomic state by a strong reducing agent (NaHB₄ or SnCl₂), the dissociation of a pair of metal atoms into the quartz cuvette stream and the measurement of absorption of Hg at a resonant wavelength. The method is characterised by a good sensitivity and precision, is faster than GFAAS and eliminates many matrix interferences.

Among the methods under consideration, the ICP-MS exhibits the highest detection limit at 1-10 ppt, which is $\sim 10^5$ times better than that in the FAAS method and ~ 100 times better than for GFAAS. Also, mass spectrometry allows one to record peaks of a much larger number of elements than GFAAS. An important advantage of mass spectrometry is the ability to build on its basis more sophisticated analytical methods, so-called hyphenated instruments [14]. For example, ICP-MS is increasingly applied as a detector for a

range of chromatographic separation methods. The front-end technique separates the different compounds with time, and the ICP-MS instrument functions as a mass selective detector to measure the elements associated with the compound(s) of interest as they elute from the chromatograph.

Table 1

Concentration sensitivity of the ICP-AES method occupies an intermediate position between FAAS and GFAAS: It is ~100 times more sensitive than FAAS, but on average ten times less than GFAAS. Compared with AAS, emission spectroscopy techniques typically have the advantage of identifying heavy elements, whereas AAS is very sensitive to alkaline metals. Also, the determination of some elements (for example, S, Ca, Fe, K, and Se) has serious impediments to ICP-MS while modern ICP-AES spectrometers are most suitable for the determination of some metalloids (S, P, Cl, Br, and I).

The ICP-AES method uses two variants of the geometry of the signal registration, radial and axial [16]. In the case of radial registration, when the plasma torch is located in a vertical plane, the detection limit is lower. However, the limited plasma thickness minimises the adverse effects of spectral and background interferences. In the axial registration of the signal, the plasma rotates in a horizontal plane. The axial mode provides a 5 to 10 fold increase in the detection limit, but at the same time, it enhances the influence of interference, which makes it necessary to apply special measures to eliminate this effect.

An important indicator is the dynamic range of the method: A range of concentrations in which quantitative results can be obtained without recalibrating the system. It directly affects the number of dissolution operations necessary for the preparation of solutions: The wider linear range, the fewer standards require.

FAAS and GfAAS have a limited dynamic range $10^2 - 10^3$. Therefore, of the range of concentrations suitable for the analysis of solutions is narrow. The ICP-AES has a much wider dynamic range (up to 10⁶), which makes it appropriate method for а more highly concentrated samples or samples with various concentrations of analyte elements. In ICP-MS, a linear dynamic range of 10⁸-10⁹ can be achieved. Fig. 1 schematically shows the concentration areas in which the efficient use of one or another method is possible, illustrating the influence of the dynamic range. Evidently, a larger area in the scheme corresponds to wider performances of analysis.



Fig. 1. Comparison of detection limits and linear dynamic ranges for FAAS, GFAAS, ICP-AES and ICP-MS methods

The comparison of FAAS and ICP-AES shows that the latter method completely closes all performance capabilities, regarding the working concentration range, inherent in FAAS. At the same time, GFAAS has an absolute advantage of better sensitivity. The ICP-MS method has an evident advantage over all other methods from the viewpoint of the working concentration range.

The maximal tolerable concentration of the dissolved solid phase in the solution (Table 1) is one more practically important analytical parameter. In this respect, the method of ICP-MS is significantly (up to 100 times) inferior to other methods because the application of saturated solutions in the ICP-MS provokes the emergence

of strong matrix effects. Accordingly, the real advantage of ICP-MS regarding its detection limit in the solid phase even if remains uncontested but, however, becomes less pronounced in magnitude. In some cases, the ICP-MS detection limit may be commensurate with that provided by the GFAAS method.

When working for a short time (during one analysis), the FAAS method demonstrates the best accuracy, which characterises the magnitude of the oscillation around the mean and is expressed through the coefficient of variation. The worst indicator is inherent in the ICP-MS (Table 1). In long-term work (work throughout a working day), the situation changes to the opposite, and the mass spectrometric technique has somewhat better results than others. The FAAS method has the worst accuracy in time, first of all, because of the instability in the long work of a flame burner.

The analytical characteristics of the methods often depend on the matrix to be analysed, since various interferences or matrix effects influence the results of the analysis. Among the different types of interferences we note:

- spectral, which is related to the effect of the thin structure of atomic or molecular spectra and consists in a partial or complete overlapping of various spectral lines or mass peaks;
- backgrounds that are related to the effect of the background on analysis results, which often reveals a complex dependence on wavelength or other experimental factors.

Among the various matrix effects, the greatest influence has:

- ionisation, which can reduce the concentration of neutral atoms in the analyte;
- chemical, when the chemical reactions in the sample affect the composition of the analyte;
- physical, in which the physical and chemical properties of elements and compounds in the matrix (viscosity of the solution, surface tension, etc.) affect the results of the analysis. Each of the methods under comparison has its

particular tolerance for matrix effects of different types. For example, the ICP-AES method is known to be more suitable for the analysis of complex matrices than the ICP-MS. The most common matrix effects, as well as methods of combating them, based on the use of optimal tools and adjusting the conventional analysis programs, are given in Table 2.

Table 2

Methods	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
	-	Spectra	al interference	-
	Very few. Most elements require 0.5 nm resolution except for Fe, Ni, Co requiring ≤0.2 nm	Few spectral interferences with some exceptions (e.g. Fe on Se at 196.0 nm)	Available due to a high number (>50000) of spectral lines	Rather moderate because of a limited peak number (~300). Some exceptions are: ⁵⁸ Ni & ⁵⁸ Fe, ⁴⁰ Ar & ⁴⁰ Ca, ⁴⁰ Ar ¹⁶ O & ⁵⁶ Fe, ⁴⁰ Ar ₂ & ⁸⁰ Se. Interference with doubly charged ions: (¹³⁸ Ba ²⁺ & ⁶⁹ Ga ⁺ , ²⁰⁸ Bb ²⁺ & ¹⁰⁴ Pu ⁺)
I.C.		Use of Zeeman correction	Use of spectrometers with better resolution	Use of: magnetic sector spectrometers with resolution <0.1 Da; collision cells; & small additives of N ₂ or NH ₃ to Ar
R.P.O.			Use of other lines, introduction of correcting parameters	Use of alternative isotopes; isotope ratio study; introduction of correcting parameters
	Amilahla and should ha	Backg	round effects	Winter aller also and due to a more law
	corrected	corrected	molecular bands formed by OH-groups from water solvents	background (<10 counts/s) except for ultra-trace analysis
I.C. R.P.O.	D ₂ correction	D2 or Zeeman corrections Careful programming of ash stage; use of chemical modifiers	Optimisation of plasma regimes; use of other lines; either dynamic or off-line background correction	
		Chemica	al matrix effects	
	Available	Possible due to atomization of the analyte into a cooler gas environment	Minimal 9	Ions of some acids (HCl, HClO ₄ , H ₃ PO ₄ & H ₂ SO ₄) form with Ar ⁺ , O ⁺ , H ⁺ ions interfering with some elements, e.g.: ³⁵ Cl ⁴⁰ Ar on ⁷⁵ As, ³⁵ Cl ¹⁶ O on ⁵¹ V.
I.C.	Use of hotter flame (N2O / C2H2) minimises chemical effects	Tubes with platforms to delay atomization and inject samples into a hot gas environment	Optimisation of plasma height	Use of electro-thermal vaporisation of sample
R.P.O.	Use of «releasing agents»	Use of chemical modifiers		Avoidance of HCl, HClO ₄ , H ₃ PO ₄ & H ₂ SO ₄ and use of HNO ₃
		Ioniz	ation effects	
I.C.	Higher for hotter flame (N_2O / C_2H_2) and group II elements		Possible for samples with high contents of groups I and II elements	Possible for samples with high contents of groups I and II elements Chromatographic separation
R.P.O.	Use of ionisation buffers (Cs, Li & K salts) for samples and standards			
	<u> </u>	Physica	l matrix effects	
	Spray chamber effects. Differences in viscosity between sample solutions and standards affect the aerosol formation and analyte transportation	Effect of viscosity and surface tension of injected sample	Differences in viscosity dbetween sample & standard solutions. The effect is stronger than in AAS because of finer aerosol droplets	Differences in viscosity between sample & standard solutions. Also, positive space charge interacts with ion beam (stronger for light and weaker for heavy ions)
R.P.O.	Use of appropriate standards	Use of appropriate standards	Use of appropriate standards	Use of appropriate or internal standards

Pharmacopeia methods of elemental analysis: Comparison of interference types and methods for their suppression by either instrumental correction (I.C.) or routine program optimisation (R.P.O.)

Correspondence of the analytical characteristics of the method to the parameters of the sample is a necessary, but insufficient condition. The compliance of the analytical task with the operational requirements that characterise this technique is also of importance. For example, using some methods for certain applications may be too slow and do not provide the required amount of information for a limited time. Therefore, considering the analytical characteristics and assessing the complications caused by matrix effects are insufficient to answer the question of the feasibility of using an analytical method. The parameters that characterise the advantages and disadvantages arising from the operation of the methods should be added to complete the method evaluation. Table 3 illustrates the main performance characteristics of the compared methods.

methods. Table 3

Parameters	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
Analytical	One element	One element	Many elements	Many elements
performance				
Sample throughput	15 s/element/sample	2-5 min/element/sample	5-40 elements/	3-min/sample
			min/sample	All elements
Number of samples	Low or medium	Low or medium	Medium or high	Medium or high
Ease of use	Easy	Easy	Easy	Moderately easy
Operator skills	Minimal	Moderate	Moderate	A higher level of expertise
Method development	Easy	Skill required. Frequent calibrations are necessary	Skill required	More complicated compared to other methods
Instrument compactness	Very compact	Very compact	Relatively small	Relatively compact
Unattended operation	No due to combustible	Yes	Yes	Yes
Availability of programs/application s	A large number of well- developed programs	Well-developed programs	Well-developed programs	A limited but rapidly growing number of applications
Additional requirements to rooms		Clean room for ppt impurity analysis	Supply of Ar in large amount	Clean room for ppt impurity analysis. Supply of Ar in large amount
Ideal application	Limited number of elements with rather high	Limited number of elements with low	High number of elements in a	High number of elements of both trace and ultra-trace
	concentrations in a large number of samples	concentrations in a limited number of samples	moderate or large number of samples	concentrations in a large number of samples

Pharmacopeia methods of elemental analysis: Comparison of performance parameters

The performance of a method, which depends on the number of samples or elements that can be analysed per unit time, is among the most critical parameters. Typically, time for analysis is a function of the complexity of the task. If it is necessary to analyse the content of the elements near the detection limit or with the highest possible accuracy, then it will take longer time compared with routine analyses. If the task includes conventional analyses, the study time obviously depends on the number of elements that can be determined in one operation.

FAAS provides a relatively high processing speed when analysing a large number of samples with a limited number of elements. The typical of component analysis one requires approximately 10 seconds. However, the determination of each element requires the use of a particular light source, and different elements may need different gases. Therefore, this method is a one-element technique in its essence.

The GFAAS method has a relatively low performance. Using a graphite cuvette, the analysis of one element in one sample usually takes 2-3 minutes.

ICP-AES is a multi-element analysis method with exceptionally high performance. This method can simultaneously detect more than 70 elements in a few minutes in one sample. However, a 15–30 s delay before entering each new sample is necessary to establish equilibrium and obtain sustainable metrological characteristics.

ICP-MS is also a multi-element analysis with the same benefits and limitations as the ICP-AES. The ICP-MS method can usually detect more than 80 elements in a few minutes in a single sample. The performance depends on a few factors, such as the required precision and concentration range. Based on the comparison of performance characteristics, the most suitable application area can be outlined for each method (Table 3).

Comparison of the parameters of the operation of analytical equipment is of particular importance at the stage of analytical laboratory origination. The optimal choice of equipment according to the tasks ahead allows one to reduce daily expenses, as well as initial investments in the organisation of the laboratory. The capital and running costs for all four methods are compared in Table 4. As seen, the ICP-MS method is the most valuable in everyday use. Therefore, it is economically expedient to use it only when analysing a large number of samples. Due to high productivity, running costs in this application of the ICP-MS are superior to the AAS methods.

Dhauma aguaig mathada af alamantal	amaluaia. Camma	wissen of seamonais	mana maaka ma
Pharmaconeia mernoos or elementar	anaivere i omna	ιειςου οι σεουομιε	narameters
I mai macopera memoras or crementar			purumeters

r nai macopeia me	chous of elemental	analysis: Comparison	of economic paramete	15
Parameters	FAAS	GFAAS	ICP-AES	ICP-MS
Capital investments	Low	Medium	High	Very high
Investment ratio	1	2	4-9	10-20
Running costs	Low	High	Medium	High
Cost per sample (many samples – few elements)	Low	High	Medium	Medium
Cost per sample (many samples – many elements)	Medium	High	Low-medium	Low-medium
Spare parts	Hollow cathode lamps; combustible gases; standards; reagents	Hollow cathode lamps; argon gas; standards; graphite tubes and cones; water	Argon gas; quartz torches; nebulisers; cones; reagents and standards; water	Argon gas; sampling and skimmer cones; nebulisers; quartz torches; reagents and standards; water; vacuum system spare parts

Detection limits for elemental impurities in herbal medicinal products by different methods

The detection limits of each analytical method depend not only on the possibilities of the method itself but the objects and elements under investigation. As already mentioned, the elemental composition of medicinal plants is variable in nature [17]. Therefore, it is advisable to compare the analytical capabilities of different instrumental methods in the determination of individual elements in the medicinal plants and HMPs.

Fig. 2 illustrates the detection limits for elemental impurities achieved in FAAS and GFAAS by [18–24]. The results of various authors have been used to minimise the influence of equipment and other factors on the results of the comparative analysis. The OX axis arranges the chemical elements in order of decreasing the detection limits for the FAAS.



Fig. 2. Detection limits for elemental impurities by FAAS (shaded dots) and GFAAS (open dots)

For both methods, the detection limits are seen to depend on the nature of elements. So, for FAAS, the detection limit reaches approximately $1 \mu g/L$ in the most favourable cases, while this figure increases to 10^3 and even to $10^5 \mu g/L$ in the most unfavourable cases. The highest sensitivity for FAAS is observed for alkaline and alkaline earth metals, which usually present in

sufficiently large quantities in the HMPs. Among the major impurities, which are typically characterised by a low content, we can name only cadmium. For other heavy metals, the detection limits of FAAS are already at $10 \mu g/L$ or even higher. The FAAS method demonstrates the worst sensitivity for refractory metals (Hf, Ta,

Table 4

Nb), as well as some metalloids, e.g. phosphorus which is a typical essential element in plants.

The use of GFAAS, as a rule, leads to an improvement of the detection limit - in most cases, approximately by 100 times. The detection limits of GFAAS also depend on the nature of elements. This indicator deteriorates from left to right along the OX axis in Fig. 2 at approximately the same speed as the FAAS method. At the same time, Fig. 2 shows a smaller number of elements that can be determined by the GFAAS method compared to the FAAS. The use of GFAAS allows one to determine the presence of fewer than 1 μ g/L of virtually all heavy metals (As, Hg, Pb and Cd), the content of which is regulated for HMPs.

Similarly, Fig. 3 illustrates the comparison results for ICP-AES and ICP-MS detection limits.

The elements are arranged from left to right in order of decreasing the detection limits for the ICP-AES method.

Attention is drawn to a much smaller difference in the sensitivity between the elements located on the left and right parts of Fig. 3 in comparison with Fig. 2. Thus, for the methods of FAAS and GFAAS, the detection limits for the most favourable elements approximately 1000 times better than those for hard-to-detect elements. For the ICP-AES method, this difference does not exceed 100 times, and for ICP-MS amounts to a factor of 10. Thus, the use of hightemperature plasma source (ICP) is much more efficient in suppressing the difference in the excitation of different atoms compared to the processes in relatively cold flames or heated graphite cuvettes.



Elements

Fig. 3. Detection limits for elemental impurities by ICP-AES (shaded dots) and ICP-MS (open dots)

The application of the ICP-AES provides a detection limit at a level not less than $1 \mu g/L$ for about half of all elements, but at a level of $10 \mu g/L$ for the rest analytes. For the most favourable cases, the sensitivity improves to $0.1 \mu g/L$ or even better. The use of ICP-MS provides a detection limit, usually not worse than $0.01 \mu g/L$. As is shown in Fig. 3, the application of both methods provides an opportunity to determine more elements in comparison with atomic absorption techniques.

Conclusions

The results obtained allow us to conclude that the methods of ICP-MS and GFAAS provide the greatest potential for determining the low and ultra-low concentrations of chemical elements in medicinal plants and HMPs. The other two methods, FAAS and ICP-AES, are limited to the analysis of the main essential elements of plants and the largest impurities.

The main drawback of GFAAS is, in essence, its mono-element nature, which makes it very slow in the routine analysis. ICP-AES is an efficient method for multi-elemental rapid-analysis, but its sensitivity is limited.

The mass-spectrometry has high sensitivity, a wide linear dynamic range of concentrations, a low detection limit, ease and speed of measurement, and the possibility of multielement analysis. Thus, ICP-MS is the most efficient method for determining ultra-low concentrations.

However, the interference of mass peaks is typical for ICP-MS. It is formed not only by impurities but also by polyatomic ions with the participation of argon, as well as atoms of gases from the air (C, N and O) or matrices (O, N, H, P, S and Cl). Therefore, a correct sample preparation, which guarantees minimisation of impurity contamination and loss of analytes becomes the most crucial stage of analytical applications of ICP-MS.

Bibliography

- US Pharmacopeia, <232> Elemental Impurities Limits. – The US Pharmacopeial Convention, 39 ed., 2013. – P.151–153.
- [2] Q3D Elemental Impurities. Guidance for Industry. USA: ICH, 2015. – 85 p.
- [3] Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. European Medicines Agency, Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4446/2000. – London: EMA, 2008. – 34 p.
- Yan, X. L. Arsenic accumulation and resistance mechanism in Panax notoginseng, a traditional rare medicinal herb / X. L. Yan, L. Y. Lin, X. Y. Liao, W. B. Zhang // Chemosphere. - 2012. - Vol. 87. - P. 31-36. Way of access: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.049
- [5] Barthwal, J. Heavy Metal Accumulation in Medicinal Plants Collected from Environmentally Different Sites / J. Barthwal, S. Nair, P. Kakkar // Biomedical and environmental sciences. – 2008. – Vol. 21. – P. 319– 324. Way of access: <u>https://doi.org/10.1016/S0895-3988(08)60049-5</u>
- [6] Okem, A. Determination of total and bioavailable heavy and trace metals in South African commercial herbal concoctions using ICP-OES / A. Okem, C. Southway, A. R. Ndhlala, J. Van Staden // South African Journal of Botany. – 2012. –Vol. 82. –P. 75–82. Way of access: https://doi.org/10.1016/j.sajb.2012.07.005
- [7] Gupta, S. Volatile (As and Hg) and non-volatile (Pb and Cd) toxic heavy metals analysis in rhizome of Zingiber officinale collected from different locations of North Himalayas Western by Atomic Absorption Spectroscopy / S. Gupta, P. Pandotra, A. P. Gupta, J. K. Dhar, G. Sharma, G. Ram, M. K. Husain, Y. S. Bedi // Food and Chemical Toxicology. - 2010. - Vol. 48. -P. 2966-2971. Way of access: https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.034
- [8] Muller, A. L. H. Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements / A. L. H. Muller, J. S. S. Oliveira, P. A. Mello, E. I. Muller, E. M. M. Flores // Talanta. – 2015. – Vol. 136. – P. 161–169. Way of access: http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.023
- [9] Li, G. Elemental Impurities in Pharmaceutical Excipients / G. Li, D. Schoneker, K. L. Ulman, J. J. Sturm, L. M. Thackery, J. F. Kauffman // Journal of Pharmaceutical Sciences. - 2015. - Vol. 104. - P. 4197-4206. Way of access: http://doi.org/10.1002/jps.24650
- [10] Balaram, V. Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals Status,

challenges and moving frontiers / V. Balaram // Trends in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 80. – P. 83–95. Way of access: http://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.001

- [11] Støvinga, C. Development and validation of an ICP-OES method for quantitation of elemental impurities in tablets according to coming US pharmacopeia chapters / C. Støvinga, H. Jensen, B. Gammelgaard, S. Stürupb // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. - 2013. - Vol. 84. - P. 209-214. Way of access: http://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.06.007
- [12] Wollein, U. Potential metal impurities in active pharmaceutical substances and finished medicinal products A market surveillance study / U. Wollein, B. Bauer, R. Habernegg, N. Schramek // European Journal of Pharmaceutical Sciences. 2015. Vol. 77. P. 100–105. Way of access: http://doi.org/10.1016/j.ejps.2015.05.028
- Balcaen, L. Inductively coupled plasma Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements A tutorial review / L. Balcaen, E. Bolea-Fernandez, M. Resano, F. Vanhaecke // Analytica Chimica Acta. 2015. Vol. 894. P. 7-19. Way of access: http://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.053
- [14] Singh, S. A critical review on the use of modern sophisticated hyphenated tools in the characterization of impurities and degradation products / S. Singh, T. Handa, M. Narayanam, A. Sahu, M. Junwal, R. P. Shah // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2012. Vol. 69. P. 148–173. Way of access: http://doi.org/10.1016/j.jpba.2012.03.044
- [15] Lewen, N. The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals / N. Leven // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2011. Vol. 55. P. 653-661. Way of access: https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.11.030
- [16] Hill, S. J. Basic Concepts and Instrumentation for Plasma Spectrometry / S. J. Hill, A. Fisher, M. Foulkes // Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications; 2nd ed.: Sheffield Analytical Chemistry; S J. Hill (Eds.). – John Wiley & Sons, 2008. – P. 88–90.
- [17] Kaushik, D. Current issues in Authentication and Quality control of Natural Products / D. Kaushik, M.K. Pandey, A. Sharma // Res. Plant. Biol. – 2014. – Vol. 4, N 5. – P. 57–64.
- [18] Tyler, G. AA or ICP which do you choose? / G. Tyler // Chemistry in Australia. – 1992. – Vol. 59, N 4. – P. 150– 152.
- [19] Tyler, G. ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. In: ICP Optical Emission Spectroscopy. Technical Note 05 / G. Tyler. – Jobin Yvon S.A.S, Horiba Group, Longjumeau, France. – 11 p. Way of access: http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific /Downloads/OpticalSchool CN/TN/ICP/ICP-OES ICP-MS and AAS Techniques Compared.pdf
- [20] Tyler, G. ICP-MS, or ICP-AES and AAS?—a comparison / G. Tyler. – Varian, Australia, 1994. – 29 p.
- [21] Забокрицкий, М. П. Критерии выбора спектрального метода применительно к анализу микроэлементов в биологических объектах / М. П. Забокрицкий, В. В. Сабуров // Микроэлементы в медицине. - 2014. - Т. 15, N 4. - С. 29-38.

- [22] Fassel, V. A. Inductively coupled plasmas / V. A. Fassel,
 R. N. Kniseley // Analytical Chemistry. 1974. –
 Vol. 46, N 13. P. 1155A–1164.
- [23] Fuller, C. W. Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry. The Chemical Society / C. W. Fuller. – Burlington House, London, 1977. – 127 p.
- [24] AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis. – U.S.A. Thermo Elemental, 2001. –20 p.

References

- US Pharmacopeia. (2013). <232> Elemental Impurities

 Limits. (39 ed., pp.151-153). The US Pharmacopeial Convention.
- [2] Q3D Elemental Impurities. Guidance for Industry. (2015). USA: ICH.
- [3] Guideline on the specification limits for residues of metal catalysts or metal reagents. (2008). (European Medicines Agency, Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4446/2000). –London: EMA.
- Yan, X. L., Lin, L. Y., Liao, X. Y., Zhang, W. B. (2012). Arsenic accumulation and resistance mechanism in Panax notoginseng, a traditional rare medicinal herb. *Chemosphere*, 87, 31–36. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.049</u>
- [5] Barthwal, J., Nair, S., Kakkar, P. (2008). Heavy Metal Accumulation in Medicinal Plants Collected from Environmentally Different Sites. *Biomed. Environ. Sci.*, 21, 319-324. <u>https://doi.org/10.1016/S0895-3988(08)60049-5</u>
- [6] Okem, A., Southway, C., Ndhlala, A. R., Van Staden, J. (2012). Determination of total and bioavailable heavy and trace metals in South African commercial herbal concoctions using ICP-OES. S. Afr J. Botany, 82, 75–82. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2012.07.005
- [7] Gupta, S., Pandotra, P., Gupta, A.P., Dhar, J.K., Sharma, G., Ram, G., Husain, M.K., Bedi, Y.S. (2010). Volatile (As and Hg) and non-volatile (Pb and Cd) toxic heavy metals analysis in rhizome of Zingiber officinale collected from different locations of North Western Himalayas by Atomic Absorption Spectroscopy. *Food Chem. Toxicol.*, 48, 2966–2971. https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.034
- [8] Muller, A. L. H., Oliveira, J. S. S., Mello, P. A., Muller, E. I., Flores, E. M. M. (2015). Study and determination of elemental impurities by ICP-MS in active pharmaceutical ingredients using single reaction chamber digestion in compliance with USP requirements. *Talanta*, *136*, 161–169. http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.023
- [9] Li, G., Schoneker, D., Ulman, K. L., Sturm, J. J., Thackery, L. M., Kauffman, J. F. (2015). Elemental Impurities in Pharmaceutical Excipients. *J. Pharmac. Sci.*, 104, 4197– 4206. <u>http://doi.org/10.1002/jps.24650</u>
- [10] Balaram, V. (2016). Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals – Status, challenges and moving frontiers. *Trends in Anal. Chem.*, 80, 83–95. http://doi.org/10.1016/j.trac.2016.02.001
- [11] Støvinga, C., Jensen, H., Gammelgaard, B., Stürup, B. (2013). Development and validation of an ICP-OES

method for quantitation of elemental impurities in tablets according to coming US pharmacopeia chapters. *J. Pharmac. Biomed. Anal., 84,* 209–214. http://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.06.007

- [12] Wollein, U., Bauer, B., Habernegg, R., Schramek, N. (2015). Potential metal impurities in active pharmaceutical substances and finished medicinal products A market surveillance study. *Eur. J. Pharmac. Sci.*, *77*, 100–105. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejps.2015.05.028
- [13] Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M., Vanhaecke, F. (2015). Inductively coupled plasma -Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements - A tutorial review. *Anal. Chim. Acta, 894,* 7-19. http://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.053
- [14] Singh, S., Handa, T., Narayanam, M., Sahu, A., Junwal, M., Shah, R. P. (2012). A critical review on the use of modern sophisticated hyphenated tools in the characterization of impurities and degradation products. *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, 69, 148–173. http://doi.org/10.1016/j.jpba.2012.03.044
- [15] Lewen, N. (2011). The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals. *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, 55, 653-661. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2010.11.030
- [16] Hill, S. J., Fisher, A., Foulkes, M. (2008). Basic Concepts and Instrumentation for Plasma Spectrometry. In S. J. Hill (Ed.), *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications* (2nd ed., pp. 88-90). New York, USA: John Wiley & Sons.
- [17] Kaushik, D., Pandey, M. K., Sharma, A. (2014). Current issues in Authentication and Quality control of Natural Products. *Res. Plant. Biol.*, 4(5), 57-64.
- [18] Tyler, G. (1992). AA or ICP which do you choose? *Chemistry in Australia. 59(4)*, 150-152.
- [19] Tyler, G. ICP-OES, ICP-MS and AAS Techniques Compared. In: ICP Optical Emission Spectroscopy. Technical Note 05. J. Yvon S.A.S, Horiba Group, Longjumeau, France. Retrieved from http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific /Downloads/OpticalSchool CN/TN/ICP/ICP-OES_ICP-MS and AAS Techniques Compared.pdf
- [20] Tyler, G. (1994). *ICP-MS, or ICP-AES and AAS?—a comparison*. Australia: Varian.
- [21] Zabokritskii, M.P., Saburov, V.V. (2014). [Criteria of spectral method selecting as regards trace element analysis In biological objects]. *Mikroelementy v medicine – Microelements in Medicine*, 15(4), 29-38 (in Russian).
- [22] Fassel, V. A., Kniseley, R. N. (1974). Inductively coupled plasmas. Anal. Chem., 46(13), 1155–1164.
- [23] Fuller, C.W. (1977). *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectrometry*. London, UK: The Chemical Society.
- [24] AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis. (2001). U.S.A: Thermo Elemental. Retrieved from <u>http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Article s/articlesFile_18407.pdf</u>

Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія

Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984 journal homepage: http://chemistry.dnu.dp.ua



UDC 543.612.2+543.422.7

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SCANDIUM IN ALLOY 01570

Anna Yu. Chernyavskaya, Larisa P. Sidorova, Lidiya A. Ivanitsa*, Tatyana S. Chmilenko, Fedor A. Chmilenko

Oles Honchar Dnipro National University, Ukraine, Dnipro, 72 Gagarina Avenue, 49010 Received 17 November 2017; revised 23 November 2017; accepted 21 December 2017

Abstract

The complexation of scandium with chromazurol S and eriochromcyanine R in the presence of cationic polyacrylamide (brand «FO») with different charge density was investigated by spectrophotometry. The formation of ternary metal-polymeric complexes of organic reagent – polyacrylamide – scandium was established. The composition of ternary metal-polymer complexes determined by the ternary Gibbs-Rosenbaum diagram were 6:3:1 for ECC – F04650 – Sc, 1:1:1 and 1:3:1 for XAS – F04400 – Sc. The system of ECC – F04700 – Sc is proposed as analytical form for spectrophotometric determination of scandium due to high molar absorbtivity for this complex determined from the slope of the calibration graph (7.2·10⁴ mol⁻¹·L·cm⁻¹). The proposed technique allows to determine Sc³⁺ in the range of concentrations 9 – 90 µg/L. The limit of determination is 5.5 µg/L. The sample of scandium-containing alloy 01570 was analyzed by proposed technique (Sr=0.054). The scandium was preliminarily separated from disturbing components by the precipitation with NaOH. The correctness of the rezults is confirmed by the standard procedure technique.

Key words: organic reagent; polyelectrolyte; scandium; ternary metal-polymer complex; polyacrylamide flocculant

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ СКАНДІЮ В СПЛАВІ 01570

Анна Ю. Чернявська, Лариса П. Сидорова, Лідія О. Іваниця, Тетяна С. Чмиленко, Федір О. Чмиленко

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Україна, м Дніпро, пр. Гагаріна, 72, 49010

Анотація

В роботі розглянуто комплексоутворення скандію з хромазуролом S та еріохромціаніном R в присутності катіонних поліакриламідів марки FO з різною густиною заряду. Встановлено утворення потрійних металополімерних комплексів органічний реагент – поліелектроліт – скандій. Визначено склад вище зазначенних потрійних металополімерних комплексів. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення скандію після попередньо виділення осадженням з NaOH у вигляді аналітичної форми ЕХЦ – FO 4700 – Sc у інтервалі концентрацій Sc³⁺ 9 – 90 мкг/л. Методику апробовано при аналізі сплаву 01570.

Ключові слова: органічний реагент; поліелектроліт; скандій; потрійний металополімерний комплекс; поліакриламідний флокулянт



^{*}Corresponding author: Tel.: 380567766014; e-mail address: <u>lidiya.ivanitsa@gmail.com</u> © 2017 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081712

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКАНДИЯ В СПЛАВЕ 01570

Анна Ю. Чернявская, Лариса П. Сидорова, Лидия А. Иваница, Татьяна С. Чмиленко, Федор А. Чмиленко

Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, Украина, г. Днипро, пр. Гагарина, 72, 49010

Аннотация

В работе рассмотрено комплексообразование скандия с хромазуролом S и эриохромцианином R в присутствии катионных полиакриламидов марки FO с различной плотностью заряда. Установлено образование тройных металлополимерных комплексов органический реагент – полиэлектролит – скандий. Определен состав указанных выше тройных металлополимерных комплексов. Предложена методика спектрофотометрического определения скандия после предварительного отделения осаждением с NaOH в виде аналитической формы ЭХЦ – FO 4700 – Sc в интервале концентраций Sc³⁺⁹ – 90 мкг/л. Методику апробировано при анализе сплава 01570.

Ключевые слова: органический реагент; полиэлектролит; скандий; тройной металлополимерный комплекс, полиакриламидный флокулянт

Введение

Скандий - перспективный конструкционный материал для авиа- автомобиле- и ракетостроения силу своей В высокой теплостойкости. высокой легкости. прочности химической стойкости. и Практически примесь до 0.35% скандия увеличивает теплостойкость и прочность алюминиевых сплавов, таких как АМг6 (1570), 1460, А356 до 3 раз [1-5].

Для определения скандия в промышленных объектах используют спектрофотометрический [6; 7], атомноабсорбционный эмисионный [8], спектрографический [9] анализ. Наиболее распространенным является спектрофотометрический [10]. метод Для фотометрического метода количественного определения скандия в сложных объектах были предложены различные органические реагенты, имеющие высокую чувствительность, но сравнительно низкую селективность. Среди них эриохромцианин R (ЭХЦ) [11; 12], хромазурол S (XAS) [13; 14], арсеназо III [15], хлорцианформазан и другие реагенты [16].

чувствительности Для повышения И селективности спектрофотометрического определения скандия применяют экстракцию различными органическими растворителями, такими как Cyanex 272 [15], бис (трифлуорометилсульфонил)имид [17], изопропиловый спирт – вода – натрия нитрат - калия роданид [18; 19]. При выборе экстрагента для скандия, наряду с такими характеристиками, как полнота извлечения и избирательность, необходимо учитывать летучесть. токсичность и а также экономичность. Этим требованиям наиболее

полно отвечают двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров типа полиэтиленгликолей (ПЭГ), которые используются для разделения, концентрирования и определения редких, радиоактивных элементов, например полиэтиленгликоль натрия системы _ (аммония) нитрат – вода [20].

Еще одним перспективным направлением чувствительности повышения селективности спектрофотометрических методик является применение поверхностновеществ (ПАВ), таких активных как цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) [11; 13] и полиэлектролитов [14; 21-22]. При введении полиэлектролитов или ПАВ растут молярные коэффициенты светопоглощения повышается контрастность реакций. Как правило, есть две модели механизма действия ΠAB: солюбилизация И формирование тройных комплексов. В присутствии ПАВ гидрофобные молекулы становятся растворимыми в водной среде [21; 23]. Приведены данные комплексообразования скандия с ЭХЦ в присутствии катионных ПАВ: ШПХ. цетилтриметиламмоний бромида, додецилтриметиламмоний бромида, неионного ПАВ - тритона Х-100, анионного додецилсульфата натрия. С ЭХЦ. модифицированным ΠAB, скандий определяют в синтетических сплавах и водах [11], моназите [12]. Исследовано комплексообразование скандия с ХАЗ в присутствии ЦПХ, смеси ЦПХ и тритона Х-100, смеси катионных и анионных ПАВ, неионных ПАВ. Скандий определяют C XAS. модифицированным ПАВ, в искусственных образцах рудах, синтетических оксида лантана и иттрия [11]. Описана реакция

скандия с хромазуролом S и анионным ПАВ лаурилсульфатом натрия, которая имеет в присутствии некоторых аминов высокую чувствительность. Установлено образование 6.2 - 8.5 при рН многокомпонентного комплекса с молярным коэффициентом $1.0.10^{5}$ поглощения И соотношением Sc : ПАВ=1 : 2 [11].

Преимуществами полиэлектролитов перед ПАВ в качестве модификаторов реакции является низкая токсичность и стоимость. Поэтому целью работы было оценить возможность модификации наиболее широко используемых реагентов на Sc³⁺, а именно XAS и ЭХЦ, катионными полиакриламидами (КПАА) марки FO.

Экспериментальная часть

В работе использованы органические реагенты хромазурол S и эриоромцианин R фирмы "Fluka"; катионный флокулянт – сополимер акриламида и метилхлорида ADAM фирмы "SNF Floerger" с плотностью заряда от 5 до 95% и молекулярными массами 4·10⁶ и 8·10⁶ г/моль (рис. 1).



Fig. 1. Structural formula, charge density and molecular weight of CPAA brand FO.

Рис. 1. Структурная формула, плотность заряда и молекулярная масса КПАА марки FO.

Растворы красителей ХАЅ и ЭХЦ, раствор КПАА (0.1 г/л) готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Раствор Sc³⁺ (1·10⁻³ моль/л) готовили из стандартного образца СЗП 55-2013. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом. Все реактивы, использованные в работе, были марки не ниже «х.ч.». Необходимые значения рН устанавливали раствором щелочи (NaOH) или минеральной кислоты (HNO₃) и контролировали на универсальном иономере ЭВ – 74 со стеклянным электродом ЭСЛ – 6307 и хлоридсеребряным электродом сравнения. плотность измеряли Оптическую на спектрофотометре SPECORDM-40 и СФ-46 в кювете с толщиной слоя 2 см.

Результаты и их обсуждение

Максимумы светопоглощения комплексов Sc – XAS и Sc – ЭХЦ находятся при 540 и 535 нм, соответственно [10]. Введение КПАА позволяет получить тройные металлополимерные комплексы (ТМПК) XAS – FO - Sc (λ_{max} = 620 нм) и ЭХЦ – FO – Sc (λ_{max} = 590 нм). По спектрам на рис. 2 видно смещение максимума светопоглощения в присутствии КПАА (на 70 нм и 50 нм для XAS ЭХЦ. соответственно) и увеличение И оптической плотности (до 40% и 20% для XAS и ЭХЦ, соответственно).

Экспериментально установлено, что комплекс скандия с XAS и ЭХЦ образуется в области рН 4-7, максимальный выход комплекса соответствует рН 5. Введение модификатора практически не влияет на интервал рН существования комплекса. Кривые зависимости оптической плотности растворов комплексов скандия с XAS от pH среды в отсутствии и присутствии КПАА имеют максимум при рН 5 (рис. За). При дальнейшем увеличении pH, вплоть до pH 7, оптическая плотность уменьшается на 10-16% (в присутствии FO с плотностью заряда 30-70%) и на 40% (при добавлении FO с плотностью заряда 95%), поэтому для дальнейших исследований выбрали рН 5. Зависимости оптической плотности растворов комплексов Sc – ЭХШ от pH (рис. 3b) выходят на плато в интервале рН 5-7 (в присутствии среднезаряженных образцов FO). Лишь при добавлении FO с плотностью заряда 95% наблюдается незначительное уменьшение оптической плотности (рис. 3b. Оптимальным кр. 5). для комплексообразования Sc³⁺ с ЭХЦ выбрали значение рН 5.5 (рис. 3).



Fig. 2. Absorption spectra of scandium complexes with XAS (a) and ECC (b) in the absence (1) and the presence (2 – 5) of CPAA. The charge density of CPAA,%: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{ECC}=2\cdot10^{-5} \text{ mol/L}$, $C_{FO}=20 \text{ mg/L}$, $C_{Sc}=2\cdot10^{-5} \text{ mol/L}$; $\ell=20 \text{ mm}$, pH=5.5 (a), 5.0 (b).

Рис. 2. Спектры поглощения комплексов скандия с ХАЅ (*a*) и ЭХЦ (*б*) в отсутствии (1) и присутствии (2 – 5) КПАА. Плотность заряда КПАА, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95(5). С_{ехц}=2·10⁻⁵ моль/л, С_{хАЅ}=1.5·10⁻⁵ моль/л, С_{F0}=20 мг/л, С_{Sc}=2·10⁻⁵ моль/л; ℓ=2 см, pH=5.5 (*a*), 5.0 (*б*).



Fig. 3. Dependence of the optical density of scandium complexes with XAS (*a*) and ECC (*b*) in the absence (1) and the presence (2 – 5) of CPAA on the pH of the medium. The charge density of CPAA,%: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{ECC}=2\cdot10^{-5}$ mol/L, $C_{XAS}=1.5\cdot10^{-5}$ mol/L, $C_{FO}=20$ mg/L, $C_{SC}=2\cdot10^{-5}$ mol/L; $\ell=20$ mm, $\lambda=620$ nm (*a*), 590 nm (*b*).

Рис. 3. Зависимость оптической плотности комплексов скандия с XAS (*a*) и ЭХЦ (*b*) в отсутствии (1) и присутствии (2 – 5) КПАА от рН среды. Плотность заряда КПАА, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95(5). С_{ЕХЦ}=2·10⁻⁵ моль/л, С_{ХАS}=1.5·10⁻⁵ моль/л, С_{F0}=20 мг/л, С_{Sc}=2·10⁻⁵ моль/л; ℓ=2см, λ=620 нм (*a*), 590 нм (*b*).

Изучено концентрации влияние FO полиакриламидов марки на аналитический сигнал системы краситель -(алгоритм приготовления FO – Sc ТМПК соответствует порядку записи компонентов тройной системы). Оптическая плотность растворов системы XAS – FO – Sc линейно возрастает В интервале концентраций (0.5 – 15)·10⁻⁶ осново-моль/л (в пересчете на заряженные звенья). При концентрации модификатора более 15.10-6 осново-моль/л, оптическая плотность практически

постоянна. Соотношение компонентов FO: ЭХЦ соответствует 1:2, а для FO: XAS составляет 1:1. Составы комплексов Sc – XAS и Sc – ЭХЦ при C_{FO} =8 мкг/л не меняются независимо от плотности заряда полимерамодификатора, и равны 1:4 и 1:6, соответственно.

Для систем ЭХЦ – FO 4650 – Sc и XAS – FO 4400 – Sc построены тройные диаграммы соотношения компонентов, которые отражают зависимость оптической плотности системы от концентрации трех компонентов (рис. 4). Замыкание изохром на диаграммах свидетельствует об образовании таких ТМПК, как ЭХЦ: FO 4650: Sc состава 6:3:1 (рис. 4а) и для косплекса XAS: FO 4400: Sc составов 1:1:1 и 1:3:1 (рис. 4b). Преимуществом системы ЭХЦ – FO 4700 – Sc перед XAS – FO 4700 – Sc является образование одного комплекса, который выбран нами в качестве аналитической формы для определения скандия.



Fig. 4. The ternary diagram of the components ratio in the systems XAS – FO 4400 - Sc³⁺ (*a*) and ECC – FO 4650 - Sc³⁺ (*b*). (pH 5.0, ℓ=20 mm, λ=590 nm (*a*), 620 nm (*b*)).

Рис. 4. Треугольник соотношения компонентов в системе ЕХЦ – FO 4650 - Sc³⁺ (*a*) и XAS – FO 4400 - Sc³⁺ (*б*). (pH 5.0; ℓ=2 см; λ=590 нм (*a*), 620 нм (*б*)).

Оптическая плотность линейно зависит от концентрации Sc³⁺ в интервале 4.5 200 мкг/л определении при С модифицированным реагентом XAS - FO и 3.6 - 90 мкг/л при определении с ЭХЦ - FO. дальнейшего использования Для нами выбрана система ЭХЦ - FO 4700 - Sc как более чувствительная (табл. 1).

В табл. 2 приведены характеристики градуировочного графика для определения Sc³⁺ аналитической системой ЕХЦ – FO 4700 – Sc³⁺. Предел обнаружения рассчитывали по формуле: 3S_a/tgα; предел определения по

формуле: 10S_a/tgα, где S_a – стандартное отклонение холостого опыта, tgα – угол наклона градуировочного графика.

Table 1

Molar absorbtivity of Sc complexes with ECC and XAS at modification by FO with different charge density Таблица 1

олица 1

Молярные коэффициенты светопоглощения комплексов Sc с ЭХЦ и XAS при модификации FO с разной плотностью заряда

	Мо	Molar absorbtivity, mol ⁻¹ ·L·cm ⁻¹				
Reagent	F04400	F04650	F04700	F04990SH		
XAS	$5.0.10^{4}$	7.0·10 ⁴	5.0·10 ⁴	5.1·10 ⁴		
ECC	6.3·10 ⁴	5.3·104	7.2·10 ⁴	4.2·10 ⁴		

Table 2

Characteristics of the calibration graph for the determination of Sc³⁺ in the form EXC - FO 4700 - Sc³⁺

Таблица 2

Характеристики градуировочного графика для определения Sc³+в виде аналитической системы ЕХЦ - FO 4700 – Sc³+

The calibration graph equation (C, µg/L)	R ²	Linearity interval, μg/L	Limit of determination, μg/L	Minimum Detectable Value, μg/L
A=0.069+3.099·C	0.9914	9.0 - 90.0	5.5	15.5

Изучение мешающего влияния посторонних ионов на определение Sc³⁺ в виде ЭХЦ(XAS) – FO 4700 – Sc

Хромазурол S и эриохромцианин R при pH 5 образуют комплекс с алюминием, который является основным компонентом сплава 01570. Поэтому нами изучено влияние КПАА марки FO на спектры комплекса алюминия с XAS и ЭХЦ (рис. 5)



Fig. 5. Absorption spectra of the system EXC – FO 4700 – Sc³⁺ (1) and ECC – FO 4700 – Sc³⁺ – Al³⁺ (2). C_{ECC}=2·10⁻⁵ mol/L, C_{FO}=20 mg/L, C_{Sc}=2·10⁻⁵ mol/L; C_{Al}=2·10⁻⁵ mol/L, pH 5.0, ℓ =20 mm

Рис. 5. Спектры поглощения системы ЕХЦ – FO 4700 – Sc³⁺ (1) и ЕХЦ – FO 4700 – Sc³⁺ – Al³⁺ (2). С_{ЕХЦ} = $2 \cdot 10^{.5}$ моль/л, C_{FO} = 20 мг/л, C_{Sc} = $2 \cdot 10^{.5}$ моль/л; C_{Al} = $2 \cdot 10^{.5}$ моль/л, pH 5.0, ℓ =2 см.

Проведением модификации ЭХЦ или XAS вдением FO 4700 перед определением Sc³⁺ не удалось устранить мешающее влияние ионов алюминия, которое проявляется даже при Al³⁺. двукратном избытке Скандий рекомендуют отделять ОТ алюминия осаждением с NaOH [10]. При осаждении раствором NaOH сопутствующие скандию редкоземельные элементы, Fe Mn и осаждаются; а щелочные И щелочноземельные металлы, Be, Al, W и Mo остаются в Мешающее растворе. влияние других компонентов сплава 01570 на оптическую ЕХЦ – FO 4700 – Sc³⁺ системы плотность представлено в табл. 3.

Осаджение Sc проводили из теплого раствора при помощи 1 моль/л раствора NaOH. Фильтровали через стеклянный фильтр, полученный осадок растворяли в разбавленной азотной кислоте. Для спектрофотометрического определения скандия в колбе на 25 мл готовили раствор, содержащий 5 мл растворенного осадка, 0.5 мл 1·10⁻³ М раствора ЭХЦ и 1 мл 0.1 г/л раствора FO 4700. Параллельно, в колбе на стандартный 25 мл готовили раствор, содержащий 0.5 мл 1·10-3 М раствора ЕХЦ, 1 мл 0.1 г/л раствора FO 4700 (концентрация

скандия в стандартном растворе соответствовала его концентрации в 5 мл растворенного осадка). Устанавливали рН 5.5 добавлением растворов HNO_3 (0.1 M), контролируя значение рН на иономере. Объем доводили до метки бидистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при 590 нм в кюветах с ℓ =5 см (табл. 5).

Table 3

Influence of the components of alloy 01570 on the absorbance of the system ECC – FO 4700 – Sc³⁺ Таблица 3

Влияние компонентов сплава 01570 на оптическую плотность системы ЕХЦ – FO 4700 – Sc³⁺

The interfering	Concentration, M	
component	(ratio Sc : Me)	ΔΑ,%
Al ³⁺	1·10 ⁻² (1 : 500)	200
Fe ³⁺	4·10 ⁻⁵ (1 : 2)	4.2
Cu ²⁺	2·10 ⁻⁵ (1 : 1)	4.1
Zn ²⁺	2·10 ⁻⁵ (1 : 1)	4.1
Mg ²⁺	8·10 ⁻⁴ (1:40)	2.6

Методика спектрофотометрического определения Sc³⁺ после предварительного осаждения из модельного раствора сплава 01570.

Модельный раствор сплава 01570 готовили согласно данным табл. 4.

Table 4 Data for the preparation of model solution of alloy 01570

Таблица 4

Данные для приготовления модельного раствора сплава 01570

Metal	C, mol/L	Metal	C, mol/L
Sc	5.0·10 ⁻⁵	Zn	1.7.10-5
Al	$1.0 \cdot 10^{-2}$	Mg	7.5·10 ⁻⁴
Fe(II)	$4.0 \cdot 10^{-5}$	Mn(II)	$1.0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1.7 \cdot 10^{-5}$		

Table 5

The optical density of solutions at 590 nm

Таблица 5

Значение оптической плотности растворов при 590 нм

Analytical system ECC – FO 4700 – Sc ³⁺	Model alloy dissolved after precipitation
0.31	0.30

Как видно из табл. 5, предварительное осаждение ионов Sc³⁺ позволяет устранить Al³⁺ мешающее влияние И проводить дальнейшее определение Sc³⁺ в виде системы ЕХЦ – FO 4700 – Sc³⁺. Ha основании экспериментальных данных разработана методика спектрофотометрического определения Sc³⁺в сплаве 01570.

Методика спектрофотометрического определения Sc³⁺ в сплаве 01570. Для построения градуировочного графика в колбы на 25 мл вносили 0.5 мл 1·10⁻³ моль/л раствора ЕХЦ, 1 мл 0.1 г/л раствора FO 4700, 0 – 1.2 мл (с шагом по 0.2 мл) раствора Sc³⁺ (2·10⁻⁴ моль/л), устанавливали рН 5.5 и измеряли оптическую плотность при длине волны 590 нм.

Для анализа брали навеску сплава 01570 (содержание скандия от 0.15 до 0.35 %) массой 0.2500 г, растворяли при нагревании в концентрированной HNO₃. После полного растворения минерализат кипятили втечение 2 мин. Охлажденный минерализат переносили в мерную колбу емкостью 100 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Для анализа отбирали аликвоту минерализата объемом 1 мл и проводили осаждение и определение по описанной выше методике. Результаты определения Sc³⁺ проверены альтернативной методикой по ГОСТ 11739.25-90 [24]. Результаты определения представлены в табл. 6. Проверка по критерию Фишера (F_{эксп}<F_{табл}) подтвердил отсутствие различий В воспроизводимостях результатов. Правильность предложенной и стандартной методики проверяли по критерию Стьюдента (t_{эксп}<t_{табл}), который показал отсутствие систематической погрешности при определении Sc³⁺.

Table 6

Results of Scandium content determination in alloy 01570 by developed and alternative technique Таблица 6

Результаты определения содержания скандия в сплаве 01570 разработанной и альтернативной методикой

Technique	ECC – FO 4700 – Sc ³⁺	GOST 11739.25-90	
Sc, %	0.266	0.260	
Sr	0.054	0.056	
F-test	Fexperimental=1.8 <f0.95;2;2=19< td=""></f0.95;2;2=19<>		
t-test	texperimental=0.6 <t0.95;2;2=4.3< td=""></t0.95;2;2=4.3<>		
N		0. 1	

Note: $F_{(P;f_1;f_2)}$ – Fisher's test; $t_{(P;f_1;f_2)}$ – Student's t test.

Выводы

Изучено комплексообразование скандия с хромазуролом S и эриохромцианином R в присутствии КПАА марки FO с различной плотностью заряда. Среди ряда изученных FO подобран КПАА марки наиболее эффективный модификатор для XAS и ЭХЦ -FO 4700. Соотношение, позволяющее получить аналитический максимальный сигнал, определено по тройной диаграмме и

составляет ЕХЦ : FO : Sc = 6 : 3 : 1. Система ЕХЦ – FO4700 – Sc (ϵ =7.2·10⁴ моль-1·л·см⁻¹) предложена как аналитическая форма для спектрофотометрического определения скандия в интервале концентраций Sc³⁺ 9 – 90 мкг/л. Методика апробирована при анализе образца скандийсодержащего сплава 01570, после предварительного отделения от мешающих компонентов осаждением с NaOH. Предел определения Sc³⁺ по предложенной методике составляет 5.5 мкг/л. Правильность определения подтверждена стандартной методикой по ГОСТ 11739.25-90.

Библиографические ссылки

- [1] Lim Y.P. Effect of heat treatment on gravity die-cast Sc-A356 aluminium alloy / Y. P. Lim W. H. Yeo A. Masita // Manufacturing Rev. – 2017, Vol.4, N 3. – P. 1–4.
- [2] Effect of Sc addition on the microstructure and wear properties of A356 alloy and A356-TiB2 in situ composite / S. L. Pramod, A. K. Prasada Rao, S. R. Bakshi // Materials and Design. – 2015. Vol. 78. – P. 85–94.
- [3] Effect of Sc addition on microstructure and mechanical properties of 1460 alloy / J. Ma, D. Yan, L. Rong, Y. Li // Progress in Natural Science: Materials International. – 2014. – Vol. 24. – P. 13–18.
- [4] Повышение механических свойств при изменении структуры способом наномодификации алюминиевых сплавов / Н. Е. Калинина, Е. А. Джур, З. В. Вилищук [и др.] // Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Ракетно-космічна техніка. – 2013. – Т. 21, N 4. - С. 29–33.
- [5] Изменение структуры и свойств литейных алюминиевых сплавов при дисперсном модифицировании / Н. Е. Калинина, Е. А. Мусина, В. Т. Калинин [и др.] // Металознавство та термічна обробка металів. – 2014 – Т. 65, N 2. – С. 51–56.
- [6] Спектрофотометрическое определение скандия (III) в вулканогенной породе с помощью бис-(2,3,4триоксифенилазо) бензидина и алифатических аминов / Р. А. Алиева, С. Р. Гаджиева, Т. И. Алиева и др. // Молодой ученый. – 2012. – Т. 38, N 3. – С. 105– 108.
- [7] Гаджиева С. Р. Новая методика фотометрического определения скандия (III) в прикаспийской светлокаштановой почве с бис-(2,3,4тригидроксифенилазо) бензидином в присутсвии диантипирилметана и его гомологов / С. Р. Гаджиева, Т. И. Алиева, Ф. М. Чырагов // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, N 10. – С. 48–51.
- [8] Егорова К.А. Атомно-абсорбционное определение скандия в растворах сложного солевого состава / К. А. Егорова, Ю. В. Соколова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. – Т. 67, N 7. – С. 21–22.
- [9] Жерноклеева К. В. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмисионной спектрометрии с индуктвно-связаной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связаннной плазмой / К. В. Жерноклеева, В. Б. Барановская //

Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, N 11. – С. 20–26.

- [10] Комиссарова Л. Н. Аналитическая химия скандия / Л. Н. Комиссарова. – М.: Эдитроиал УРСС, 2001. – 512 с.
- [11] Sarsam L. A. Spectrophotometric determination of scandium (III) with eriochrome cyanine R and cetylpyridinium chloride – application to waters and synthetic alloys / L. A. Sarsam, W. A. Bashir // J. Raf. Sci. – 2009 – Vol. 20, N 3. – P. 48–65.
- [12] Park Chan-il Spectrophotometric determination of scandium(III) in monazite after separation using Amberlite IRC 718 chelating resin / Chan-il Park, Ki-Won Cha // Bull. Korean Chem. Soc. – 1999. –Vol. 20, N 12. –P. 1409–1412.
- [13] Изучение спектрофотометрического определения скандия в смеси редкоземельных элементов с применением хромазурола S в присутствии бромида цетилпиридиния / Z. Huanzhen, W. Zhi, M.Fengzhi [et al.] // Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal. – 1995. – Vol. 31, N 5. – P. 276–278.
- [14] Влияние водорастворимого полисульфонилпиперидинилметиленгидроксида на взаимодействие скандия (III) с хромазуролом S / Т. С. Чмиленко, З. Г. Ольхова, Л. П. Сидорова и др. // Вопросы химии и химтехнологии. – 2007, N 4. – С. 23–27.
- [15] Karve M. Solvent extraction and determination of scandium (III) with Cyanex 272 as an extractant / M. Karve, B. Vaidya // Indian J. Chem. – 2006. – Vol. 54(A).
 – P. 2658–2660.
- [16] Курбатова Л. Д. Спектрофотометрическое определение скандия с хлорцианформазаном / Л. Д. Курбатова, Д. И. Курбатов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2006. – Т. 72, N 9. – С. 18–20.
- [17] Bieke O. Recovery of scandium (III) from aqueous solutions by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide / O. Bieke, K. Binnemans // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – Vol. 54. – P. 1887–1898
- [18] Симонова Т. Н. Экстракция роданидных комплексов скандия в двухфазных водных системах / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов, А. С. Белодед // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, N 8. – С. 113–117.
- [19] Симонова Т. Н. Экстракционное извлечение и определение разнозарядных ацидокомплексов скандия (III) и церия(IV) в двухфазных водных системах / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов // Вісник Харківського нац. ун-ту. – 2007. – Вип. 15 (38), N 770. – С. 132–136
- [20] Симонова Т. Н. Экстракция и спектрофотометрическое определение скандия в двуфазной водной системе полиэтиленгликольнитрит натрия-вода / Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2, N 1, C. 51–55.
- [21] Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д.: Изд–во ДНУ, 2012. – 224 с.
- [22] Sydorova L. Polyelectrolyte effect on spectrophotometric determination and interaction of scandium (III) with eriochromcyanine / L. Sydorova, A. Chernyavska, T. Chmylenko, F. Chmylenko //

Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 4, N 6(88). – P.53–58.

- [23] Ассоциаты полисульфонилпиперидинилметиленгидроксида с сульфофталеинами и их химико-аналитические свойства / Ф. А. Чмиленко, Ю. М. Пискун, Т. С. Чмиленко и др. // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, N 7. – С. 703–706.
- [24] ГОСТ 11739.25-90 Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения скандия. – Введ. 1991-30-06. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1990. – 7 с.

References

- Lim, Y.P., Yeo, W.H., Masita, A. (2017) Effect of heat treatment on gravity die-cast Sc-A356 aluminium alloy *Manufacturing Rev.* 4 (3) 1 4. https://doi.org/10.1051/mfreview/2017003
- [2] Pramod, S.L. Prasada Rao, A.K. Bakshi, S.R. (2015) Effect of Sc addition on the microstructure and wear properties of A356 alloy and A356-TiB2 in situ composite, *Materials and Design* (78) 85–94. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.04.026
- J. Ma, D. Yan, L. Rong, Y. Li, (2014) Effect of Sc addition on microstructure and mechanical properties of 1460 alloy, *Progress in Natural Science: Materials International* (24) 13–18. <u>https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.01.003</u>
- Kalinina, N.E., Dzhur, E.A., Vilishchuk, Z.V. Nosova, T.V., Agapov,V.A. (2013) [Increase of mechanical properties when the structure is changed by the method of nanomodification of aluminum alloys]. Visnyk Dnipropetrovs'koho universytetu. Seriya: Raketnokosmichna tekhnika - Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Rocket and Space Technology. 21 (4), 29–33 (in Russian). http://www.dnu.dp.ua/docs/visnik/ftf/program 56b2 4a85067c8.pdf
- [5] Kalinina, N. E., Musina, E. A, Kalinin, V. T., Vilishchuk, Z. V., Bekesh, E. C (2014) [Changes in the structure and properties of cast aluminum alloys with a dispersed modification]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv - Metallurgy and thermal treatment of metals.* 65 (2), 51–56 (in Russian).
- [6] Alieva, R. A., Gadzhiyeva, S. R, Aliyev, T. I., Chyragov, F. M., Rafiyeva. G. L., Abdullayev, R. A. (2012)
 [Spectrophotometric determination of scandium (III) in volcanogenic breed with the use of bis (2,3,4-trioxyphenylazo) benzidine and aliphatic amines]. *Molodoy uchenyy - Young Scientist. 38* (3), 105–108 (in Russian). https://moluch.ru/archive/38/4332
- [7] Gadzhiyeva, S. R., Aliyeva, T. I., Chyragov, F. M. (2008) [A new technique for the photometric determination of scandium (III) in the Caspian light chestnut soil with bis (2,3,4-trihydroxyphenylazo) benzidine in the presence of diantipyrylmethane and its homologues]. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya – Chemistry and chemical technology*, *51* (10), 48–51 (in Russian).
- [8] Yegorova, K. A., Sokolova, Yu. V. (2001) [Atomicabsorption determination of scandium in solutions of complex salt composition]. *Zavodskaya laboratoriya*. *Diagnostika materialov – Factory laboratory. Material diagnostics*, 67(7), 21–22 (in Russian)
- [9] Zhernokleyeva, K. V. Baranovskaya, V. B. (2010) [Analysis of pure scandium, yttrium and their oxides by methods of atomic-emission spectrometry with an

inductively-coupled plasma and inductively-coupled plasma mass spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya*. *Diagnostika materialov – Factory laboratory. Material diagnostics*, 76 (11), 20–26 (in Russian)

- [10] Komissarova, L. N. (2001). [Analytical chemistry of scandium]. Moskow, Russian Federation: Editroial URSS (in Russian).
- [11] Sarsam, L. A., Bashir, W. A. (2009) Spectrophotometric determination of scandium (III) with eriochrome cyanine R and cetylpyridinium chloride – application to waters and synthetic alloys. J. Raf. Sci., 20 (3), 48–65. https://www.iasj.net/iasj?func=fulltext&ald=39972
- [12] Park, Chan-il, Cha, Ki-Won (1999). Spectrophotometric determination of scandium(III) in monazite after separation using Amberlite IRC 718 chelating resin. *Bull. Korean Chem. Soc. 20* (12), 1409–1412. http://pdf.easechem.com/pdf/32/d985ffcb-6b8b-40f6-9d6e-775c7fc343b0.pdf
- [13] Huanzhen, Z., Zhi, W., Fengzhi, M., Jinghu, Z., Honggao, L. (1995) [The study of spectrophotometric determination of scandium in a mixture of rare-earth elements with using chromazurol S in the presence of cetylpyridinium bromide] *Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal.* 31 (5), 276–278.
- [14] Chmilenko, T. S., Ol'khova, Z. G., Sidorova, L. P., Chmilenko, F. A. (2007) [Effect of water-soluble polysulfonylpiperidinylmethylene hydroxide on the interaction of scandium (III) with chromazurol S]. *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology.* 4, 23–27 (in Russian).
- [15] Karve, M. Vaidya, B. (2006) Solvent extraction and determination of scandium (III) with Cyanex 272 as an extractant. *Indian J. Chem.* 54 (A), 2658–2660. http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/1800 9/1/IJCA%2045A(12)%202658-2660.pdf
- [16] Kurbatova, L. D. Kurbatov, D. I. (2006)[Spectrophotometric determination of scandium with chlorcvanformazanel. Zavodskava laboratoriva. Diagnostika materialov – Factory laboratory. Material (in diagnostics, 72(9), 18-20, Russian). http://www.zldm.ru/upload/iblock/8db/2006-9-18-<u>20.pdf</u>
- [17] Onghena, Bieke, Binnemans, Koen (2015) Recovery of scandium (III) from aqueous solutions by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Ind. Eng. Chem. Res. 54, 1887–1898.

- [18] Simonova, T. N., Fedotov, A. N., Beloded A. S. (2008) [Extraction of rhodanide scandium complexes in twophase aqueous systems]. Ukrainskiy khimicheskiy zhurnal – Ukrainian chemical journal, 74(8), 113–117 (in Russian). http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456 789/15906/09-Simonova.pdf
- [19] Simonova, T. N., Fedotov, A. N. (2007) [Extraction and determination of multiply charged azido complexes of scandium (III) and cerium (IV) in two-phase aqueous systems]. Visnyk Kharkivs'koho natsional'noho universytetu Bulletin of Kharkiv National University, 15(770), 132–136 (in Russian). http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2007/17.p df
- [20] Simonova, T. N., Fedotov, A. N. (2007) [Extraction and spectrophotometric determination of scandium in a two-phase aqueous sodium-polyethylene glycol-nitrite aqueous system] *Metody Ob'ekty Khim. Anal. – Methods Objects Chem. Anal.*, 2(1), 51–55 (in Russian). <u>http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2007/17.p</u> df
- [21] Chmilenko, T. S., Chmilenko, F. A. (2012) [Analytical chemistry of polyelectrolytes and their application in analysis]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Izd-vo DNU (in Russian)
- [22] Sydorova, L., Chernyavska, A., Chmylenko, T., Chmylenko, F. (2017) [Polyelectrolyte effect on spectrophotometric determination and interaction of scandium (III) with eriochromcyanine] *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, 4(6-88), 53–58. <u>https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108371</u>
- [23] Chmilenko, F. A., Piskun, Yu. M., Chmilenko, T. S., Rysinskaya E. (1997) [Associates A. of polysulfonylpiperidinylmethylene hydroxide with their sulfophthaleins and chemical-analytical properties] Zhurnal analiticheskoy khimii - Journal of Analytical Chemistry, 52(7), 703–706 (in Russian).
- [24] Federal Agency on Technical Regulating and Metrology (1990) [Aluminium casting and wrought alloys. Methods for determination of scandium](GOST 11739.25-90), Moskow, USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian) <u>https://upload-</u> <u>dd3a096b86c38e430c9a800274739224.hb.bizmrg.co</u>

m/iblock/268/2685b32c277d185ba6620de7f09c3a2f /19291.pdf



UDC 547.724

Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія

Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984 journal homepage: <u>http://chemistrv.dnu.dp.ua</u>



SIMULTANEOUS KINETIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID AND ANALGINE IN PHARMACEUTICAL PREPARATIONS BY H-POINT STANDARD ADDITION METHOD

Mohammed E. A. Al-Shwaiyat,¹ Yuliia V. Miekh,² Tatyana A. Denisenko^{*},² Andriy B. Vishnikin,² Yaroslav R. Bazel³

¹Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan ²Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine ³Pavol Jozef Šafárik University, Šrobaróva, 2, Košice, 04154, Slovak Republic Received 26 November 2017; revised 05 December 2017; accepted 18 December 2017

Abstract

A new approach for the simultaneous kinetic determination of ascorbic acid and analgine by the H-point standard addition method (HPSAM) based on the difference in oxidation rates of reducing agents in the reaction with 18-molybdodiphosphoric heteropoly complex (18-MPC) has been proposed. The main prerequisites of the H-point method are better satisfied at pH 3.5, at which ascorbic acid reacts with 18-MPC much faster than analgin. The time interval from 60 to 750 s was chosen as optimal. Under the selected conditions, the increase in absorbance for the reaction of analgin with 18-MPC is greatest, while the absorbance of ascorbic acid remains constant within the error margin. The measurement of light absorption was automated using a combination of a spectrophotometer SF-26 with an oscilloscope VM8020. Ascorbic acid and analgine can be determined in the concentration range $3.5 \cdot 10^{-6} - 1.5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ and $2.5 \cdot 10^{-6} - 4.0 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectively. The proposed method has been applied for the simultaneous kinetic determination of analgine and ascorbic acid in model solutions and pharmaceutical preparations.

Keywords: simultaneous determination; ascorbic acid; analgine; 18-molybdo-2-phosphate heteropoly complex; pharmaceutical preparations; spectrophotometric; H-point standart addition method (HPSAM)

ОДНОЧАСНЕ КІНЕТИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА АНАЛЬГІНУ У ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ СТАНДАРТНИХ ДОБАВОК Н-РОІNT

Мохамед І. А. Аль-Швейят,¹ Юлія В. Мєх,² Тетяна О. Денисенко^{*,2} Андрій Б. Вишнікін,² Ярослав Р. Базель³

¹Університетський коледж м. Зарка, Прикладний Університет Аль-Балка, Зарка, вул. Аль-Салт, 30, 19117, Іорданія

² Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна ³Університет П.Й. Шафарика, 01454 Кошице, Словацька республіка

Анотація

Запропоновано новий підхід для одночасного кінетичного визначення аскорбінової кислоти та анальгіну методом стандартних добавок H-point, який ґрунтується на різниці у швидкостях окислення відновників у реакції з 18-молібдодифосфорним гетерополікомплексом (18-МФК). Головні передумови методу H-point найкраще виконуються при pH 3.5, при якому аскорбінова кислота реагує з 18-МФК набагато швидше за анальгін. Як оптимальний обрано інтервал часу від 60 до 750 с. В обраних умовах зростання світлопоглинання для реакції анальгіну з 18-МФК є найбільшим, в той час як оптична густина для аскорбінової кислоти залишається постійною у межах похибки. Вимірювання світлопоглинання автоматизовано з використанням комбінації спектрофотометра СФ-26 з осцилографом ВМ8020. Аскорбінова кислота та анальгін можуть бути визначені в інтервалі концентрацій 3.5·10⁻⁶ – 1.5·10⁻⁵ моль/л та 2.5·10⁻⁶ – 4.0·10⁻⁵ моль/л, відповідно. Запропонований метод апробований для одночасного кінетичного визначення анальгіну та аскорбінової кислоти в модельних розчинах та фармацевтичних препаратах.

Ключові слова: одночасне визначення; аскорбінова кислота; анальгін; 18-молібдодифорний гетерополікомплекс; фармацевтичні препараты; спектрофотометрія; метод стандартних добавок H-point

*Correspoding author: e-mail address: <u>denisenko_tatyana@i.ua</u>

© 2017 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081713

ОДНОВРЕМЕННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АНАЛЬГИНА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНЫХ ДОБАВОК H-POINT

Мохаммед И. А. Аль-Швейят,¹ Юлия В. Мех,² Татьяна А. Денисенко^{*,2} Андрей Б. Вишникин,² Ярослав Р. Базель³

¹Университетский колледж г. Зарка, Прикладной Университет Аль-Балка, Зарка, ул. Аль-Салт, 30, 19117, Иордания

²Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днипро, 49010,

Украина

³Университет П.Й. Шафарика, 01454 Кошице, Словацкая республика

Аннотация

Предложен новый подход для одновременного кинетического определения аскорбиновой кислоты и анальгина методом стандартных добавок H-point, основанный на разнице в скоростях окисления восстановителей в реакции с 18-молибдодифосфорным гетерополикомплексом (18-МФК). Главные предпосылки метода H-point лучше выполняются при pH 3.5, при котором аскорбиновая кислота реагирует с 18-МФК гораздо быстрее, чем анальгин. В качестве оптимального выбрали интервал времени от 60 до 750 с. В выбранных условиях рост светопоглощения для реакции анальгина с 18-МФК является наибольшим, в то время как оптическая плотность для аскорбиновой кислоты остается постоянной в пределах погрешности. Измерение светопоглощения автоматизировано с использованием комбинации спектрофотометра СФ-26 с осциллографом ВМ8020. Аскорбиновая кислота и анальгин могут быть определены в интервале концентраций 3.5·10⁻⁶ – 1.5·10⁻⁵ моль/л и 2.5 10⁻⁶ – 4.0·10⁻⁵ моль/л, соответственно. Предложенный метод апробирован для одновременного кинетического определения анальгина и аскорбиновой кислоты в модельных растворах и фармацевтических препаратах.

Ключевые слова: одновременное определение; аскорбиновая кислота; анальгин; 18-молибдодифосфорный гетерополикомплекс; спектрофотометрия; метод стандартных добавок H-point.

Введение

Важнейшей фармацевтического частью контроль содержания анализа является активных компонентов лекарственных веществ. Необходимость контроля обусловлена тем, что при несоблюдении норм не только снижается фармакологическое действие фармацевтических препаратов, но и возникает опасность для здоровья человека. Анальгин (АН) (рис. 1) и аскорбиновая кислота (АК) (рис. 2) [1] нашли широкое применение в медицинской практике, И являются неотъемлемой составной частью многих комбинированных фармацевтических препаратов. АН выступает как анальгетик, компонент, обладающий жаропонижающими и противовоспалительными свойствами, в то время как АК играет важную роль в регуляции углеводного обмена, свертываемости крови, регенерации тканей, способствует повышению сопротивляемости организма при заболеваниях. Необходимо отметить, что избыточное количество AH способно вызывать гипотермию И коллаптоидное состояние, агранулоцитоз, а также анафилактический шок, а дефицит АК в организме приводит к таким заболеваниям как цинга и гипопластическая анемия.

Ранее были предложены многочисленные методы определения АН или АК, среди которых особое место занимают спектрофотометрические (СФ) методики, которые основываются на высокой реакционной способности АК и АН. В качестве аналитических реагентов для определения этих восстановителей чаще всего используют хлорамин, 2,6-дихлориндофенол, реактив Фолина-Чокальтеу и др.



Fig. 1. Structural formula of analgine Рис. 1. Структурная формула анальгина





Наибольший интерес представляют методики, которых В в качестве аналитических реагентов используют гетерополикомплексы (ГПК) структуры своей высокой Доусона. Благодаря реакционной способности реактив Фолина-Чокальтеу (ФЧ), который представляет собой смесь разнолигандных молибдовольфрамовых $Na_6P_2Mo_nW^{18-}nO_{62}$ (n = 4 – 5) [2] уже больше ста лет используется для определения различного рода восстановителей [3-5]. Реактив ΦЧ представляет собой водный раствор, полученный путём синтеза, который имеет переменный состав, зависящий от условий проведения синтеза. Этот ГПК можно использовать в узком диапазоне рН – в среде 20 % натрий карбоната (рН 11.2). СФ методики с реактивом ФЧ характеризуются достаточно высокой експрестностью И воспроизводимостью полученных результатов, но обладают низкой селективностью. Существует необходимость использовать высокие концентрации который содержит ядовитые реагента, соединения молибдена(VI) и вольфрама(VI). Градуировочные графики для определения восстановителей некоторых имеют нелинейный характер [<mark>6</mark>]. Преодолеть указанные выше недостатки можно с помощью 18-молибдодифосфата (18-МФК) [7-9], который обладает наибольшим среди всех ГПК окислительноизученных востановительным потенциалом. что позволяет использовать его в широком диапазоне рН [10-12]повысить и селективность СФ методик.

Предложены СФ методики с 18-МФК для определения таких восстановителей, как АК, катехоламины, фенольные соединения, тиамин, цистеин, эпинефрин и других, а также восстановителей нитрит-ионов [13–18]. Ранее предложена методика нами была для совместного определения АК и рутина с помощью 18-МФК, основанная на их различиях в реакционной способности от рН раствора [19; 20]. В отличии от указанной системы, АК и АН обладают близкими окислительно-востановительными потенциалами, поэтому их индивидуальное определение при совместном присутствии с помощью традиционных спектрофотометрических подходов является затруднительным. Одним из лучших способов решения данной проблемы является использование дифференциальных кинетических методов, преимущество которых заключается в отсутствии необходимости предварительного разделения компонентов.

Одним из современных вариантов дифференциальных кинетических методов является метод многократных добавок (H-point standard addition method, HPSAM), впервые предложенный в 1988 году Bosch-Reig с сотр. [21; 22]. Н-роіпt метод позволяет не только определить вещество в присутствии фонового интерферента, но и концентрацию самого интерферента. если известны его характеристики, а также учесть пропорциональную И постоянную погрешность [23; 24]. При условии, что один из восстановителей вступает в реакцию намного быстрее другого, H-point метод позволяет точно и просто определить концентрации компонентов. При обоих этом нет необходимости иметь данные по константам реакции, сумме концентраций скорости исходных компонентов или оптической плотности в момент окончания реакции, что является существенным ограничением предшествующих большинства дифференциальных кинетических методов анализа.

Цель работы заключалась в разработке экспрессной, высокочувствительной спектрофотометрической кинетической методики одновременного определения анальгина И аскорбиновой кислоты, основанной на использовании разности в скоростях их реакций с 18-молибдодигетерополикомплексом фосфорным и расчетном методе многократных добавок H-point.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура

используемые Bce реагенты соответствовали классу «х.ч.». В качестве 18-МФК реагента использовали $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62}$ ·14H₂O, который был синтезирован в соответствии с методикой [25]. Исходный раствор аммонийной соли 18-МФК с концентрацией 0.01 моль/л готовили растворением 0.7855 г полученной соли в бидистиллированной воде. После полного растворения доводили объем до метки в колбе на 25 мл.

Учитывая быстрое окисление ΑК R результате контакта с воздухом, исходный и рабочий растворы готовили непосредственно перед использованием. Исходный раствор АК концентрацией 0.01 моль/л готовили путем растворения точной навески сухого вещества 0.044 г в колбе емкостью 25 мл в этиловом спирте 96%, что повышает устойчивость раствора до одного дня при условии его хранения в холодильнике. При этом рекомендуется рабочий раствор готовить в свежепрокипяченной дистиллированной воде и использовать однократно, непосредственно перед экспериментом. Для приготовления раствора метамизола натрия использовали его активную форму, содержащуюся в медицинском препарате «Анальгин-Дарница, 500 мг». Для этого растирали в ступке 5 таблеток до порошкообразного состояния, взвешивали навеску порошка, равную по массе одной таблетке (0.5184 г), растворяли в 100 мл дистиллированной воды, доводили до метки. Для удаления вспомогательных компонентов (крахмал, тальк. кальция стеарат) фильтровали полученный раствор через воронку Бюхнера. Затем, путем разбавления готовили 1·10-³ моль/л рабочий раствор. Универсальные буферные растворы готовили в соответствии с рекомендациями [26].

В качестве объектов анализа использовали модельные системы и лекарственный препарат «Антигриппин-Анви».

Измерения оптической плотности были автоматизированы при помощи осциллографа ВМ8020 в комбинации с спектрофотометром СФ-26 (ЛОМО, Россия). рН измеряли на рНметре марки рН-150 МИ со стеклянным индикаторным электродом марки ЭС-10601 и хлоридсеребряным электродом сравнения марки ЭСР-10101.

Построение градуировочных зависимостей

Для построения градуировочного графика для каждого из восстановителей в мерные колбы емкостью 25 мл отбирали объем АК и АН с концентрацией 1.10-3 моль/л таким образом, чтобы получить растворы АК и АН в диапазоне концентраций 8.10-6 16·10-5 моль/л и 8·10-6 – 4·10-4 моль/л, 2 соответственно. Добавлением мл универсального буферного раствора с рН 3.57 создавали необходимую кислотность среды. Доводили объем бидистиллированной водой до метки, перемешивали. Полученную смесь переносили в мерный стакан на 100 мл, и при интенсивном перемешивании с помощью мешалки добавляли 3.5 мл 18-МФК с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($\Sigma V = 28.5$ мл). Аналитический сигнал регистрировали на спектрофотометре СФ-26, который был подсоединён к персональному компьютеру посредством осциллографа. Светопоглощение измеряли при длине волны 910 нм (изобестическая точка в спектре смеси одно- и двухэлектронных гетерополисиней) в кювете на 1 см. Раствором сравнения служила бидистиллированная вода.

Методика дифференциального кинетического определения АК и АН методом многократных стандартных добавок H-point

одновременного кинетического Для определения АК и АН в фармацевтических препаратах И модельных растворах С различным содержанием аналитов использовали метод многократных стандартных добавок H-point. При этом в качестве добавок выступали известные концентрации АН как медленного участника реакции. В мерные колбы емкостью 25 мл отбирали аликвоту того или иного образца с добавлением 2 мл универсального буферного раствора с рН 3.57. После этого вносили различные добавки 1·10⁻³ моль/л раствора АН. Доводили объем бидистиллированной водой до метки, перемешивали. Полученную смесь переносили в мерный стакан на 100 мл. добавляли 3.5 мл 18-МФК с концентрацией (С_{18-МФК}=1.23·10⁻³ 1.10-2 моль/л моль/л. $\Sigma V = 28.5 \text{ мл}$) при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалке. В на стеклянную кювету на 1 см отбирали 5 мл смеси для последующей регистрации сигнала светопоглощения на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 910 нм. В качестве раствора сравнения использовалась бидистиллированная вода. По результатам определения построили графики зависимости оптической плотности от концентрации добавки АН в фотометрируемом растворе для 60 и 750 с при длинах волн. Концентрацию двух AH определяли по точке пересечения двух прямых – H-Point точке – экстраполяцией на ось абсцисс или расчетным способом, исходя ИЗ параметров уравнений **ДВVX** градуировочных прямых, рассчитанных по методу наименьших квадратов. Оптическую плотность АК рассчитывали исходя ИЗ светопоглощения, значения полученного путем экстраполяции на ось ординат H-Point или расчетным методом. Для точки последующего определения концентрации АК использовали градуировочный график, построенный для длины волны 910 нм.

Одновременное определение АК и АН в лекарственных препаратах

Для одновременного кинетического определения АК и АН в лекарственных препаратах раствор образца готовили следующим образом. 10 таблеток взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0002 ΜΓ, затем измельчали до порошкообразного состояния. Отбирали

количество образца, которое соответствует одной таблетке, растворяли в воде и доводили до метки в мерной колбе на 100 мл. Пропускали полученную суспензию через воронку Бюхнера для отделения ОТ нерастворимых компонентов. Затем. анализируемую смесь разбавляли таким образом, чтобы полученная концентрация АК и АН соответствовала примерно середине градуировочной зависимости для каждого из Дальнейший анализ образцов вешеств. проводили по вышеуказанной методике.

Результаты и их обсуждение

Теоретические основы метода многократных стандартных добавок H-point

Метод многократных добавок HPSAM одновременного применим для случая кинетического определения двух веществ даже тогда, когда в результате реакций с используемым реагентом образуется одно и то же вещество, как в предлагаемой методике. При реакции и анальгина, и аскорбиновой кислоты с 18-МФК в избытке реагента образуется двухэлектронная гетерополисинь, имеющая максимум поглощения при 820 нм. HPSAM Кинетический вариант метода используется, когда один компонент реагирует намного быстрее, чем другой. Этот подход основан на предположении, что только компонент Х реагирует во времени, в то время как аналитический сигнал для компонента У является постоянным. В этом варианте метода выбирается временная пара t₁ и t₂, для которой В данный временной интервал можно пренебречь изменением светопоглощения компонента Ү.

В анализируемую смесь вносят *п* добавок медленного компонента *X* и измеряют светопоглощение для времен *t*₁ и *t*₂. Получают две зависимости оптической плотности от концентрации добавки, которые описываются следующими уравнениями:

$$A_{t1} = b_0 + b + M_{t1}C_i$$

$$A_{t2} = A_0 + A' + M_{t2}C_i$$

где A_{t1} и A_{t2} – аналитический сигнал смеси при t₁ и t₂, соответственно. b_0 и A_0 ($b_0 \neq A_0$) – оптическая плотность компонента X в анализируемой смеси при t₁ и t₂, b и A' – оптическая плотность компонента Y при t₁ и t₂, соответственно. M_{t1} и M_{t2} – наклоны стандартных градуировочных зависимостей метода многократных добавок для t₁ и t₂, соответственно, а C_i – добавка концентрации компонента X. По результатам измерений строятся две градуировочные прямые, которые пересекаются в точке называемой H-точка с координатами $(-C_H, A_H) = (-C_X, A_Y),$ $b_0 + b + M_{t1}C_H = A_0 + A' + M_{t2}C_H,$

следовательно

$$C_H = \frac{\left[(A' - b) + (A_0 - b_0) \right]}{(M_{t1} - M_{t2})}$$

Так как предполагается, что Y остается постоянным значением во времени, то A' = b,

$$C_H = \frac{(A_0 - b_0)}{(M_{t1} - M_{t2})}$$

В заключение можно сказать, что если Yизвестно и аналитический сигнал соответствующий Y, b (при t_1) и A' (при t_2) не изменяется при добавке концентрации компонента X, то

 $A_{H} = b$ и аналогичным образом

$$A_H = A'$$

Поэтому общее уравнение для светопоглощения в Н-точке может быть упрощено до

$$A_H = b = A_Y = A'$$

Следовательно, значение А_н связано только с сигналом компонента У при выбранной временной паре, а *С_Н* не зависит от концентрации Ү. Для оценки концентрации Ү от значения ординаты в H-точке (*A_H*) необходима градуировочная зависимость индивидуального компонента (стандарта) или единичное значение светопоглощения. В предложенной методике в качестве Χ компонента выступал анальгин, а аскорбиновая кислота, как компонент, имеющий постоянный аналитический сигнал во времени, отвечала компоненту Ү.

Оптимизация условий определения

При разработке методики одновременного определения АК и АН методом H-point были найдены условия, при которых выполняются все его предпосылки. Этот метод основан на использовании разности В скорости образования гетерополисини (ГПС) в реакции взаимодействия определяемых веществ с 18-МФК. Продуктом реакции обоих веществ с 18-МФК в избытке реагента является одна и та же восстановленная форма – двухэлектронная РМо₂^vМо₁₆^{vi}O₆₂⁸⁻. Поэтому ГПС формулы поглощения спектры продуктов взаимодействия восстановителей с 18-МФК идентичны

(рис. 3).



Fig. 3. Spectra of heteropoly blue obtained by reduction 18-MDC Asc (1) and An (2).
C_{Asc}=1.6·10⁻⁴ molL⁻¹, C_{An}=1.6·10⁻⁴ molL⁻¹,
C_{18·MDC}=1.6·10⁻⁴ molL⁻¹, ℓ=1 cm, time of formation of heteropoly blue 20 min (An), 1 hour (Asc), pH 2

Рис. 3. Спектры гетерополисиней, полученных при восстановлении 18-МФК АК (1) и АН (2). С_{АК}=1.6·10⁻⁴ моль/л, С_{АН}=1.6·10⁻⁴ моль/л, С_{18-МФК}=1.6·10⁻⁴ моль/л, ℓ=1 см, время образования ГПС 20 мин (АН), 1 час (АК), рН 2

Одним ИЗ условий выполнения предпосылок метода H-point для одновременного кинетического определения является выбор подходящего значения рН, при котором наблюдается полное и быстрое восстановление одного ИЗ компонентов. Влияние pН среды на скорость взаимодействия ГПК с восстановителями изучали в интервале рН от 1 до 5. Как видно из экспериментальных данных, представленных на рис. 4, скорость образования ГПС при реакции 18-МФК с АК на первых стадиях реакции замедляется уже при pH<3, а при pH<2 образование ГПС становится особенно медленным. Кроме кислотности среды на скорость образования ГПС также влияет Увеличение концентрация реагента. концентрации восстановителей при неизменном содержании ГПК может привести к смещению точки пересечения H-point, что обуславливается недостаточным избытком реагента в реакционной смеси. Это находится соответствии необходимостью в С выполнения одного из условий метода H-point – проведение определения в условиях обеспечения псевдопервого порядка реакции.

Было установлено, что при оптимальном значении кислотности среды (pH 3.5) предпосылки метода H-point наиболее полно выполняются при создании избытка реагента соответствующего диапазону концентраций 18-МФК 9·10⁻⁴ – 1.2·10⁻³ моль/л. В указанных условиях реакция с АК заканчивается за время менее 30 с, а скорость реакции АН с 18-МФК намного меньше. Также, что важно, выполняется правило аддитивности оптических плотностей (рис. 5). При рН 2 уже АН реагирует с 18-МФК намного быстрее, чем АК, но, как оказалось, все же недостаточно быстро и найти условия, при которых вклад светопоглощения AH оставался бы постоянным на всем промежутке времени оказалось невозможным, так как полное его восстановление может занимать более суток.



Fig. 4. Kinetic dependence of absorption from pH for Asc. C_{18-MDC} =9.09·10⁻⁴ molL⁻¹, C_{Asc} =1.45·10⁻⁵ molL⁻¹,

 λ =910 nm, ℓ =1 cm Рис. 4. Кинетическая зависимость оптической плотности светопоглощения от pH для AK. C_{18-MФK}=9.09·10⁻⁴ моль/л, C_{AK}=1.45·10⁻⁵ моль/л,





Fig. 5. Kinetic curves of the reduction of 18-MDC Asc (1) and An (2), a mixture of Asc and An (3), the calculated absorption of the mixture of reducing agents (4). C_{18-MDC} =9.09·10⁻⁴ molL⁻¹, C_{Asc} =1.09·10⁻⁵ molL⁻¹, C_{An} =2.90·10⁻⁵ molL⁻¹, λ =910 nm, ℓ =1 cm, pH 3.53

Рис. 5. Кинетические кривые восстановления 18-МФК АК (1) и АН (2), смеси АК и АН (3), рассчитанное светопоглощение смеси восстановителей (4). С_{18-МФК}=9.09·10⁻⁴ моль/л, С_{АК}=1.09·10⁻⁵ моль/л, С_{АН}=2.90·10⁻⁵ моль/л. λ=910 нм, ℓ=1 см, рН 3.53 Учитывая кислотность среды, а также соотношение концентраций восстановителей и 18-МФК, было установлено, что оптическую плотность светопоглощения ГПС нужно измерять при длине волны 910 нм, которая соответствует изобестической точке в спектрах смеси 1е и 2е синей (рис. 6).



Fig. 6. Dependence of ε from λ for reduction of HPC Asc. C_{18-MDC}=1·10⁻³ molL⁻¹, C_{Asc}=1-0.2, 2-0.5, 3-1, 4-2, 5-5·10⁻⁴ molL⁻¹, ℓ=1 cm, pH (universal buf. solution) 3.0, t=20 min

Рис. 6. Зависимость ε от λ восстановления ГПК АК. С_{18-МФК}=1·10⁻³ моль/л, С_{АК}=1-0.2, 2-0.5, 3-1, 4-2, 5-5·10⁻⁴ моль/л, ℓ=1 см, рН (унив. буф. р-р) 3.0, t=20 мин

При выборе подходящего времени для построения кривых H-point метода придерживались следующих ограничений. При выбранных значениях времни градуировочные зависимости должны сохранять при линейность, этом аналитические сигналы смеси, состоящей из мешающих аналитов возможных И компонентов должны быть равны сумме индивидуальных сигналов двух соединений. С целью достижения максимально возможной точности определения разность наклонов двух прямых, полученных при временах восстановления t₁ и t₂ должна быть как можно больше [27]. Учитывая это, нами были протестированы следующие временные пары – 750-60, 750-100, 750-150, 750-180, 660-60, 600-60 сек. Для этих пар были построены градуировочные зависимости для определения АН, концентрация которого в модельных смесях определялась по пересечению с осью Ү (рис. 7).

В качестве оптимальной была выбрана временная пара 60 – 750 сек, для которой была получена максимальная разница в наклонах зависимостей светопоглощения от концентрации добавки АН при указанных временах. Примеры кривых, полученных при одновременном определении аналитов методом многократных добавок H-point, изображены на рис. 8. Показана возможность одновременного определения АК и АН с удовлетворительной точностью в интервале концентраций 3.5·10⁻⁶ – 1.5·10⁻⁵ моль/л и 2.5·10⁻⁶ – 4·10⁻⁵ моль/л, соответственно.



Fig. 7. Curves of the H-Point method, constructed for different time intervals for model mixtures containing Asc and An. C_{18-MDC}=1.23·10⁻³ molL⁻¹,

 $C_{Asc}=0.7\cdot10^5 \text{ molL}^{-1}, C_{An}=0.7\cdot10^{-5} \text{ molL}^{-1}, \ell=1 \text{ cm}, pH 3.36, \lambda=910 \text{ nm}$

Рис. 7. Кривые метода H-Point, построенные для разных временных интервалов для модельных смесей, содержащих АК и АН.

С_{18-мфк}=1.23·10⁻³ моль/л, С_{ак}=0.7·10⁻⁵ моль/л, С_{ан}=0.7·10⁻⁵ моль/л, ℓ =1 см, рН 3.36, λ =910 нм



Fig. 8. The calibration dependences of the H-point standard addition method. $C_{18-MDC}=1.23\cdot10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, C_{Asc} : $1 - 3.5\cdot10^{-6}$, $2 - 0.7\cdot10^{-5}$, $3 - 1.05\cdot10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, $C_{add,An}=0.7\cdot10^{-5} \text{ molL}^{-1}$, $\ell=1 \text{ cm}$, pH 3.36, $\lambda=910 \text{ nm}$, t_1 and t_2 60 and 750 sec

Рис. 8. Градуировочные зависимости метода многократных добавок H-point.

С_{18-МФК}=1.23·10⁻³ моль/л, С_{АК}: *1* − 3.5·10⁻⁶, *2* − 0.7·10⁻⁵, *3* − 1.05·10⁻⁵ моль/л, С_{доб.АН}=0.7·10⁻⁵ моль/л, ℓ=1 см, pH 3.36, λ=910 нм, t₁ и t₂ 60 и 750 сек. Была оценена воспроизводимость одновременного определения аналитов H-point методом (табл. 1). Метод характеризуется удовлетворительной воспроизводимостью. Относительное стандартное отклонение составило от 2 до 3%. Коэффициенты корреляции уравнений регрессии кривых метода H-Point были выше, чем 0.998 во всех случаях.

Table 1

Results of the kinetic determination of Asc and An by the H-point method

Таблица	1

Результаты кинетического определения АК и АН методом H-point								
Regression equation*	R ²	C_{added} ·10 ⁻⁵ , molL ⁻¹		C _{found} ·10 ⁻⁵ , r	nolL-1			
		Asc	An	Asc	An			
$A_{60} = 0.0544 \cdot C + 0.1087$	0.9998	1.05	0.70	1.01	0.67			
$A_{750} = 0.0840 \cdot C + 0.1303$	0.9991	1.05	0.70					
$A_{60} = 0.0504 \cdot C + 0.1066$	0.9995	1.05	0.70	1.04	0.72			
$A_{750} = 0.0940 \cdot C + 0.1113$	0.9988	1.05	0.70					
$A_{60} = 0.0560 \cdot C + 0.1166$	0.9994	1.05	0.70	1.07	0.71			
$A_{750} = 0.0740 \cdot C + 0.1153$	0.9996	1.05	0.70					
$A_{60} = 0.0594 \cdot C + 0.1099$	0.9990	1.05	0.70	1.06	0.69			
$A_{750} = 0.0860 \cdot C + 0.1355$	0.9996	1.05	0.70					
$A_{60} = 0.0574 \cdot C + 0.1007$	0.9995	1.05	0.70	1.04	0.67			
$A_{750} = 0.0820 \cdot C + 0.1310$	0.9994	1.05	0.70					
Average				1.04	0.69			
SD				0.023	0.020			
RSD (%)				2.20	3.30			

*C(18-MDC)=1.23·10⁻³ molL⁻¹, ℓ=1 cm, pH (universal buf. solution) 3.36, λ=910 nm, time pairs 60 and 750 sec Использование предложенной методики для 250 мг метамизола натри. опредления АК и АН 300 мг аскорбиновой ки

В оптимальных условиях метода, описанных выше, был проанализирован ряд модельных смесей (табл. 2) с различными концентрациями АН и АК, а также образцы лекарственного препарата «Антигриппин-Анви», одна таблетка которого содержит 250 мг метамизола натрия (анальгина) и 300 мг аскорбиновой кислоты. Хорошее соответствие между полученными результатами и известным содержанием компонентов подтверждает, что метод многократных добавок H-point может быть для одновременного vспешно применен определения АК и АН.

Table 2

Results of the determination of Asc and An in model mixtures and the pharmaceutical preparation "Antigrippin-Anvi"

Таблица 2

Результаты определения АК и АН в модельных смесях и фармацевтическом препарате «Антигриппин-Анви»

Model mixtures						
Sample	Content·10 ⁻⁵ , molL ⁻¹		Found 10 ⁻⁵ , molL ⁻¹		Found, %	
	Asc	An	Asc	An	Asc	An
1	0.50	0.70	0.48	0.72	96	102
2	0.80	1.00	0.77	1.03	96	103
3	1.20	0.35	1.21	0.34	100	97
3	0.90	0.70	0.92	0.67	102	96
«Antigrippin-Anvi»						
Sample	Content, mg		Found, mg		Found, %	
	Asc	An	Asc	An	Asc	An
1	300	250	303	248	101	99

Выводы

....

Предложен новый подход к одновременному кинетическому определению аскорбиновой кислоты и анальгина методом многократных добавок H-point, который основывается на разности в скоростях окисления двух восстановителей 18-молибдодифосфатом.

Методика одновременного определения анальгина и аскорбиновой кислоты при

совместном присутствии 18-молибдодифосфатом с использованием СФ и H-point методов характеризуется проста в исполнении, высокой экспрессностью, чувствительностью воспроизводимостью полученных И результатов. Использование данной методики позволяет совместно определять аскорбиновую кислоту И анальгин в $3.5 \cdot 10^{-6}$ интервале концентраций 1.5.10-5 моль/л и 2.5.10-6 - 4.0.10-5 моль/л,

соответственно. При этом концентрация реагента составляет 9.0·10⁻⁴ – 1.2·10⁻³ моль/л, а время реакции 60 с и 750 с при рН 3.5. Методика была успешно апробирована при определении двух восстановителей в смесях И фармацевтических модельных препаратах. Результаты, полученные С 18-молибдодифосфата использованием методикой. предложенной хорошо заявленным содержанием согласуются с анальгина И аскорбиновой кислоты В модельных смесях и фармпрепаратах.

Библиографические ссылки

- [1] Erk N. Simultaneous determination of analgine and paracetamol in tables by spectrophotometric methods / N. Erk, F. Onur // Pharmaceutical analysis. – 1996. – Vol. 30, N 6. – P. 1201–1210.
- Stepwise injection photometric determination of ascorbic acid in drugs / A. V. Bulatov, U. M. Strashnova, A. B. Vishnikin [et al.] // J. Anal. Chem. - 2011. -Vol. 66, N 3. - P. 275-279.
- Follin O. Phosphotungstic-phosphomolybdic compoundsas color reagents / O. Follin, W. Dennis // J. Biol. Chem. – 1912. – Vol. 12, N 2. – P. 239–243.
- [4] Folin O. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins / O. Folin, V. Ciocalteu // J. Biol. Chem. – 1927.
 – Vol. 73, N 2. – P. 245–251.
- [5] Box J. D. Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters // Water Res. – 1983. – Vol. 17. – P. 511–525.
- [6] Singleton V. L. Analysis of total phenols and other oxidations substractes and antioxidans by means of Folin-Ciocalteu reagent / V. L. Singleton, R. Orthofer, R. M. Lamuela-Raventos // Methods in enzymology. – 1999. – Vol. 299. – P. 152–178.
- [7] Денисенко Т. О. Спектрофотометричне визначення поліфенолів з використанням гетерополікомплексів структури Доусона: дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук / Тетяна Олександрівна Денисенко. – Національна академія наук України Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського, Одесса, 2016. – 162 с.
- [8] Поуп М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / М. С. Поуп. – Новосибирск: Наука, 1990. – 227 с.
- [9] Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system / A. B. Vishnikin, H. Sklenařova, P. Solich [et al.] // Anal. Lett. – 2011. – Vol. 44, N 1–3. – P. 514–527.
- [10] Sequential injection spectrophotometric determination of analgine in pharmaceutical formulations using 18-molybdo-2-phosphate heteropolyanionas chromogenic reagent / М. К. Е. А. Al-Shwaiyat, А. В. Vishnikin, L. P. Tsiganok [et al.] // Вісник ДНУ. – 2013. – Вип. 19. – С. 7–18.
- [11] Петрушина Г. А. Спектрофотометрическое определение аскорбиновой кислоты с использованием гетерополикомплекса структуры Доусона / Г. А. Петрушина, А. Б. Вишникин, Л. П. Цыганок // Вісник ДНУ. – 2008. – Т. 16, N 3/1. – С. 85–87.
- [12] Stepwise injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and

fodders / A. V. Bulatov, A. V. Petrova, A. B. Vishnikin [et al.] // Microchemical Journal. – 2013. – N 110. – P. 369–373.

- [13] Stepwise injection spectrophotometric determination of epinephrine / A. V. Bulatov, A. V. Petrova, A. B. Vishnikin [et al.] // Talanta. – 2012. – Vol. 96. – P. 62–67.
- [14] Highly sensitive sequential injection determination of paminophenol in paracetamol formulations with 18-molybdodiphosphate heteropoly anion based on elimination of Schlieren effect / A. B. Vishnikin, M. K. E. A. Al-Shwaiyat, G. A. Petrushina [et al.] // Talanta. – 2012. – N 96. – P. 230–235.
- [15] Одновременное определение аскорбиновой кислоты и нитрит-ионов в мясных изделиях / Г. А. Петрушина, Л. П. Цыганок, А. Б. Вишникин [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. – 2012. – Т. 7, N 1. – С. 45–51.
- [16] Simultaneous determination of two active components of pharmaceutical preparations by sequential injection method using heteropoly complexes / М. К. А. Al-Shwaiyat, Т. А. Denisenko, А. В. Vishnikin [et al.] // Вісник ДНУ. 2014. Т. 22, N 1. С. 23–29.
- [17] Денисенко Т. А. Спектрофотометрическое определение рутина и аскорбиновой кислоты при совместном присутствии с использованием 18-молибдодифосфорного гетерополикомплекса / Т. А. Денисенко, А. Б. Вишникин, Л. П. Цыганок // Вісник ОНУ. – 2015 – Т. 20, Вип. 1/53 – С. 49–56.
- [18] Bosch-Reig F. H-point standard additions method. Fundamentals and application to analytical spectroscopy /F. Bosch-Reig, P. Campíns Falcó // Analyst. – 1988. – Vol. 113, N 7. – P. 1011–1016.
- [19] Development of the H-point standard-additions method for ultraviolet-visible spectroscopic kinetic analysis of two-component systems / F. Bosch-Reig, P. Campins-Falco, A. Sevillano-Cabeza [et al.] // Analytical Chemistry. – 1991. – Vol. 63, N 21. – P. 2424–2429.
- [20] Campíns-Falcó P. Evaluation and elimination of the "blank bias error" using the H-point standard addition method: Application to spectrophotometric determinations using absorbent blank / P. Campíns-Falcó, F. Bosch-Reig, J. Verdú-Andrés // Anal. Chem. Acta. - 1992. - Vol. 270, N 1. - P. 253-265.
- [21] Campíns Falcó P. Spectrophotometric analysis of mixtures of two components with extensively or completely overlapping spectra by the H-point standard additions method / P. Campíns Falcó, F. Bosch-Reig, A. Molina Benet // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1990. – Vol. 338, N 1. – P. 16–21.
- [22] Petrushina G. A. Spectrophotometric determination of paminophenol in the presence of paracetamol by using 18-molybdodiphosphate / G. A. Petrushina, L. P. Tsiganok, A. B. Vishnikin // Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem. - 2011. - Vol. 19, N 3/1, - P. 160-164.
- [23] Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье – Москва: Химия, 1971. – 456 с.
- [24] Campins-Falco P. H-point standard addition method for resolution of binary mixtures with simultaneous addition of both analytes / P. Campins-Falco, J. Verdu-Andres, F. Bosch-Reig // Anal. Chim. Acta. – 1995. – Vol. 315. – P. 267–278.

References

[1] Erk, N., Onur, F. (1996). Simultaneous determination of analgine and paracetamol in tables by spectrophotometric methods. *Pharmaceutical analysis.*, *30* (6), 1201-1210. https://doi.org/10.1080/00032719708004049

- Bulatov, A. V., Strashnova, U. M., Vishnikin, A. B., Alekseeva, G. M., Sineva, T. D., Moskvin, A. L., Moskvin, L. N. (2011). Stepwise injection photometric determination of ascorbic acid in drugs. *J. Anal. Chem.*, 66(3), 275-279. https://link.springer.com/article/10.1134/S10619348 1103004X
- [3] Follin, O., Dennis, W. (1912). Phosphotungsticphosphomolybdic compoundsas color reagents. *J. Biol. Chem.*, 12(2), 239–243. http://www.jbc.org/content/12/2/239.citation
- [4] Folin, O., Ciocalteu, V. (1927). On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *J. Biol. Chem.*, 73(2), 245–251.
- http://www.jbc.org/content/73/2/627.citation
- [5] Box, J. D. (1983). Investigation of the Folin-Ciocalteu phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters. *Water Res.*, 17, 511–525. <u>https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90135-0</u>
- [6] Singleton, V. L., Orthofer, R., Lamuela-Raventos, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidations substractes and antioxidans by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in enzymology, 299*, 152–178. https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1
- [7] Denisenko, T. A. (2016). [Spectrophotometric identification of polarities in heterostructures with Dawson structures] (Unpublished doctoral dissertation). Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Odessa, Ukraine (in Russian).

http://pci.nas.gov.ua/Disertations/Disser 000005/Dis ser.20160224 01.pdf

- [8] Pop, M. S. (1990). [Heteropoly- and isopolyoxometallates]. Novosibirsk: Nauka (in Russian).
- [9] Vishnikin, A. B., Sklenařova H., Solich P., Petrushina, G. A., Tsiganok L. P. (2011). Determination of ascorbic acid with Wells-Dawson type molybdophosphate in sequential injection system. *Anal. Lett.*, 44(1–3), 514–527.

https://doi.org/10.1080/00032719.2010.500789

- [10] Al-Shwaiyat, M. K. E. A., Vishnikin, A. B., Tsiganok, L. P., Kabashnaya, E. V., Khmelovskaya, S. A., Andruch, V., Bazel, Ya. R., Sklenarova, H., Solich, P. (2013). Sequential injection spectrophotometric determination of analgine in pharmaceutical formulations using 18-molybdo-2phosphate heteropolyanionas chromogenic reagent. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, 21(19), 7–18. https://doi.org/10.15421/081301
- Petrushina, G. A., Vishnikin, A. B., Tsyganok, L. P. (2008).
 [Spectrophotometric determination of ascorbic acid by using heteropoly complex with Dawson structure]. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem*, *16*(3/1), 85–87 (in Russian).

https://scholar.google.com.ua/citations?user=6R1sKXI AAAAJ&hl=uk

- [12] Bulatov, A. V., Petrova, A. V., Vishnikin A. B., (2013). L. N. Stepwise Moskvin. injection spectrophotometric determination of cysteine in biologically active supplements and fodders. Journal, 369-373. Microchemical 110, https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.020
- [13] Bulatov, A. V., Petrova, A. V., Vishnikin, A. B., Moskvin, A. L., Moskvin, L. N. (2012). Stepwise injection

spectrophotometric determination of epinephrine. *Talanta*, *96*, 62–67.

https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.059

- [14] Vishnikin, A. B., Al-Shwaiyat, M. K. E. A., Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P., Andruch, V., Bazel, Ya. R., Sklenarova, H., Solich, P. (2012). Highly sensitive sequential injection determination of p-aminophenol in paracetamol formulations with 18-molybdodiphosphate heteropoly anion based on elimination of Schlieren effect. *Talanta*, 96, 230–235. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.02.049
- [15] Petrushina, G. A., Tsyganok, L. P., Vishnikin. A. B. (2012).
 [Simultaneous determination of ascorbic acid and nitrite ions in meat products]. *Metody i obyekty khim. analiza*, 7(1), 45–51 (in Russian). http://www.moca.net.ua/12/1/Abs/abs6.html
- [16] Al-Shwaiyat, M. K. E. A., Denisenko, T. A., Zaruba, S. V., Vishnikin, A. B., Tsiganok, L. P., Andruch, V., Bazel, Y. R. (2014). Simultaneous determination of two active components of pharmaceutical preparations by sequential injection method using heteropoly complexes. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem*, 22(1), 23–29. <u>https://doi.org/10.15421/081408</u>
- [17] Denisenko, T. A., Vishnikin, A. B., Tsyganok, L. P. (2015).
 [Spectrophotometric determination of rutin and ascorbic acid in a co-presence using 18-molybdodiphosphoric heteropoly complex]. *Visnyk ONU*, *20*(1/53), 49–56 (in Russian). https://doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44552
- [18] Bosch-Reig, F., Campíns Falcó, P. (1988). H-point standard additions method. Fundamentals and application to analytical spectroscopy. *Analyst*, 113(7), 1011–1016. <u>https://doi.org/10.1039/AN9881301011</u>
- [19] Bosch-Reig, F., Campins-Falco, P., Sevillano-Cabeza A., Herraez-Hernandez, R., Molins-Legua, C. (1991). Development of the H-point standard-additions method for ultraviolet-visible spectroscopic kinetic analysis of two-component systems. *Analytical Chemistry*, 63(21), 2424–2429. https://doi.org/10.1021/ac00021a008
- [20] Campíns-Falcó, P., Bosch-Reig, F., Verdú-Andrés J. (1992). Evaluation and elimination of the "blank bias error" using the H-point standard addition method: Application to spectrophotometric determinations using absorbent blank. *Anal. Chem. Acta.*, 270(1), 253– 265. https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)80115-N
- [21] Campíns Falcó, P., Bosch-Reig, F., Molina Benet, A. (1990). Spectrophotometric analysis of mixtures of two components with extensively or completely overlapping spectra by the H-point standard additions method. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 338(1), 16–21. <u>https://link.springer.com/article/ 10.1007/BF00322777</u>
- [22] Petrushina, G. A., Tsiganok, L. P., Vishnikin, A. B. (2011). Spectrophotometric determination of p-aminophenol in the presence of paracetamol by using 18-molybdodiphosphate. *Bull. Dnipropetrovsk Univ. Ser. Chem.*, 19(3/1), 160–164. https://doi.org/10.15421/081614
- [23] Lurye, Y. Y. (1990). [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow: Khimiya (in Russian).
- [24] Campins-Falco, P., Verdu-Andres, J., Bosch-Reig, F. (1995). H-point standard addition method for resolution of binary mixtures with simultaneous addition of both analytes. *Anal. Chim. Acta.*, *315*, 267–278. <u>https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00315-0</u>



Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

> *p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984* journal homepage: <u>http://chemistry.dnu.dp.ua</u>



UDC 543.54-328 THE PRINCIPAL PROPERTIES OF MOLIBDENUM-PHOSPHATE HETEROPOLIANIONS AND THEIR APPLICATION AS CATALYSTS

Veronika V. Poltavets^{*},¹ Mohammed E. A. Al-Shwaiyat,² Tatyana A. Denisenko,¹ Andrii B. Vishnikin,¹

Ahmet M. Önal³

¹Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine ²Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan ³Middle East Technical University, Inönü Bulvari, 06531 Ankara, Turkey Received 21 November 2017; revised 26 November 2017; accepted 18 December 2017

Abstract

Polyoxometallates (POMs) are increasingly used as electrocatalysts for the determination of several types of species. Dawson and Keggin-type heteropoly anions are preferentially used in industry as catalysts. Properties of Dawson-type molybdophosphate heteropoly anions are discussed in the present review. Electrochemical behavior of Keggin- and Dawson-type molybdophosphate heteropoly anions has been reviewed. The oxidation-reduction potentials of electron reductions of the $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ anion in solutions with various pH and in different media are cited. Special focus is made on methods of designing of electrodes modified by POMs. The most common deposition techniques of POMs include chemisorption, electrodeposition, encapsulation in polymers or sol–gels, and formation of hybrid POM–organic species. Advantages and disadvantages of various techniques are discussed. Modified electrodes are characterized by electrochemical stability, shifting of characteristic peaks and sensitivity to pH change.

Keywords: molybdophosphate heteropoly anions; electrocatalysis; modified electrode

ВЛАСТИВОСТІ МОЛІБДОФОСФОРНИХ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗІ

Вероніка В. Полтавець^{*},¹ Мохамед І.А. Аль-Швейят,² Тетяна О. Денисенко,¹ Андрій Б. Вишнікін,¹ Ахмет М. Йонал³

¹Дніпровський національний універстет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна ²Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan ³Middle East Technical University, Inönü Bulvari, 06531 Ankara, Turkey

Анотація

Проаналізовано результати досліджень електрохімічних властивостей і стабільності молібдофосфорних гетерополікомплексів структури Кеггіна і Доусона. Визначено характерні потенціали електронних переходів 18-МФА та їх залежність від рН у водних розчинах. Розглянуто основні методи формування електродів, модифікованих ГПК, та порівнюються їх каталітичні властивості із вихідними речовинами.

Ключові слова: молібдофосфорні гетерополікомплекси; каталіз; модифіковані електроди

СВОЙСТВА МОЛИБДОФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКОМПЛЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗЕ

Вероника В. Полтавец^{*,1} Мохаммед И. А. Аль-Швейят,² Татьяна А. Денисенко,¹ Андрей Б. Вишникин,¹ Ахмет М. Ёнал³

¹Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, пр. Гагарина, 72, Днипро, 49010, Украина ²Zarka University College, Al-Balqa Applied University, Zarka St. 30, Al-Salt, 19117 Jordan ³Middle East Technical University, Inönü Bulvari, 06531 Ankara, Turkey

Аннотация

Проанализированы результаты исследований электрохимических свойств и стабильности молибдофосфорных гетерополикомплексов структуры Кеггина и Доусона. Определены характерные потенциалы электронных переходов 18-МФА и их зависимость от рН в водных растворах. Рассмотрены основные методы формирования электродов, модифицированных ГПК, и сравниваются их каталитические свойства с исходными вещеставами.

Ключевые слова: молибдофосфорные гетерополикомплексы; катализ; модифицированные электроды

*Corresponding author: tel.: +380986425835; e-mail: <u>verapolt@yahoo.com</u> © 2017 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081714

Введение

Гетерополикислоты на данный момент – один из самых быстро развивающихся классов неорганических соединений [1–3]. Они отличаются молекулярными свойствами, которые легко поддаются изменениям для достижения требуемых свойств и характеристик. Речь идет о молекулярном составе, размере, форме, плотности заряда, окислительно-восстановительных потенциалах, кислотности, растворимости.

Гетерополикислоты построены из металлкислородных октаэдров MO₆ как основных структурных единиц. Они содержат один или несколько гетероатомов X, которые обычно расположены в центре аниона. Октаэдры MO₆ соединяются в прочный каркас гетерополианиона. Между структурными единицами имеются пустоты, в которых и размещаются гетероатомы.

Среди огромного количества полученных и изученных структур гетерополианионов (ГПА) в катализе используется ограниченное их количество. В основном ГПА структур Кеггина и Доусона, $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ и $X_2M_{18}O_{62}^{2x-16}$ соответственно, где Х-центральный атом (Si^{IV}, P^V, As^V), х – степень его окисления, М – Мо или W, которые могут быть частично заменены другими металлами.

Молибдофосфорные ГПК структуры Кеггина

Катализаторы на основе гетерополианионов со структурой Кеггина одни из самых изученных и применяемых в промышленности [4-8]. Их особенностью стабильность структуры является при различных окислительно-восстановительных состояниях, а следовательно, обратимость состояний возможность этих И многоэлектронных переходов. Так же структуры Кеггина обладают достаточно высокой прочностью и стабильностью в процессах гидратации-дегидратации, растворимы как в воде, так и в органических растворителях, термически устойчивы.

В области наших интересов гетерогенные катализаторы на основе РМо₁₂О₄₀³⁻ аниона (12-МФА). Электрохимические свойства ГПА структуры Кеггина в растворе зависят от кислотности среды и природы растворителя. В водных растворах 12-молибдофосфаты легко подвергаются гидролизу, особенно в нейтральной и щелочной среде, поэтому проводились исследования с целью стабилизировать ГПА. В работе [4] пришли к выводу, что 12-МФА стабилизируются в акварастворителе (50%)органическом добавлением кислоты. Эффект стабилизации 12-МФА добавлением 1,4-диоксана или тетрагидрофурана подтверждается пятью обратимыми двухэлектронными катодными волнами на циклической вольтамперограмме (ЦВА). рН раствора влияет на потенциалы регистрируемых волн, что связано C протонированием. Так же следует учитывать существование и взаимопереходы α и β изомеров 12-МФА. Изомеры отличаются потенциалами волн на ЦВА. Авторами [9] было установлено, что нестабильной является β-форма, со временем переходящая в α-форму. Время перехода связано с природой органического растворителя.

Молибдофосфорные ГПК структуры Доусона

В последнее время особое внимание обратили на себя гетерополианионы структуры Доусона В качестве электрокатализаторов. Они также отличаются стабильной структурой, но электронная емкость их значительно больше.

ГПА структуры Доусона образуется их двух фрагментов структуры Кеггина, соединеных прямо друг с другом X₂M₁₈O₆₂^{2x-16}. Для молибдофосфатов структура Доусона является хиральной вследствие небольшого смещения атомов Мо относительно друг друга в двух фрагментах XMO₉ и может быть использована в ассиметрическом синтезе как катализатор [1].

В водном растворе анионы Р₂Мо₁₈О₆₂6-(18-МФА) достаточно устойчивы в слабокислой среде, могут существовать в нейтральной И щелочной среде. Исследований химических и электрохимических свойств 18-МФА в водной среде не так много, но некоторые сведения можно рассматривать как общепринятые. Для циклической вольтамперограммы 18-МФА характерны четыре волны электронных переходов. Первые три являются обратимыми двухэлектронными переходами, последнюю волну считают четырехэлектронными переходом. При рН 0,3 потенциалы полуволн соответствующих переходов +0,460B, +0,350 В, +0,183 В, -0,450 В. С ростом рН потенциалы переходов сдвигаются в более отрицательную область (59 мВ/рН). Первая

волна становится независимой от pH при pH 4, вторая – при pH 8 [10; 11].

18-МФК один из самых эффективных гетерогенных электрокатализаторов, а также перспективен разработке сенсорных В Модифицированные устройств. ГПА электроды только упрощают не электрохимическое исследование, но одновременно являются разработкой прикладного характера. Основной задачей является стабилизация ГПК в большом диапозоне рН.

Основные методы формирования электродов, модифицированных ГПК

Существует большое количество методов осаждения ГПК на электроды [12]. Охарактеризуем самые распространенные из них.

Химическая адсорбция – очень доступный осаждения вещества. метод Анионы структуры Кеггина И Доусона хорошо хемосорбируются на углероде, платине, полипирроле. Недостатком является то, что формируется монослой, поэтому требуется подложка С большой плошадью поверхности [13-16].

Электроосаждение в потенциостатическом или гальваностатическом режиме так же распространенным является достаточно методом иммобилизации ГПА в электрод. На аноде можно осаждать монослой и более толстый слой ГПА. Если электроосаждение проводят В присутствии полимера, то гибрады, характеризующиеся получают химическими И электрохимическими свойств свойствами отличными ОТ первоначальных материалов. Таким образом стабильные формируются более электроды [17-22].

Метод инкапсуляции основан на включении ГПК в полимер или гель. Обычно ГПК смешивают с полимером или соль-гелем и осаждают смесь на твердую подложку. Для повышения электропроводности в смесь добавляют углеродный порошок или наночастицы Наиболее металла. используемыми в этом методе материалами винилпиридин, являются полианилин, полипиррол [23; 24].

Для получения пленки с монослоем ГПК применяется полимеризация в пленках Лэнгмюра-Блоджетта [25; 26].

Новый метод создания многослойного электрода слой за слоем был предложен в

1991 году. Метод достаточно простой и состоит в поочередной адсорбции противоположно заряженых полиэлектролитов. Благодаря контролю за осаждением каждого слоя можно контролировать толщину пленки [27; 28].

Создание гибридов ГПК с органическими агентами по существу является методом создания нового материала. ГПА объединяются с органическими и органометаллическими частицами, в результате чего новое вещество приобретает более высоких стабильность при pH, характерные для данного ГПА потенциалы электронных переходов смещаются R сравнении с исходным материалом [29-31].

Выводы

Каталитические свойства молибдофосфорных оксометаллатов структуры Кеггина достаточно изучены и электроды, модифицированные 12-MΦA, широко промышленности. применяются В В последнее время особое внимание уделяется изучению и применению молибдофосфатов структуры Доусона. Они, как и структуры Кеггина, отличаются стабильностью электронная структуры, но емкость значительно больше, что делает их очень привлекательным материалом для создания электрокатализаторов или применения в сенсорных устройствах. Основное направление исследований 18-МФК связано с разработкой электродов, модифицированных Метод осаждения ГПА оказывает ΓΠΑ. значительное влияние на электрохимические свойства катализатора, его стабильность и чувсвительность к рН. В некоторых случаях ГПА модифицированный электрод по существу ведет себя как новый материал и проявляет свойства отличные от исходных веществ.

Библиографические ссылки

- [1] Кожевников И.В. Успехи в области катализа гетерополикислотами / И.В. Кожевников // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, N 9. – С. 1417–1443. https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003304
- [2] Sadakane M. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts / M. Sadakane, E. Steckhan // Chem. Rev. – 1998. – Vol. 98. – P.219– 237. <u>https://doi.org/10.1021/cr960403a</u>
- [3] Herrman S. Polyoxometalate conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured / S. Herrmann, C. Ritchie, C. Streb // Dalton Trans. – 2015. – Vol. 44. – P.7092–7105. http://dx.doi.org/10.1039/C7DT04276K

- [4] Itabashi E. Medium Effects on the RedoxProperties of 12-Molybdophosphate and 12-Molibdosilicate / E. Itabashi // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – Vol. 60. – P. 1333–1336. <u>https://doi.org/10.1246/bcsj.60.1333</u>
- [5] Electrochemical Detection of ClO₃⁻, BrO₃⁻, and IO₃⁻ at a Phosphomolybdic Acid Linked 3-Aminopropyl-Trimethoxysilane Modified Electrode / Md. A. Rahman, M. S. Won, P. H. Wei, Y. B. Shim // Electroanalysis. – 2006. – Vol. 18, N 10. – P. 993–1000. https://doi.org/10.1002/elan.200603489
- [6] The Electrochemical Behavior of Keggin Polyoxometalate Modified / Z. Han, Y. Zhao, J. Peng [et al.] // Electroanalysis. – 2005. – Vol. 17, N 12. – P. 1097–1102. <u>https://doi.org/10.1002/elan.200403220</u>
- [7] Chen Sh.-M. Characterization and Electrocatalytic Properties of Composite / Sh.-M. Chen, Y. H. Fa // Electroanalysis. - 2005. - Vol. 17, N 7. - P. 579-587. https://doi.org/10.1002/elan.200403105
- [8] POM-Graphene Nanocomposite Modified Electrode for Electrocatalytic Detection of Ascorbic Acid / W. Zhang, D. Du, D. Gunaratne [et al.] // Electroanalysis. - 2014. -Vol. 26 - P. 178-183. https://doi.org/10.1002/elan.201300343
- [9] Himeno S. Voltammetric characterization of alpha and beta-dodecamolybdophosphates in aqueous organic solutions / S. Himeno, T. Osakai, A. Saito // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1989. – Vol. 62, N 4. – P. 1335–1337. https://doi.org/10.1246/bcsj.62.1335
- [10] Papaconstantinou E. Heteropoly blues. III. Preparation and stabilities of reduced 18-molybdodiphosphates / E. Papaconstantinou, M.T. Pope // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6 – P. 1152–1155. https://doi.org/10.1021/ic50052a019
- [11] Keita B. New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawsontype heteropolyanions / B. Keita, L. Nadjo, R. Contant // J. Electroanal. Chem. - 1998. - Vol. 443, N 2 -P. 168-174. <u>https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00505-6</u>
- [12] Ammam M. Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing / M. Ammam // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1 P. 6291–6312. http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01663C
- [13] Kuhn A. Adsorption of Monolayers of P2Mo18062⁶⁻ and Deposition of Multiple Layers of Os(bpy)3²⁺-P2Mo18062⁶⁻ on Electrode Surfaces / A. Kuhn, F.C. Anson // Langmuir. - 1996. - Vol. 12, N 22. - P. 5481-5488. https://doi.org/10.1021/la960461r
- [14] Adsorption of polyanions on nanostructured polypyrrole submonolayer grafted on semiconducting transparent support / D. Martel, H. Nguyen Cong, M. Molinari [et al.] // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43, N 10. P. 3486–3490. <u>https://doi.org/10.1007/s10853-007-2267-5</u>
- [15] Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified electrode / M. Zhou, L. P. Guo, F. Y. Lin, H. X. Liu // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 587, N 1. P. 124–31. <u>https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.017</u>
- [16] Facile Synthesis of Au-Nanoparticle/Polyoxometalate/Graphene Tricomponent Nanohybrids: An Enzyme-Free Electrochemical Biosensor for Hydrogen Peroxide / R. Liu, S. Li, X. Yu [et al.] // Small. – 2012. – Vol. 8, N 9. – P. 1398–1406. https://doi.org/10.1002/smll.201102298

- [17] Electrodeposition of films from the tetrameric complex anion [(HOAs)₄Mo1₂O₄₆]⁴⁻ / B. Keita, R. Contant, E. Abdeljalil [et al.] // Electrochem. Commun. 2000. Vol. 2, N 5. P. 295–300. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00027-8
- [18] Keita B. New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis / B. Keita, L. Nadjo // Mater. Chem. Phys. – 1989. – Vol. 22, N 1–2. – P. 77–103. https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90032-1
- [19] Keita B. Oxometalate-clay-modified electrodes: Pillaring of layered double hydroxide anionexchanging clays by metatungstate / B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. -1991. – Vol. 314, N 1–2. – P. 345–352. <u>https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85449-Y</u>
- [20] Keita B. Surface functionalization of electrodes with oxometalates entrapped in polymeric matrices: Evidence for a microenvironment effect / B. Keita, L. Nadjo // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. -1988. – Vol. 240, N 1–2. – P. 325–332. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80334-6
- [21] Controlled potential electrodeposition of a microcrystalline thin film of the charge transfer material tetrathiafulvalene-polyoxometalate of approximate composition (TTF) 5.3 (Bu₄N) 0.7 [P₂W₁₈O₆₂]·3H₂O / Q. Li, C. Zhao, A. M. Bond [et al.] // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21, N 14. P. 5398-5407. http://dx.doi.org/10.1039/C0JM03011B
- [22] Hexa- and Dodecanuclear Polyoxomolybdate Cyclic Compounds: Application toward the Facile Synthesis of Nanoparticles and Film Electrodeposition / A. Dolbecq, J. D. Compain, P. Mialane [et al.] // Chemistry. – 2009. – Vol. 15, N 3. – P. 733–741. https://doi.org/10.1002/chem.200800719
- [23] Assembly of polyoxometalates on carbon nanotubes paste electrode and its catalytic behaviors / J. Qu, X. Zou, B. Liu, S. Dong // Anal. Chim. Acta. - 2007. -Vol. 599, N 1. - P. 51-57. https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.072
- [24] Effects of Solvent and Doping Acid on the Morphology of Polyaniline Prepared with the Ice-Templating Method / H. Y. Ma, Y. W. Li, S. X. Yang [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114, N 20. – P. 9264–9269. https://doi.org/10.1021/jp101525q
- [25] Goldenberg L. M. Electrochemical properties of Langmuir-Blodgett films / L. M. Goldenberg // J. Electroanal. Chem. – 1994. – Vol. 379. – P. 3 – 19. https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87120-5
- [26] Smart High-κ Nanodielectrics Using Solid Supported Polyoxometalate-Rich Nanostructures / C. Musumeci, M. H. Rosnes, F. Giannazzo [et al.] // ACS Nano. – 2011.
 – Vol. 5, N 12. – P. 9992–9999. https://doi.org/10.1021/nn2037797
- [27] Multilayer Assemblies of Tungstodiphosphate Anions on 1,7-Diaminoheptane Modified Glassy Carbon Electrode and the Electrocatalytic Reduction to Iodate / J. Liu, L. Cheng, B. Liu, S. Dong // Electroanalysis. – 2001. – Vol. 13, N 12. – P. 993–998. https://doi.org/10.1002/1521-4109(200108)13:12<993::AID-ELAN993>3.0.CO;2-W
- [28] Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites / G. Decher // Science. – 1997. – Vol. 277. – P. 1232–1237. https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232
- [29] Ammam M. Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and

the Dawson type ion [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ immobilized on glassy carbon / M. Ammam, E. B. Easton // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56, N 7. – P. 2771–2966. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.072

- [30] Wang R. Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic-inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction / R. Wang, D. Jia, Y. Cao // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 72, N 1. P. 101–107. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.011
- [31] Ammam M. Advanced NO_x gas sensing based on novel hybrid organic-inorganic semiconducting nanomaterial formed between pyrrole and Dawson type polyoxoanion [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ / M. Ammam, E. B. Easton // J. Mater. Chem. - 2011. - Vol. 21. -P. 7886-7891. <u>https://doi.org/10.1039/C1JM11244A</u>

References

- Kozhevnikov, I. V. (1987). [Advances in catalysis by heteropolyacids]. Uspehi himii – Russ. Chem. Rev., 56(9), 811–825. (in Russian) https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH00330 4
- Sadakane, M., Steckhan, E. (1998). Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem. Rev., 98,* 219–237. <u>https://doi.org/10.1021/cr960403a</u>
- Herrman, S., Ritchie, C., Streb, C. (2015). Polyoxometalate – conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured. *Dalton Trans.*, 44, 7092–7105. <u>http://dx.doi.org/10.1039/C7DT04276K</u>
- [4] Itabashi, E. (1987). Medium effects on the redoxproperties of 12-molybdophosphate and 12-molibdosilicate. *Bull. Chem. Soc. Jpn., 60*, 1333– 1336. <u>https://doi.org/10.1246/bcsj.60.1333</u>
- [5] Rahman, Md. A., Won, M. S., Wei, P. H., Shim, Y. B. (2006). Electrochemical detection of ClO₃⁻ BrO₃⁻ and JO₃⁻. *Electroanalysis.*, 18 (10), 993–1000. https://doi.org/10.1002/elan.200603489
- [6] Han, Z., Zhao, Y., Peng, J., Feng, Y., Yin, J., Liu, Q. (2005). The electrochemical behavior of Keggin polyoxometalate modified. *Electroanalysis.*, 17(12), 1097–1102. <u>https://doi.org/10.1002/elan.200403220</u>
- [7] Chen, Sh., Fa, Y. H. (2005). Characterization and electrocatalytic properties of composite *Electroanalysis.*, 17(7), 579–587. <u>https://doi.org/10.1002/elan.200403105</u>
- [8] Zhang, W., Du, D., Gunaratne, D., Colby, R, Lin, Y., Laskin, J. (2014). POM-Graphene Nanocomposite Modified Electrode for Electrocatalytic Detection of Ascorbic Acid. *Electroanalysis*, 26, 178–183. https://doi.org/10.1002/elan.201300343
- [9] Himeno, S., Osakai, T., Saito, A. (1989). Voltammetric characterization of alpha and betadodecamolybdophosphates in aqueous organic solutions. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 62(4), 1335–1337. https://doi.org/10.1246/bcsj.62.1335
- [10] Papaconstantinou, E., Pope, M. T. (1967). Heteropoly blues. III. Preparation and stabilities of reduced 18-molybdodiphosphates. *Inorg. Chem., 6*, 1152–1155. <u>https://doi.org/10.1021/ic50052a019</u>
- [11] Keita, B., Nadjo, L., Contant, R. (1998). New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawson-type heteropolyanions. *J. Electroanal. Chem.*, 443, 168–174. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00505-6

- [12] Ammam, M. (2013). Polyoxometalates: formation, structures, principal properties, main deposition methods and application in sensing. J. Mater. Chem. A., 1, 6291-6312. http://dx.doi.org/10.1039/C3TA01663C
- [13] Kuhn, A., Anson, F. C. (1996). Adsorption of monolayers of P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻ and deposition of multiple layers of Os(bpy)₃²⁺-P₂Mo₁₈O₆₂⁶⁻ on electrode surfaces. *Langmuir*, 12(22), 5481-5488. <u>https://doi.org/10.1021/la960461r</u>
- [14] Martel, D., Nguyen, H. C., Molinari, M., Ebothé, J. (2008). Adsorption of polyanions on nanostructured polypyrrole submonolayer grafted on semiconducting transparent support. J. Mater. Sci., 43(10), 3486–3490. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2267-5
- [15] Zhou, M., Guo, L. P., Lin, F. Y., Liu, H. X. (2007). Electrochemistry and electrocatalysis of polyoxometalate-ordered mesoporous carbon modified electrode. *Anal. Chim. Acta.*, 587(1), 124–131. <u>https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.01.017</u>
- [16] Liu, R., Li, S., Yu, X., Zhang, G., Zhang, S., Yao, J., Keita, B., Nadjo, L., Zhi, L. (2012). Facile synthesis of Aunanoparticle / polyoxometalate graphene / tricomponent nanohybrids: enzyme-free an electrochemical biosensor for hydrogen peroxide. 1398-1406. Small., 8(9), https://doi.org/10.1002/smll.201102298
- [17] Keita, B., Contant, R., Abdeljalil, E., Girard, F., Nadjo, L. (2000). Electrodeposition of films from the tetrameric complex anion [(HOAs)4M012046]⁴⁻. *Electrochem. Commun.*, 2(7), 295–300. https://doi.org/10.1016/S1388-2481(00)00027-8
- [18] Keita, B., Nadjo, L. (1989). New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis. *Mater. Chem.*, *Phys.*, 22(1-2), 77-103. <u>https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90032-1</u>
- [19] Keita, B., Belhouari, A., Nadjo, L. (1991). Oxometalateclay-modified electrodes: Pillaring of layered double hydroxide anion-exchanging clays by metatungstate. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 314 (1-2), 345–352. <u>https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85449-Y</u>
- [20] Keita, B., Nadjo, L. (1988). Surface functionalization of electrodes with oxometalates entrapped in polymeric matrices: Evidence for a microenvironment effect. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 240*(1–2), 325–332. <u>https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80334-6</u>
- [21] Li, Q., Zhao, C., Bond, A. M., Boas, J. F., Wedd, A. G., Moubarakia, B., Murraya, K. S. (2011). Controlled potential electrodeposition of a microcrystalline thin film of the charge transfer material tetrathiafulvalene– polyoxometalate of approximate composition (TTF) 5.3 (Bu₄N) 0.7 [P₂W₁₈O₆₂]·3H₂O. *J. Mater. Chem.*, 21(14), 5398–5407.
 - http://dx.doi.org/10.1039/C0JM03011B
- [22] Dolbecq, A., Compain, J. D, Mialane, P., Marrot, J., Sécheresse, F., Keita, B., Holzle, L. R. B, Miserque, Nadjo, L.(2009). Hexa- and dodecanuclear polyoxomolybdate cyclic compounds: application toward the facile synthesis of nanoparticles and film electrodeposition. *Chemistry.*, 15(3), 733-741. https://doi.org/10.1002/chem.200800719
- [23] Qu, J., Zou, X, Liu, B., Dong, S. (2007). Assembly of polyoxometalates on carbon nanotubes paste electrode and its catalytic behaviors. *Anal. Chim. Acta.*, 599(1), 51–57. <u>https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.072</u>
- [24] Ma, H. Y., Li, Y. W., Yang, S. X., Cao, F., Gong, J., Deng, Y. L. (2010). Effects of solvent and doping acid on the

morphology of polyaniline prepared with the icetemplating method. *J. Phys. Chem. C.,* 114(20), 9264– 9269. <u>https://doi.org/10.1021/ip1015250</u>

- [25] Goldenberg, L. M. (1994). Electrochemical properties of Langmuir-Blodgett films. J. Electroanal. Chem., 379, 3– 19. <u>https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)87120-5</u>
- [26] Musumeci, C., Rosnes, M. H., Giannazzo, F., Symes, M. D., Cronin, L., Pignataro, B. (2011). Smart high-κ nanodielectrics using solid supported polyoxometalate-rich nanostructures. ACS Nano., 5(12), 9992–9999. https://doi.org/10.1021/nn2037797
- [27] Liu, J., Cheng, L., Liu, B., Dong, S. (2001). Multilayer assemblies of tungstodiphosphate anions on 1,7diaminoheptane modified glassy carbon electrode and the electrocatalytic reduction to iodate. *Electroanalysis*, *13*(12), 993–998. <u>https://doi.org/10.1002/1521-4109(200108)13:12<993::AID-ELAN993>3.0.CO;2-W</u>
- [28] Decher, G. (1997). fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science, 277,* 1232–1237.

https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1232

- [29] Ammam, M., Easton, E. B. (2011). Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion [P2M018O62]6immobilized on glassy carbo. Electrochim. Acta., 56(7), 2771-2966. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.072
- [30] Wang, R., Jia, D., Cao, Y. (2012). Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organicinorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction. *Electrochim. Acta, 72*(1), 101–107. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.011
- [31] Ammam, M., Easton, E. B. (2011). Advanced NO_x gas sensing based on novel hybrid organic-inorganic semiconducting nanomaterial formed between pyrrole and Dawson type polyoxoanion [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻. *J. Mater. Chem.*, 21, 7886–7891. https://doi.org/10.1039/C1JM11244



UDC 543.43:54.412.2

Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984 journal homepage: <u>http://chemistry.dnu.dp.ua</u>



THE FEATURES OF THE COMPLEXATION OF 3-METHYL-2,6-DIMERCAPTO-1,4-THIOPYRONE WITH THE VARIOUS CHEMICAL FORMS OF RHODIUM(III)

Svetlana N. Khudyakova*, Andriy B. Vishnikin Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, Ukraine Received 26 November 2017; revised 28 November 2017; accepted 27 December 2017

Abstract

The features of the interaction of rhodium(III) sulfate and chloride complexes with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone (MDT) in the wide range of acidity from pH 5 to 2 M H₂SO₄ (4 M HCl) have been theoretically substantiated and described. The molar ratio of metal to the organic ligand was determined by the method of contionous variation , titration of various chemical forms of rhodium(III) by MDT solution with potentiometric or amperometric indication of the end point of titration. It was established that depending on the nature of the chemical forms of Rh(III), excess reagent, the acidity of the medium, various insoluble compounds are formed in which the molar ratio of Rh(III) to MDT varies from 1 : 1 to 1 : 2. When 1-100 μ g / ml of rhodium(III) in the form of both sulfate and chloride complexes are titrated with MDT solution by potentiometric method, compounds with ratios of 1 : 1 (Sr<0.06) are formed. The obtained results are the basis for the development of not only methods of electroanalytical determination of Rh(III), but also of sorption methods. The latter use solid-phase reaction of Rh(III) with MDT for quantitative sorption preconcentration of various chemical forms of rhodium(III), including its polymeric sulfate complexes.

Keywords: rhodium(III); 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone; spectrophotometry; potentiometry; amperometry

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ З-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПІРОНУ З РІЗНИМИ ХІМІЧНИМИ ФОРМАМИ РОДІЮ(ІІІ)

Світлана М. Худякова*, Андрій Б. Вишнікін

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Теоретично обґрунтовано та описано особливості взаємодії сульфатних та хлоридних комплексів родію(III) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (МДТ) у широкому інтервалі кислотності від рН 5 до 2 М H_2SO_4 (4 М HCl). Молярне співвідношення металу до органічного ліганду встановлено методом молярних відношень, титруванням різних хімічних форм родію(III) розчином МДТ з потенціометричною або амперометричною індикацією кінцевої точки титрування. Показано, що в залежності від природи хімічних форм Rh(III), надлишку реагента, кислотності середовища утворюються малорозчинні сполуки, в яких молярне співвідношення Rh(III) до МДТ складає 1 : 1 або 1 : 2. При потенціометричному титруванні розчином МДТ 1–100 мкг/мл родію(III) у вигляді сульфатних або хлоридних комплексів утворюються комплексні сполуки зі співвідношенням 1 : 1 ($S_r < 0.06$). Отримані результати є підґрунтям для розробки не тільки методик електроаналітичного визначення Rh(III), але і сорбційного. В останніх використовується твердофазна реакція Rh(III) з МДТ з метою кількісного сорбційного концентрування різних хімічних форм родію(III), включаючи його полімерні сульфатні комплекси.

Ключові слова: родій(III); 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон; спектрофотометрія; потенціометрія; амперометрія

^{}Correspoding author: e-mail address: <u>khudyakova@i.ua</u> © 2017 Oles Honchar Dnipro National University <i>doi: 10.15421/081715*

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ З-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТИОПИРОНА С РАЗЛИЧНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ФОРМАМИ РОДИЯ(III)

Светлана Н. Худякова*, Андрей Б. Вишникин

Днепровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Дрипро, 49010, Украина

Аннотация

Теоретически обоснованы и описаны особенности взаимодействия сульфатных и хлоридных комплексов родия(III) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном (МДТ) в широком интервале кислотности от pH 5 до 2 M H₂SO₄ (4 M HCl). Молярное соотношение металла к органическому лиганду установлено методом молярных соотношений, титрованием различных химических форм родия(III) раствором МДТ с потенциометрической или амперометрической индикацией конечной точки титрования. Показано, что в зависимости от природы химических форм Rh(III), избытка реагента, кислотности среды образуются малорастворимые соединения, в которых молярное соотношение Rh(III) к МДТ составляет 1 : 1 или 1 : 2. При потенциометрическом титровании раствором МДТ 1–100 мкг/мл родия(III) в виде сульфатных или хлоридных комплексов образуются комплексные соединения с соотношением 1 : 1 (Sr<0.06). Полученные результаты являются основой для разработки не только методик электроаналитического определения Rh(III), но и сорбционного. В последних используется твердофазная реакция Rh(III) с МДТ с целью количественного сорбционного концентрирования различных химических форм родия(III), в ключая его полимерные сульфатные комплексы.

Ключевые слова: родий(III); 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирон; спектрофотометрия; потенциометрия; амперометрия

Вступ

Благородні метали (БМ), включаючи родій, володіють рядом унікальних хіміко-фізичних властивостей. Збільшення попиту на них пов'язано з розвитком сучасних хімічних технологій, використанням наноматеріалів у різних сферах, включаючи медицину. Родій застосовується в електроніці і електротехніці у вигляді різних сплавів, а також зносостійких і корозійностійких покриттів; у гомогенному і гетерогенному каталізі, у тому числі в фільтрах-нейтралізаторах каталітичних вихлопних газів автомобілів; при виробництві скла (сплав платина-родій – фільєри для ниток) рідкокристалічних скляних для екранів і дзеркал для потужних лазерних для виробництва систем, а також дифракційних ґраток спектральних приладів.

В Україні БМ добувають, в основному, із вторинної сировини, і найбільш складною аналітичною задачею є визначення малих і ультрамалих вмістів зазначених металів у продуктах її переробки. Незважаючи на високу чутливість сучасних методів, пряме визначення металів платинової групи (МПГ) і родію у тому числі ускладнене внаслідок впливу заважаючих матричних компонентів.

У ході визначення слідів родію у складних об'єктах використання різних прийомів попереднього концентрування сприяє розвитку різних високочутливих методів: дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція [1] і твердофазна екстракція [2–8] у комбінації з полум'яною або електротермічною атомно-абсорбційною спектрометрією; міцелярна екстракція зі спектрофотометричним детектуванням аналіта [9].

Розвиток методів концентрування, особливо в останнє десятиріччя, показав перспективність сорбційного концентрування МПГ, у тому числі із розчинів переробки вторинної сировини, що забезпечує високі коефіцієнти концентрування елементів та відрізняється найбільшою технологічністю, екобезпечністю та легкістю автоматизації [10]. Сорбційне вилучення МПГ зазвичай здійснюється з розчинів, що отримані шляхом розкладання матеріалів (розчинення В кислотах, хлорування, плавлення). Ці розчини містять різні за стійкістю і хімічною інертністю комплекси платинових металів. Крім того, розчини МПГ схильні до впливу процесів акватації та гідролізу. При цьому дуже різна кінетична активність відповідних сполук по відношенню до перетворень внутрішньої координаційної сфери металів. Сорбція йонів МПГ з таких розчинів ускладнена, і багато цінних компонентів може бути втрачено, тому важлива висока ефективність сорбентів. Майже усі сучасні розділення: екстракційні, методи йонообмінні, осадові _ створені для хлоридних систем.

Згідно з [11], комплекси [RhCl₆]³⁻ домінують у хлориднокислих розчинах з концентрацією хлоридної кислоти С ≥ 6 моль/л. У ході зниження кислотності середовища відбуваються складні перетворення, що включають гідратацію, гідроліз, ізомеризацію та полімеризацію. У системах таких формуються аквахлорокомплекси родію(III) загальної формули [RhCl_n(H₂O)_{6-n}]³⁻ⁿ (0<n<6), цис- та транс- ізомери складу [Rh(H₂O)₂Cl₄]та $[Rh(H_2O)_4Cl_4]^+$. процесі полімеризації У утворюються біядерні комплекси [Rh₂Cl₉]³⁻. Оптичні характеристики різноманітних родію(III) хлоридних комплексів добре вивчені та опубліковані у ряді робіт [11–13].

В афінажній практиці використовуються процеси, що приводять до сульфатних та сульфатно-хлоридних середовищ. З метою пояснення тенденцій, що відмічають у ході різних аквахлорокомплексів утворення родію(III) у випадку зміни складу розчину, досліджено взаємні перетворення хлоридних та сульфатних комплексів родію(III) у «м'яких» умовах, що наближені до протікання хімічних перетворень в аналітах. У сульфатнохлоридних розчинах іон [RhCl₆]³⁻ виявляє здатність до акватації. При цьому спочатку в таких розведених розчинах утворюється комплекс [Rh(H₂O)Cl₅]²⁻. Кінцевою стійкою формою, що домінує вже через дві доби за умов кімнатної температури, є комплекс складу [Rh(H₂O)₂Cl₄]⁻ [11; 12; 14–16]. Комплекс такого ж складу ідентифікований після хлоридної кислоти додавання ДО свіжоприготовленого на фоні 0.01-2 М H₂SO₄ витриманого протягом 3 місяців та сульфатного розчину родію(III) [17] або у разі перетворення «жовтого» сульфату родію(III) у сульфатно-хлоридних розчинах через 8-10 год при 75 °С та через 4 міс. при 20 °С [18]. Великий вміст SO₄²⁻-іонів у такому розчині не надає стабілізуючого впливу на сульфатокомплекс за цих умов.

У ході роботи з продуктами переробки сировини часто вторинної доводиться стикатися з сульфатними розчинами, в яких МПГ існують у вигляді кінетично інертних сульфатних комплексів. При цьому вони важко сорбуються, порівняно з відповідними хлорокомплексами, що особливо характерно для Родію. Спосіб переведення Rh(III) в реакційноздатний стан багато в чому реагента, залежить від типу ЩО використовується y різних методах визначення даного йону і в сорбційних методах зокрема.

На сьогодні найменше вивчені комплексні сульфати родію(III), у порівнянні з його

хлоридними комплексами. Відомо, що у розчинах сульфату родію(III) в залежності від концентрації кислоти та Rh(III) останній може утворювати різноманітні хімічні форми, серед яких є як моноядерні, у тому числі аніонні, так і дуже стійкі полімерні аквагідроксосульфати [10; 17-24]. За результатами дослідів по розподілу «жовтого» сульфату родію(III) між водним слабкокислим розчином (0.1 М HCl або 0.05 М H₂SO₄) та іоннообмінними смолами встановлено домінування катіонних форм Rh(III) і зроблено висновок про наявність досить значної домішки аніонної форми [18]. підставі порівняння коефіцієнтів Ha розподілу аквагідроксосульфатних форм родію(III) між розчином та іонітом було доведено, що у ході підкислення розчинів до 1 M HCl за умов кімнатної температури впродовж 7 год відповідні хімічні форми не перетворюються на хлоридні [18]. На підставі результатів хроматографії та електрофорезу припущення, зроблено що V розчині «жовтого» сульфату Rh(III) в 1 М H₂SO₄ існують полімерні аквагідроксокомплекси, що містять йони SO₄²⁻ або HSO₄⁻ [24]. Методами іонного обміну, електрофорезу, а також за електронними спектрами поглинання та окисно-відновними реакціями встановлено, що у ході електрохімічного розчинення сплава Cu-Rh (10 % Rh) родій у сульфатних розчинах (C_{Rh}=1·10⁻³-7·10⁻³ М; 1.5 М H₂SO₄ -Na₂SO₄) знаходиться переважно у 1.4 M вигляді аніонних аквагідроксосульфатокомплексів родію(III), подібно до «жовтого» сульфату Rh(III), з λ_{max} =407 нм. При цьому зроблено припущення, що це комплекси з монодентатною координацією SO₄²⁻-іонів $[Rh(H_2O)_4(SO_4)_2]^-$ ado $[Rh(OH)_n(H_2O)_m(SO_4)_q]^{k-}$ [11]. Згідно даних [17; 22] у 2.5.10-4 М розчинах сульфатних комплексів родію(III) існують частинки складу [Rh(H₂O)₄(SO₄)₂]-, [Rh(OH)(H₂O)(SO₄)₂]²⁻ та ін.

Роботи [19-22] присвячено дослідженню Rh(III) y стану та комплексоутворенню сульфатнокислих розчинах для наукового забезпечення процесів вилучення та афінажа Описано механізми утворення родію. полімерних сульфатів родію(III) у розчинах та у твердій фазі. При pH > 1.6 відбувається утворення комплексних форм, що містять OHмістки, а у ході подальшої конденсації утворюється суміш олігомерів з подвійними та змішаними μ-SO₄, μ-0H гідроксосульфатними містками. При цьому автори [19-21] дотримуються думки, що в процесі отримання сульфатнокислого розчину Rh(III)
(pH<1) можна виключити можливість утворення ОН-форм та розглядають утворення олігомерних комплексів родію(III) тільки на основі сульфатних містків. У цих же роботах доведено, що в сульфатнокислих водних розчинах з концентрацією за металом С_{Rh}=0.2-2 моль/л існують дві взаємозв'язані системи моноядерних та поліядерних комплексів. У першій системі домінує лабільна іонна пара {[Rh(H₂O)₆]³⁺·SO₄²⁻}⁺ та продукти її трансформації, а у другій домінують біядерні комплекси з подвійними (µ-SO₄)₂ та (µ-SO₄)(µ-OH)-містками. Розподіл металу поміж цими системами $[Rh_{2}(\mu-SO_{4})_{2}(H_{2}O)_{8}]^{2+}iRh_{2}(\mu-SO_{4})(\mu-OH)(H_{2}O)_{8}]^{3+}$ визначається рівноважною кислотністю розчину. Збільшення концентрації H₂SO₄ при С_{Rh}=0.2-2 моль/л приводить до утворення поліядерних комплексів. У кислих водних розчинах за умови кімнатної температури при С_{Rh}>0.2 моль/л домінуючою формою родію є

комплекс $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$, що утворюється з нестійкої іонної пари $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+}\cdot SO_4^{2-}\}^*$.

Моноядерні сульфатні комплекси $[Rh(H_2O)_4(SO_4)]^+,$ родію(III) транс- $[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^$ та цис-[Rh(H₂O)₂(SO₄)₂]-, [Rh(SO₄)₃]³⁻, що утворюється з іонної пари { $[Rh(H_2O)_6]^{3+} \cdot SO_4^{2-}$ }, не с домінуючими формами у водних розчинах [22]. При цьому визначено умови їх утворення у розчині, а концентраційні параметри також та кислотність, за яких частка мономерів максимальна [16; 22].

Зазвичай для вилучення МПГ і родію зокрема з різних розчинів використовують нітроген- та сульфурвмісні сорбенти. У цьому контексті, є необхідність пошуку нових комплексоутворюючих реагентів з метою отримання на їх основі ефективних сорбентів для селективного концентрування та експресного визначення родію(III) у різних об'єктах, у тому числі у розчинах переробки вторинної сировини. Електроліт для отримання гальванопокриття являє собою родію(III) з розчин комплексу сульфату концентрацією за металом у діапазоні 1-10 г/л при pH<1.

Таким чином, цікавим є дослідження комплексоутворення сульфатних форм родію(III) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4тіопіроном (МДТ) з метою його визначення у відповідних об'єктах гальванічного виробництва, включаючи стічні і промивні води покриттів після родіювання. Мета даної роботи – описати комплексоутворення різних хімічних форм родію(III) з МДТ у розчинах, наближених до виробничих.

Результати та їх обговорення

Хімічні форми родію(III) у вихідних розчинах. У використовували роботі розчини сульфатних та хлоридних комплексних форм Rh(III), які до початку дослідження було витримано не менше 3 місяців після їх приготування з метою отримання розчинів, наближених до виробничих. Відомо, що у «зістарених» сульфатних, хлоридних або сульфатно-хлоридних технологічних та стічних водах встановлюються певні рівноваги між хімічними формами Rh(III). Згідно [11; 14–17] з більшою імовірністю комплекс складу [Rh(H₂O)₂Cl₄]- є рівноважною формою існування Родію в промислових сульфатно-хлоридних електролітах, оскільки склад хлорокомплексів родію(III) визначається концентрацією хлорид-іонів та загальним сольовим фоном, що створює «дефіцит» води. При цьому вплив кислотності проявляється несуттєво.

Для ідентифікації хімічних форм Rh(III) проведено аналіз літературних даних та їх співставлення з експериментальними спектрами вихідних розчинів Rh(III) (рис. 1).



Fig. 1. Absorption spectra of freshly prepared solutions (1) and aged solutions (2, 3) of the sulfates (1, 2) of rhodium(III) complexes and aquachlorides (3) of rhodium(III) complexes; C_{Rh(III)}=9.7·10⁻³ mol/L (1), 9.4·10⁻³ mol/L (2), 4.8·10⁻³ mol/L (3); ℓ=1 cm

Рис. 1. Спектри світлопоглинання свіжоприготовлених (1) та витриманих (2, 3) розчинів комплексних сульфатів (1, 2) родію(III) та аквахлоридних (3) комплексів родію(III); С_{Rh(III)}=9.7·10⁻³ моль/л (1), 9.4·10⁻³ моль/л (2), 4.8·10⁻³ моль/л (3); ℓ=1 см

Спектр витриманого в 2 М HCl вихідного розчину аквахлорокомплексів Rh(III)

(C=4.8·10⁻³ моль/л) (рис. 1, крива 2) містить дві смуги світлопоглинання з максимумами при 380-390 нм та 484 нм. Отримані результати добре узгоджуються з оптичними характеристиками цис-ізомеру аніонного аквахлорокомплексу $[RhCl_4(H_2O)_2]^$ при С_{Rh(III)}=5·10⁻⁴ М, що існує у хлориднокислому середовищі, оскільки для комплексу складу [RhCl₅(H₂O)]²⁻ характерним є максимум при 503-507 нм [11-13]. Слід відмітити, що концентрація Rh(III) у вихідному розчині, яку розрахували за величинами оптичної густини в максимумах згідно експериментального спектру та відповідних молярних коефіцієнтів поглинання [11], співпадає з концентрацією, встановленою у ході стандартизації вихідного розчину. При цьому можна стверджувати про домінування у вихідному розчині комплексу $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$.

Таким чином, у даній роботі було можливим дослідити взаємодію МДТ з родієм(III) в екпериментальних розчинах, наближених до розведених та витриманих промислових розчинів, у яких домінують частинки [RhCl₄(H₂O)₂]- [11; 14; 17].

Спектр вихідного свіжоприготовленого 9.7·10⁻³ М (998 мг/л) розчину комплексного сульфату родію(III) з рН 1.3 містить смугу світлопоглинання з максимумом при 402 нм (рис. 1, крива 1), яку можна віднести до аквагідроксосульфатокомплексів родію(III), що узгоджується з результатами

спектрального дослідження, наведеними у роботі [18] щодо розчину з концентрацією за металом не більше 0.6 г/л (5.8·10-3 М) v 0.05 M H₂SO₄. Це дозволяє виключити існування комплексу [Rh(H₂O)₆]³⁺, оскільки його розчину містить спектр СМУГУ світлопоглинання 3 максимумом при 393-395 нм, відповідно [12; 24]. При цьому вихідний свіжоприготовлений розчин комплексних сульфатів родію(III) може містити різні хімічні форми моноядерних комплексів складу $[Rh(H_2O)_4(SO_4)_2]^ [Rh(OH)(H_2O)(SO_4)_2]^{2-}$ i $[Rh(OH)_n(H_2O)_m(SO_4)_q]^k$ [11; 17; 22]. У випадку витриманого впродовж 6 місяців такого розчину його спектр змінився (рис. 1, крива 2). Для відповідної смуги світлопоглинання характерна менша величина оптичної густини, на відміну від спектра з максимумом при 402 нм (рис. 1, крива 1), на ній присутнє широке плече в інтервалі 367-400 нм. Імовірно, що за таких встановилася хімічна рівновага з умов домінуванням моноядерних комплексів.

Вплив часу контакту реактантів та кислотності середовища. МДТ – слабка органічна кислота, у розчинах якої за умов різної кислотності встановлюються різні хімічні рівноваги за участі протонованої (H₃R⁺), депротонованої (HR⁻ та R²⁻) або молекулярної (H₂R) хімічної форми реагенту [25].



Fig. 2. Absorption spectra of various chemical speciations of MDT (1, 9), aquachloro (2) and of the sulfates (3) of rhodium(III) complexes, MDT mixtures with the chlorides (4, 8) and sulfates (5, 6, 7) of rhodium(III) complexes in aqueous solutions with different acidity: a – pH 3.8; b – 2 M HCl (8) or 1 M H₂SO₄ (6, 7, 9); C_{Rh(III)}=6.5·10⁻⁵ mol/L; C_{MDT}=2·10⁻⁴ mol/L; 0.01 % OP-10 (1, 4–9); mixture on the basis of the fresh prepared initial solution of the sulfates of rhodium(III) complexes (6); ℓ=0.1 cm

Рис. 2. Спектри світлопоглинання розчинів різних хімічних форм МДТ(1, 9), аквахлоро- (2) та сульфатокомплексів (3) родію(III), сумішей МДТ з хлоридними (4, 8) та сульфатними (5, 6, 7) комплексами родію(III) у водних розчинах з різною кислотністю: *a* – pH 3.8; *b* – 2 M HCl (8) або 1 M H₂SO₄ (6, 7, 9); С_{Rh(III)}=6.5·10⁻⁵ моль/л; С_{мдт}=2·10⁻⁴ моль/л; 0.01 % ОП-10 (1, 4–9); суміш на основі свіжоприготовленого вихідного розчину комплексних сульфатів родію(III) (6); ℓ=0.1 см

результатами попередніх дослідів Зa встановлено, що у широкому інтервалі концентрацій HCl або H₂SO₄ до рН 5 МДТ утворює з сульфатними та хлоридними комплексами родію(III) малорозчинні сполуки, які мають різний колір – від жовтого або жовто-оранжевого кольору до жовтокоричневого. За наявності солюбілізатору залежність оптичної густини від концентрації Rh(III) у таких розчинах підпорядковується основному закону світлопоглинання. При цьому для дослідження комплексоутворення використовували як свіжоприготовлені, так і витримані протягом певного часу розчини сульфатних комплексів родію(III). Спектри світлопоглинання вихідних розчинів та їх через 1 год після зливання сумішей реактантів представлено на рис. 2. Отримані спектри суттєво відрізняються за своїм характером, не тільки залежно від кислотності середовища, але і від природи вихідної хімічної форми Rh(III).

На основі вимірювання оптичної густини при λ_{max} для сумішей з різними вихідними хімічними формами Rh(III) (рис. 2a, крива 4, рис. 2b, криві 6,7) встановлено оптимальний контакту час компонентів системи Rh(III)-МТД умови молярного за ïx співвідношення 1 : 3 (рис. 3). У випадку систем на основі хлоро- та сульфатокомплексів Rh(III), використовували які після ïx «старіння», взаємодія з МДТ відбувається практично відразу після зливання реактантів, а світлопоглинання таких розчинів практично не змінюється протягом 15 - 20XB V сильнокислому середовищі (рис. 3, криві 1, 2). взаємодії ΜДΤ Під час зi свіжоприготовленими комплексними сульфатами Rh(III) величина світлопоглинання практично не змінювалась протягом 40 хв (рис. 3, крива 3). В усіх випадках з подальшим збільшенням часу контакту аналітичний реактантів сигнал починав величина змінюватись, його досягала максимуму i потім зменшувалась. Така поведінка систем може свідчити про утворення комплексів різної стійкості.

На підставі диференційних спектрів досліджуваних систем Rh(III)–MДТ (ΔA=f(λ))

було встановлено оптимальні довжини хвиль для побудови залежності величини ДА від концентрації кислоти та величини рН з метою адекватної оцінки оптимальних інтервалів кислотності, за умов якої відбувається комплексоутворення МДТ 3 різними хімічними формами родію(III). При цьому для усіх систем Rh(III)-МДТ оптична густина була більшою по відношенню до відповідної величини розчину МДТ у довгохвильовій ділянці спектру. Найбільша величина ДА відповідала інтервалу 490-510 нм для систем аквахлоро-Rh(III)-МДТ на основі та сульфатокомплексів родію(III) при рН 2.8-4.2 (рис. 2*а*, криві 4, 5). Беручи до уваги особливості таких спектрів, побудовано відповідну залежність при 490 нм (рис. 4*a*) та при 425 нм (рис. 4b). В останньому випадку оптична густина для усіх інших систем, крім описаних вище, перевищувала відповідну величину контрольного досліду.



Fig. 3. The influence of time of the reaction between components in systems of Rh(III)–MDT with mature aquachloro (1) and sulfate complexes (2) of rhodium(III) or with the freshly prepared (3) sulfate complexes of rhodium(III) on absorbance. λ_{max} (nm): $1 - 430; 2 - 415; 3 - 405; C_{Rh(III)}=6.5 \cdot 10^{-5} mol/L;$ $C_{MDT}=2 \cdot 10^{-4} mol/L; 0.01 \% OP-10; pH 3.8 (1);$ $1 M H_2SO_4 (2, 3); \ell=0.1 cm$

Рис. 3. Вплив часу контакту компонентів у системах Rh(III)-МДТ з витриманими аквахлоридними (1) та сульфатними (2) комплексами родію(III) або зі свіжоприготовленими комплексними сульфатами родію(III) (3) на величину світлопоглинання при λ_{max} (нм): 1 – 430; 2 – 415; 3 – 405; С_{Rh(III)}=6.5·10⁻⁵ моль/л; С_{МДТ}=2·10⁻⁴ моль/л; 0.01 % ОП-10; рН 3.8 (1); 1 M H₂SO₄ (2, 3); ℓ=0.1 см



Fig. 4. The influence of the acid concentration and pH value on the absorbance of solutions of mixtures of MDT with the mature (1, 3) and freshly prepared (2) aquachloro (1) and sulfate (2, 3) complexes of rhodium(III); C_{Rh(III)}=6.5·10⁻⁵ mol/L; C_{MDT}=2·10⁻⁴ mol/L; 0.01 % OP-10; 490 nm (a), 425 nm (b); ℓ=0.1 cm

Рис. 4. Вплив концентрації кислоти та величини pH на світлопоглинання розчинів сумішей МДТ з витриманими (1, 3) та свіжоприготовленими (2) аквахлоро- (1) та сульфатокомплесами родію(III) (2, 3); С_{Rh(III)}=6.5·10⁻⁵ моль/л; С_{МДТ}=2·10⁻⁴ моль/л; 0.01 % ОП-10; 490 нм (*a*), 425 нм (*b*); ℓ=0.1 см

Наявність горизонтальних ділянок на кривих рис. 4, для яких характерна сталість аналітичного сигналу, свідчить про утворення різних сполук у системі Rh(III)–МДТ. Ці інтервали корелюють оптимальною 3 кислотністю існування певних хімічних форм МДТ та Rh(III). Згідно з [26; 27] в інтервалі pH 2.0-4.0 встановлено домінування катіонного комплексу складу [RhCl₂(H₂O)₄]+. За цих умов у розведеному розчині МДТ співіснують його молекулярна та монодепротонована форми [25], завдяки чому можливим як утворення іонного стає асоціату, так і комплексу з органічним лігандом у внутрішній координаційній сфері Rh(III). Співставлення горизонтальних ділянок на кривих 1 (рис. 4*a*, 4*b*) дозволяє зробити висновок, що в інтервалі рН 2.8-4.2 досягається максимальний вихід описаних продуктів реакції аквахлорокомплексів родію(III) з МДТ. Середовище 0.25–0.5 М НСІ є оптимальним для домінування комплексів [RhCl₄(H₂O)₂]-[11-13], які можуть співіснувати з комплексами складу [RhCl₅(H₂O)]²⁻. У нашій роботі частинки [RhCl₄(H₂O)₂]- домінують у вихідному витриманому розчині на фоні 2 M HCl. У процесі збільшення концентрації HCl до 3 моль/л аналітичний сигнал зменшується (рис. 4b, крива 1), ЩО

обумовлено появою у розчині кінетично інертних гексахлорокомплесів $[RhCl_6]^{3-}$ [11; 12]. Слід відмітити, що для суміші комплексів $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ з МДТ на фоні 0.5–2 М H₂SO₄ також отримували аналогічну залежність, і це узгоджується з літературними даними, згідно яких H₂SO₄ суттєво не впливає на стан хлоридних комплексів Rh(III) та не приводить до утворення сульфатних комплексів за цих умов навіть при нагріванні [11; 12; 14–16].

Таким чином, є всі передумови для взаємодії аніонних аквахлорокомплексів Rh(III) з протонованими частинками МДТ, при цьому оптимальний інтервал кислотності відповідає 0.25–2 М HCl (0.5–2 М H₂SO₄).

Практично однаковий хід кривих 3 (рис. 4), на яких присутня горизонтальна ділянка в інтервалі 0.5–2 М HCl (H₂SO₄) може свідчити про однаковий склад комплексів, утворюються у суміші комплексних сульфатів родію(III) з МДТ. Це добре узгоджується з даними [18], згідно яких відповідні комплекси родію(III) не перетворюються на хлоридні за даних умов. Імовірно, що у робочих розчинах на фоні 0.5–2 М HCl або H₂SO₄ існують аніонні частинки комплексних сульфатів [Rh(H₂O)₂(SO₄)₂]⁻ та [Rh(OH)(H₂O)(SO₄)₂]²⁻ або [Rh(OH)_n(H₂O)_m(SO₄)_q]^{k-} [11; 17; 22], що сприяє їх взаємодії з протонованими частинками

реагенту. У разі витриманих сульфатних розчинів Rh(III), можливо, вихід продукту реакції Rh(III) з МДТ є більшим або його склад відрізняється. Про це свідчить відмінність спектрів сумішей вихідного та витриманого розчинів комплексних сульфатів Rh(III) з МДТ з максимумами при 405 нм (рис. 2b, крива 6) та 415 нм (рис. 2b, крива 7), відповідно. При цьому відрізняється і хід кривих 2, 3 (рис. 4b). У разі збільшення концентрації H₂SO₄ (С>2 моль/л) величина ΔA зменшується (рис. 4b, крива 3), що може бути обумовлено, наприклад, появою біядерних комплексів $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$ вірогідність складу **утворення** яких збільшується в сильнокислому середовищі [20; 21]. В умовах при $C(H_2SO_4) \ge 5$ експерименту моль/л, можливо, кінетично інертні до лігандного обміну біядерні комплекси домінують, і їх реакція 3 позитивно зарядженими частинками термодинамічно МДТ £ невигідною.

В області меншої кислотності середовища, яку створювали додаванням HCl або ацетатного буфера у суміш МДТ з сульфатними комплексами Rh(III), на кривій 3 (рис. 4b) також присутня горизонтальна ділянка. Інтервал pH 2.8–4.2 у даному випадку співпадає з відповідним для кривої 1 (рис. 4b). В умовах такої кислотності у розчині існують монодепротоновані частинки МДТ, які можуть достатньо легко вступати в реакцію з позитивно зарядженими частинками аналіту. Відмінність спектрів сумішей комплексних сульфатів Rh(III) з МДТ на фоні pH 2.8-4.2 (рис. 2а, крива 5) від розглянутих вище систем свідчить про інший склад сполук, що при цьому утворюються. Згідно з [17; 18] виключено перетворення сульфатних комплексів на хлоридні за даної кислотності та при кімнатній температурі в умовах дослідження. проведеного Враховуючи наявність монодепротонованих частинок МДТ за даної величини рН, можна припустити утворення інших сполук МДТ з позитивно зарядженими комплексними сульфатами Rh(III).

Відповідні результати спектрофотометричного дослідження представлено у підсумковій табл. 1.

Table 1

Таблиця 1

Спектральні характеристики систем Rh(III)–МДТ									
Primary complexes		λ_{max} , nm		_					
of Rh(III)	Interval of acidity of solution	MDT	Rh(III)-MDT	$\Delta \lambda_{max}$, nm	ΔA_{max}	ΔA_{490}			
Sulfate	рН 2.8–4.2	425	420	5	-0.0180	0.0145			
	¹ 0.5–1 M H ₂ SO ₄ (0.5–2 M HCl)	350	405	55	0.1012	0.0100			
	² 0.5–2 M H ₂ SO ₄ (0.5–4 M HCl)	350	415	65	0.0885	0.0301			
Chloride	рН 2.8–4.2	425	475	50	0.1065	0.1290			
	0.25–2.0 M HCl (H ₂ SO ₄)	350	430	80	0.1285	0.1065			

C_{Rh(III)}=6.5·10⁻⁵ mol/L; C_{MDT}=2·10⁻⁴ mol/L; 0.01% OP-10; ℓ=0.1 cm

¹ at the use of the freshly prepared initial solution of the sulfates of rhodium(III) complexes;

 $^{\rm 2}$ aged to the 6 months before an experiment

Найгірша контрастність кольорової реакції відмічена для слабкокислого середовища у разі наявності у ньому сульфатних комплексів Rh(III), але у сильнокислому – 0.5–1 M H_2SO_4 або 0.5-2 М HCl вона зростає практично у 10 разів. Для витриманих вихідних розчинів «жовтого» сульфату родію(III) чутливість фотометричної реакції у такому середовищі 12.5 на % менша, а контрастність збільшується з 55 нм до 65 нм, у порівнянні з комплексоутворенням МДТ зi свіжоприготовленим сульфатом Rh(III). Найбільший батохромний зсув встановлено у ході комплексоутворення хлорокомплексів Rh(III) з МДТ у сильнокислому середовищі (Δλ_{max}=80 нм).

Визначення молярного співвідношення. Спектрофотометрично за кривими методу молярних відношень, титруванням сульфатних та хлоридних комплексів родію(III) розчином МДТ 3 потенціометричною або амперометричною індикацією визначено молярне співвідношення Rh(III) до органічного ліганду у комплексах, що утворюються за умов кімнатної температури. Підвищення температури 60 °C сприяло д0 не досліджуваних комплексоутворенню у системах. Відомо, що не тільки підвищення концентрації кислоти, але і температури приводить до утворення полімерних форм сульфатів родію(III). При цьому сильнокислих сульфатних розчинах (pH<1) можуть домінувати біядерні комплекси складу $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$ [19–21], що з'являються за рахунок перетворення

частинок [Rh(H₂O)₄(SO₄)₂]-, існування яких ми припускаємо у витриманому вихідному розчині. При цьому взаємодія між позитивно зарядженими частинками відповідної хімічної форми родію(III) та МДТ є термодинамічно невигідною. Крім цього, у хлоридному середовищі можливе перетворення сульфатів хлоридні комплексних на комплекси родію(III), і цій реакції сприяє підвищення температури, але повнота такого перетворення досягається через декілька годин [18], як було описано вище. Таким чином, згідно зазначених причин точки перегинів як на кривих «насичення», так і титрування при підвищенні температури реакційної суміші не відповідали певній стехіометрії.

Відповідні криві «насичення», що отримували через 60 хв після зливання реактантів у випадку використання витриманих сульфатних комплексів Rh(III), представлено на рис. 5. Збільшення надлишку

ліганду більше, ніж дворазового при рН 2.8-4.2, а саме депротонованої форми HR-, приводить, на нашу думку, до збільшення комплексоутворюючої його здатності. внаслідок чого відбувається перебудова внутрішньої координаційної сфери родію(III) у ході лігандного обміну у ній. Це приводить зменшення величини аналітичного до сигналу на кривій 1 рис. 5-а, яку отримано при 340 нм, тобто в області найбільшої відмінності величини світлопоглинання системи Rh(III)–МДТ по відношенню Д0 контрольного досліду (рис. 2а, крива 5). Утворення однієї сполуки з молярним співвідношенням 1 : 1, ілюструє крива 3 (рис. 5а). Такий же вплив має надлишок МДТ і у випадку 0.5-2 М H₂SO₄, якщо розглядати взаємодію реактантів за цих умов як утворення асоціату зі співвідношенням 1:1 (рис. 5*a*, крива 2). Крива 5 (рис. 5*b*) ілюструє його наявність у розчині при С_{МДТ}=const.



Fig. 5. Curves of the molar ratio method at C_{Rh(III)}=const (*a*) or C_{MДT}=const (*b*) and at the different wavelength (nm): 1, 4 - 340; 3 - 490; 2, 5 - 415; C_{Rh(III)}=4.9·10⁻⁴ mol/L (1, 3), 4.5·10⁻⁵ mol/L (2); C_{MDT}=4·10⁻⁵ mol/L (4, 5); pH 3.8 (1, 3, 4); 1 M H₂SO₄ (2, 5); ℓ=1 cm

Рис. 5. Криві методу молярних відношень при С_{Rh(III)}=const (*a*) або С_{МДТ}=const (*b*) та при різній довжині хвилі (нм): 1, 4 – 340; 3 – 490; 2, 5 – 415; С_{Rh(III)}=4.9·10⁻⁴ моль/л (1, 3), 4.5·10⁻⁵ моль/л (2); С_{МДТ}=4·10⁻⁵ моль/л (4, 5); рН 3.8 (1, 3, 4); 1 М Н₂SO₄ (2, 5); ℓ=1 см

У спектрофотометричного випадку визначення молярного співвідношення Rh(III) МДТ системах, ЩО містили д0 y хлорокомплекси родію(III), отримано відповідні криві «насичення» при 475 нм (pH 3.8) та 430 нм (2 M HCl), що відповідали λ_{max} на спектрах (рис. 2, криві 4, 8; табл. 1). Їх характер для середовища 2 М HCl подібний до кривих 2, 5 (рис. 5). У слабкокислому середовищі встановлено утворення сполук зі співвідношеннями 1 : 1 та 1 : 2. При цьому трьохразовий надлишок МДТ при рН 2.8-4.2 (згідно кривих «насичення») має

стабілізуючий вплив на комплекс зі співвідношенням 1 : 2. При збільшенні такого надлишку відмічається зниження оптичної густини розчину, і, таким чином, розглянута реакція не може бути використана для прямого фотометричного визначення Rh(III).

потенціометричного Криві титрування (рис. 6), демонструють титрування різних хімічних форм родію(III) у різному середовищі розчином МДТ з інтервалом додавання кожної порції титранту до розчину аналіту 30 При цьому рівному C. титрування закінчували 3 утворенням сполук зi

співвідношенням 1 : 1, які є достатньо стійкими у часі до 15-20 хв у невеликому надлишку МДТ, як видно з кривих 1, 2 рис. 3 та рис. 5. Тільки у випадку титрування хлорокомплексів родію(III) В інтервалі рН 2.8-4.2 було отримано криву з двома стрибками (рис. 6а, крива 2), що відповідали стехіометричному співвідношенню 1 : 1 та 1:2. При цьому після відтитровування Rh(III) зі співвідношенням 1:1 при подальшому титруванні збільшували інтервал додавання кожної наступної порції МДТ з 30 с до 30 хв. Такий підхід для усіх інших систем, відтитрованих потенціометрично, не

дозволив отримати криві титрування з двома стрибками, на яких друга точка перегину відповідала б точній стехіометрії. Особливо це стосується кінетично інертних комплексних сульфатів родію(III). У той же час вихідні даної природи утворюють комплекси достатньо стійкі сполуки зі співвідношенням металу до органічного ліганду 1 : 1 (рис. 6b, криві 6-7). При цьому за рівних умов титрування найбільший стрибок потенціалу отримано для хлоридного середовища, що підтверджує різну природу частинок, які беруть участь у реакції з МДТ.



Fig. 6. Potentiometric titration curves of chloride (*a*: 1–3, *b*: 4, 5) and sulfate (*b*: 6–8) complexes of rhodium(III) with solution of MDT (mol/L): *a* –2·10⁻⁴ (1, 2); 4·10⁻⁵ (3); *b* – 2·10⁻⁵ (4, 5); 2·10⁻³ (6–7); 2 M HCl (4, 7); 1 M H₂SO₄ (5, 6); pH 3.8 (1–3, 8); sample volume 15 мл; Pt indicator electrode and a silver–silver-chloride electrode as the reference electrode

Рис. 6. Криві потенціометричного титрування хлоридних (*a*: 1–3, *b*: 4, 5) та сульфатних комплексів (*b*: 6–8) родію(III) розчином МДТ (моль/л): *a* –2·10⁻⁴ (1, 2); 4·10⁻⁵ (3); *b* – 2·10⁻⁵ (4, 5); 2·10⁻³ (6–7); 2 М HCl (4, 7); 1 М H₂SO₄ (5, 6); pH 3.8 (1–3, 8); об'єм проби 15 мл; індикаторний Pt-вий електрод та хлоридсрібний електрод порівняння

На приведено рис. 7 криві амперометичного титрування з інтервалом додавання кожної порції МДТ до аналіту рівним 30 c. Отримані результати співпадають з відповідними спектрофотометричними та потенціометричними даними утворення сполук молярним щодо 3 співвідношенням 1 : 1. Зі співвідношенням до 1:2 Rh(III) амперометрично не титрується.

Механізм взаємодії Rh(III) з МДТ. Отримані результати кінетичного дослідження (рис. 3), кривих «насичення» (рис. 5) та титрування з інструментальною індикацією (рис. 6, крива 8) підтверджують наше припущення щодо утворення іонних асоціатів відразу після зливання реактантів у розглянутих системах. У разі надлишку МДТ подальші перетворення, пов'язані з комплексоутворенням, відбуваються в плином часу.

Враховуючи літературні дані щодо реакційноздатних хімічних форм МДТ за умов різної кислотності (при цьому у кислому середовищі МДТ існує вигляді y малорозчинних піронієвих солей (для солюбілізації цих частинок додавали ОП-10) та аніонних аквахлорокомплесів Rh(III), що домінують в його розведених розчинах на фоні 0.1-2 М HCl, як було зазначено вище,

утворення асоціатів зі співвідношенням 1 : 1 можна описати рівнянням:

 $[Rh(H_2O)_2Cl_4]^-+[H_3R]Cl\leftrightarrow [Rh(H_2O)_2Cl_4][H_3R]+Cl^-$

В інтервалі pH 2.8–4.2 реакція може проходити за участі катіонних комплексних частинок Rh(III) та монодепротонованої форми реагенту:

 $[RhCl_{2}(H_{2}O)_{4}]^{+} + HR^{-} \leftrightarrow [RhCl_{2}(H_{2}O)_{4}][HR]$

Volume of titrant added, mL

Fig. 7. Amperometric titration curves of sulfate (1) and chloride (2) complexes of rhodium(III); m_{Rh}=25 μg; C_{MDT}=1·10⁻³ mol/L; 0.01% OP-10; 0.5 M H₂SO₄ (1); pH 3.8 (2); sample volume 15 mL; graphite microelectrode and saturated calomel electrode

Рис. 7. Криві амперометричного титрування сульфатних (1) та хлоридних (2) комплексів родію(III); m_{Rh}=25 мкг; С_{МДТ}=1·10⁻³ моль/л; 0.01% ОП-10; 0.5 М H₂SO₄ (1); рН 3.8 (2); об'єм проби 15 мл; графітовий мікроелектрод та насичений каломельний електрод

При цьому широкому інтервалі y кислотності середовища можливе подальше перетворення іонного асоціату, а саме входження органічного ліганду у внутрішню координаційну сферу металу з утворенням комплексної сполуки, для якої також можливий координаційний зв'язок родію(III) з Сульфуром тіопіронового кільця. Достатньо високі батохромні зсуви у процесі взаємодії Rh(III) з МДТ як у сильнокислому, так і слабкокислому середовищі (табл. 1) у випадку похідних димеркаптотіопірону, як правило, є наслідком подовження ланцюга супряження за рахунок зв'язування металу з Сульфуром тіольної групи, що приводить до поглиблення забарвлення комплексів.

Комплексні сульфати родію(III) є більш інертними. Вони не утворюють з МДТ сполук зі співвідношенням 1 : 2, на відміну від хлорокомплексів Rh(III). Враховуючи літературні та експериментальні дані щодо

домінування певних хімічних форм реактантів та інтерпретацію перегинів на експериментальних кривих, отриманих у ході електроаналіспектрофотометричного та тичного дослідження, взаємодію МДТ 3 комплексними сульфатами родію(III) складу «жовтого» сульфату у розведених розчинах можна представити як утворення іонного асоціату. Оскільки ΜИ припускаємо, що моноядерні аніонні комплекси складу $[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^$ можуть домінувати V розведеному вихідному витриманому розчині комплексних сульфатів при рН 1.3, то з урахуванням даних [16; 22] можна припустити, що збільшення рН, найвірогідніше, приводить до появи у робочому розчині катіонного комплексу складу [Rh(H₂O)₅(SO₄)]⁺, за участі якого при рН 2.8-4.2 утворюється іонний асоціат з МДТ згідно з рівнянням:

 $[Rh(H_2O)_5(SO_4)]^+ + HR^- \leftrightarrow [Rh(H_2O)_5(SO_4)][HR].$

У більш кислому середовищі (0.5–2 М HCl або H₂SO₄) утворюється асоціат іншого складу:

 $[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^- + [H_3M]Cl \leftrightarrow$ $\leftrightarrow [Rh(H_2O)_2(SO_4)_2][H_3M] + Cl^-.$

Завдяки такому механізму реакцій (утворення іонного асоціату) можна пояснити достатньо високу швидкість взаємодії реактантів, що є важливим для розробки експресних методів визначення не тільки Rh(III) у вигляді його хлорокомплексів, але і у формі сульфатних комплексів, включаючи біядерні.

Потенціометричне визначення Rh(III). Для доказу кількісного протікання реакцій Rh(III) з МДТ за встановлених оптимальних умов проведено потенціометричне титрування 1-100 мкг Rh(III) у розчинах, що містили його сульфатні або хлоридні хімічні форми. На прикладі титрування 1 мкг родію(III) у вигляді його хлоридних або сульфатних комплесів у фоновому електроліті різної природи отримано криві титрування, на яких стрибок потенціалу (ДЕ) складає 50 мВ та 35 мВ у 1 М H₂SO₄ або 2 М HCl відповідно, у порівнянні зі слабкокислим середовищем (pH 3.8), для якого ∆Е=20 мВ (рис. 6*а*, криві 1-3), що пов'язано з утворенням сполук з різними хіміко-аналітичними властивостями. У випадку титрування 100 мкг родію(III) у складі комплексних сульфатів найбільший стрибок потенціалу (ДЕ=130 мВ) відмічали для хлориднокислого середовища (рис. 6b, крива 7).

Найбільша швидкість встановлення рівноваги відмічається у середовищі 2 М HCl та 1 М H₂SO₄ для сульфатних та хлоридних комплексів родію(III) відповідно за умов кімнатної температури. Загальне падіння потенціалу змінюється від 18 до 170 мВ у ході титрування 1–50 мкг Rh(III) у вигляді таких хімічних форм з інтервалом додавання титранту до 30 с. При цьому кількісне визначення хлорокомплексів родію(III) у сульфатнокислому, а комплексних сульфатів родію(III) у хлориднокислому середовищі є більш чутливим.

Результати проведеного потенціометричного визначення Rh(III) свідчать про кількісну взаємодію Rh(III) з МДТ та характеризуються задовільною точністю та відтворюваністю результатів (табл. 2).

Table 2

The determination of Rh(III) in water by the potentiometric method (*n*=4, *P*=0.95)

Таблиця 2 Визначення Rh(III) у воді потенціометричним методом (n=4, P=0.95)

		- 1 ()	- 1 (1	
Primary	Acidity of	Rh(III)	Rh(III) found,	
complexes of	solution	spiked,	μg	RSD, %
Rh(III)		μg	(x±∆x)	
	рН 3.8	1	0.98±0.05	3.3
Chlorido		10	10.09 ± 0.37	2.2
cilloriue		50	49.77±0.56	0.7
		100	100.89±3.69	2.3
	2 M HCl	1	1.01 ± 0.12	5.6
Sulfate		10	9.98±0.09	0.6
		100	98.71±3.25	2.3
	1 M H ₂ SO ₄	1	1.01 ± 0.10	5.5
Chloride		10	9.96±0.16	1.0
		100	96.70±3.85	2.5

Експериментальна частина

МДТ синтезували та очищали згідно методики [28], використовуючи як вихідні речовини метилетилкетон та сірководень. Сирий продукт очищали переосадженням хлоридною кислотою та після висушування перекристалізовували із суміші хлороформу та петролейного ефіру. 0.38 г препарату розчиняли в 0.3 М розчині NaOH при повільному нагріванні до 60 °С, фільтрували через паперовий фільтр у колбу на 200 мл і доводили об'єм до мітки розчином 0.3 M NaOH. Титр розчину встановлювали амперометрично за сіллю бісмуту(III). Для цього наважку Bi₂O₃ («ос.ч.») розчиняли в концентрованій HCl, випаровували з H₂SO₄ до появи білої пари, переносили в мірну колбу і доводили об'єм до мітки розчином 10% H₂SO₄. До аліквотної частини, що містила 1 мг/мл Ві(III), додавали 0.1 мл 1%-го розчину ОП-10, 10 мл ацетатного буферного розчину (pH 4.2) і титрували розчином 0.01 М МДТ при потенціалі графітового електроду 0.7 В, вимірюючи струми окиснення продуктів реакції і титранта. Точка перегину фіксується при співвідношенні Ві(III) : МДТ = 1 : 3. Концентрація МДТ у вихідному розчині склала 9.7·10⁻³ моль/л.

Вихідний розчин сульфатних комплексів родію(III) отримували за методикою [29] спіканням 0.15 Г порошкоподібного афінованого родію (ГОСТ 12342-81, Росія) з 0.75 г барій пероксиду у корундизовому тиглі протягом 2 год при 900 °C, розпульповували з 10 мл H₂SO₄ (2 моль/л) та після охолодження до кімнатної температури додавали 1.5 мл 30% H₂O₂, перемішували протягом 4 год. Суспензію фільтрували у мірну колбу на 200 мл, осад барій сульфату на фільтрі ретельно промивали 0.5 М H₂SO₄, збираючи промивний розчин у цій же колбі, доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Кінцева кислотність отриманого розчину відповідала рН 1.3 (потенціометричний контроль рН). Стандартизували отриманий розчин за методикою Сирокомського та Прошенкової, згідно якої певну аліквоту розпарювали з H₂SO₄, окиснювали Rh(III) за допомогою NaBiO₃ та після відфільтровування осаду титрували Rh(V) розчином солі Мора [30]. Концентрація Rh(III) у вихідному розчині складала 9.7.10-3 моль/л. Розчин залишали для «старіння» на 6 місяців, після чого знову його стандартизували, як описано вище. Концентрація Rh(III) у такому розчині склала 9.4.10-3 моль/л, і він був використаний для комплексоутворення з МДТ.

Розчин Rh(III), що був приготовлений розчиненням наважки RhCl₃·4H₂O («ч.д.а.») у витриманий місяці, 2 M HCl та 3 стандартизували як титриметрично [30], так і фотометрично за допомогою станум(II) хлориду [31]. Концентрація Rh(III) v вихідному розчині склала 4.8.10-3 моль/л.

концентрації Робочі розчини меншої готували безпосередньо перед початком експерименту розведенням стандартних дистильованою водою, розчинами кислот «х.ч.») різної (H_2SO_4, HCl) концентрації; pН створювали величини додаванням стандартних ацетатних буферних сумішей або доводили до рН 1–3 в загальному об'ємі проби рівному 10 мл додаванням 0.5 М HCl. При контролювали цьому величину pН потенціометрично.

Specord M-40 (Німеччина)

використовували для отримання спектрів світлопоглинання вихідних речовин та їх сумішей за умов кімнатної температури, при цьому фоновий електроліт використовували розчин порівняння. У як випадку встановлення оптимальних умов комплексоутворення отримували диференційні спектри досліджуваних систем Rh(III)-МДТ відносно розчину МДТ за відсутності Rh(III) (контрольного досліду).

Амперометричне титрування проводили з використанням установки, що включала: графітовий електрод, виготовлений електроду для спектрального аналізу (ОСЧ-7-3) та вкритого шаром парафіну (МРТУ 6-09-5722-58), за виключенням його робочої частини; насичений каломельний електрод; гальванометр М-95 або М-2005; струму лінійний вирівнювач ЛИП-50. Потенціометричне титрування або вимірювання величини pН розчинів проводили на іономірі І-130 з індикаторним платиновим або скляним електродом відповідно та хлоридсрібним електродом порівняння. Прилад калібрували за стандартними буферними розчинами.

Бібліографічні посилання

- [1] Molaakbari E. Mostafavi A., Afzali D. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination / E. Molaakbari, A. Mostafavi, D. Afzali // J. Hazard Mater. – Vol. 185. – P. 647–652.
- [2] Fontàs C. Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE) / C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó // Solvent Extr. Ion Exch. – 2009. – Vol. 27, N 1. – P. 83–96.
- [3] Afzali D. Application of organo-nanoclay as a solid sorbent for rhodium complex separation and preconcentration / D. Afzali, A. Mostafavi, H. Beitollah // Microchim. Acta. – 2010. – Vol. 171, N 1–2. – P. 97–102.
- [4] Fayazi M. Determination of rhodium(III) ions by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with modified magnetic activated carbon / M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, M. A. Taher, R. Fayazi // Anal. Bioanal. Chem. Res. – 2016. – Vol. 3, N 1. – P. 87–99.
- [5] Rojas F. S. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of rhodium after online ion-exchange preconcentration / F. S. Rojas, C. B. Ojeda, J. M. Cano Pavón // Anal. Lett. –2004. – Vol. 37, N 13. – P. 2685–2700.
- [6] Taher M. A. Column preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of rhodium in some food and standard samples / M. A. Taher, F. Pourmohammad, H. Fazelirad // J. Sep. Sci. – 2015. – Vol. 38, N 23. – P. 4153–4158.

Висновки

Теоретично обгрунтовано та вперше описано особливості взаємодії сульфатних та хлоридних комплексів Rh(III) з МДТ у широкому діапазоні кислотності середовища. Методом потенціометричного титрування 1-100 МКГ Rh(III) доведено кількісне протікання реакцій Rh(III) з МДТ. Згідно запропонованому механізму реакцій через утворення іонного асоціату можна пояснити достатньо високу швидкість взаємодії реактантів, що є важливим для розробки експресних методів визначення не тільки Rh(III) у вигляді його хлорокомплексів, але і у формі сульфатних комплексів, включаючи біядерні. Сполуки зі співвідношенням Rh(III) до МДТ 1 : 1, що утворюються у кислому середовищі практично відразу після зливання розчинів, можна використовувати ЯК електроаналітичні форми для титриметричного визначення мікрокількостей Rh(III). Використання методу прямої спектрофотометрії недоцільно, оскільки у надлишку МДТ утворені сполуки швидко руйнуються.

- [7] New solid extractants for preconcentrating noble metals / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova [et al.] // J. Anal. Chem. 2010. Vol. 65, N 1. P. 12–16.
- [8] Mokhodoeva O. B. Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova // J. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 62, N 5. – P. 406–410.
- [9] Kassem M. A. Determination of rhodium in metallic alloy and water samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometric technique / M. A. Kassem, A. S. Amin // Spectrochim. Acta, Part A. – 2015. – Vol. 136. – P. 1955–1961.
- [10] Radomskiy S. M. Sorption of noble metals on non-specific sorbents / S. M. Radomskiy, V. I. Radomskaya, V. G. Moiseenko // Non-ferrous metals. 2006. Vol. 6. P. 57 61.
- [11] Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под общ. ред. Золотова Ю. А., Варшал Г. М., Иванова В. М. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
- [12] Буслаева Т. М. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Т. М. Буслаева., Д. С. Умрейко, Г. Г. Новицкий. – Мн.: Изд-во «Университетское», 1990. – 279 с.
- [13] Синицын Н. М. Химия галогенокомплексных соединений платиновых металлов / Н. М. Синицын, Т. М. Буслаева. – М.: АО «Росвузнаука», 1992. – 79 с.
- [14] Sorption recovery of rhodium(III) from chloride and chloride-sulfate solutions / O. N. Kononova, A. S. Glebova, A. M. Melnikov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83, N 10. P. 1767–1773.
- [15] Kononova O. N. Simultaneous ion exchange recovery and subsequent separation of platinum(II, IV), rhodium(III) and nickel(II) from chloride and sulfatechloride solutions / O. N. Kononova, A. M. Melnikov,

D. S. Demitrichenko // Solvent Extr. Ion Exch. – 2013. – Vol. 31, N 3. – P. 306–319.

- [16] Melnikov A. M. Kinetics of simultaneous recovery of platinum(II,IV) and rhodium(III) from sulfate-chloride solutions on some anion exchangers / A. M. Melnikov, O. N. Kononova // J. Siberian Federal Univ. Chem. 2014. Vol. 3. P. 207–215.
- [17] Пат. 020434 В1 Росія, МПК⁷, С22В 11/00, С22В 3/24. Способ извлечения и разделения платины и родия в сульфатных растворах / Кононова О. Н., Мельников А. М. (Росія); заявник та патентовласник ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный ун-т» (Росія). – № 201200648; заявл. 25.05.12; опубл. 28.11.14. – 3 с.
- [18] Кукушкин Ю. Н. О состоянии родия(III) в сульфатно-хлоридных электролитах / Ю. Н. Кукушкин, С. А. Симанова// Журн. прикл. химии. – 1969. – Т. 42, N 9. – С. 1998–1999.
- [19] Belyaev A. V. State of rhodium(III) in sulfuric acid solutions / A. V. Belyaev, M. A Fedotov, S. N. Shagabutdinova // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – Vol. 33, N 2. – P. 136–139.
- [20] Complexation of Rh(III) in diluted sulfuric acid solutions. / A. V. Belyaev, V. D. Il'yashevich, E. I. Pavlova [et al.] // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – Vol. 33, N 6. – P. 449–453.
- [21] Shagabutdinova S. N. The Study of induced aquation of Rh(III) sulfate complexes / S. N. Shagabutdinova, M. A. Fedotov, A. V. Belyaev // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – Vol. 33, N 2. – P. 140–144.
- Belyaev A. V. Formation of Mononuclear Rhodium(III) Sulfates: 103Rh and 170 NMR Study / A. V. Belyaev, M. A. Fedotov, S. N.Vorob'eva / Russ. J. Coord. Chem. – 2009. – Vol. 35, N 8. – P. 577–581.
- [23] Пат. US6241870 B1 США, МПК⁷ С25D 3/50, C01G 55/00. Rhodium sulfate compounds and rhodium plating / Abys J. A., Dullaghan C. A., Epstein P., Maisano J. J. (США); заявник та патентовласник Lucent Technologies Inc. (США). № US 09/306,033; заявл. 06.05.99; опубл. 05.06.01. 6 с.
- [24] Shukla Sh. K. Etude des complexes du rhodium en solution aqueuse / Sh. K. Shukla // Ann. de Chim. – 1961. – Vol. 6, N 11–12. – P. 1383–1443.
- [25] Худякова C. H. Визуально-тестовое И цветометрическое определение золота(III) С бумаги индикаторной использованием / С. Н. Худякова, E. Л. Колесникова, Ю. А. Холодельщикова // Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім. – 2016. – Т. 24, N 3/1. – С. 36–47.
- [26] Alekseenko S. S. Study of the speciation of rhodium(III) in a hidrochloric acid solution by capillary electrophoresis / S. S. Alekseenko, A. P. Gumenyk, S. P. Mushtakova / J. Anal. Chem. – 2002. – Vol. 57, N 3. – P. 215–220.
- [27] The speciation of rhodium(III) in hydrochloric acid mediaby capillary zone electrophoresis / J. M. Sánchez, M. Hidalgo, J. Havel, V. Salvado / Talanta. - 2002. -Vol. 56. - P. 1061-1071.
- [28] Arishkevich A. M. Synthesis of dimercaptothiopyrone derivatives / A. M. Arishkevich, A. I. Danilevskaya, Yu. I. Usatenko // Chem. Heterocycl. Compd. – 1965. – Vol. 1, N 2. – P. 151–152.
- [29] Пат. 2112063 Російська Федерація, МПК⁷ С22В 11/00, С01G 55/00. Способ получения раствора желтого сульфата / Ильяшевич В. Д., Сидоренко Ю. А. (Російська Федерація); заявник та патентовласник ВАТ«Красцветмет» (Російська Федерація). – № 97101056/02; заявл. 22.01.97;

опубл. 27.05.98. – 4 с. [30] Сырокомский В. С. Объемный метод определения родия / В. С. Сырокомский, Н. Н. Прошенкова // Журн. аналит. химии. – 1947. – Т. 2, N 5. – С. 247–252.

[31] Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота./ С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская [и др.]. – М.: Наука, 1965. – 314 с.

References

[1] Molaakbari, E., Mostafavi, A., Afzali, D. (2011). Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *J Hazard Mater*, 185, 647–652.

http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.067

- [2] Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V. (2009). Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE). Solvent Extr. Ion Exch., 27(1), 83–96. http://doi.org/10.1080/07366290802544635
- [3] Afzali, D., Mostafavi, A., Beitollah, H. (2010). Application of organo-nanoclay as a solid sorbent for rhodium complex separation and preconcentration. *Microchim. Acta*, 171(1–2), 97–102.
- [4] Fayazi, M., Ghanei-Motlagh, M., Taher, M. A., Fayazi, R. (2016). Determination of rhodium(III) ions by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with modified magnetic activated carbon. *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, 3(1), 87–99. http://doi.org/10.22036/abcr.2016.14570
- [5] Rojas, F. S., Ojeda, C. B., Cano Pavón, J. M. (2004). Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of rhodium after online ion-exchange preconcentration. *Anal. Lett.*, 37(13), 2685–2700. http://doi.org/10.1081/AL-200031963
- [6] Taher, M. A. Pourmohammad, F., Fazelirad, H. (2015). Column preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of rhodium in some food and standard samples. J. Sep. Sci., 38(23), 4153–4158. <u>http://doi.org/10.1002/jssc.201500405</u>
- [7] Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V., Kubrakova, I. V., Nikulin, A. V., Artyushin, O. I., Odinets, I. L. (2010). New solid extractants for preconcentrating noble metals. *J. Analyt. Chem.*, 65(1), 12–16. http://doi.org/10.1134/S106193481001003X
- [8] Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V., Kubrakova, I. V. (2007). Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation. J. Anal. Chem., 62(5), 406-410. http://doi.org/10.1134/S1061934807050024
- [9] Kassem, M. A., Amin, A. S. (2015) Determination of rhodium in metallic alloy and water samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometric technique. *Spectrochim. Acta, Part A*, 136, 1955–1961. http://doi.org/10.1016/i.saa.2014.10.116
- [10] Radomskiy, S. M., Radomskaya, V. I., Moiseenko, V. G. (2006). Sorption of noble metals on non-specific sorbents. *Non-ferrous metals*, 6, 57–61.
- Zolotov, Yu. A., Varshal, G. M., Ivanov, V. M. (Eds.) (2003). [Analytical Chemistry of Platinum Metals]. Moscow, Russian Federation: Editorial URSS (in Russian).

- Buslaeva, T. M., Umreiko, D. S., Novitskii, G. G. (1990).
 [Chemistry and Spectroscopy of Platinum Metal Halides].
 Minsk, Belarus: Universitetskoe (in Russian).
- [13] Sinitsyn, N. M., Buslaeva, T. M. (1992). [Chemistry of Complex Halides of Platinum Metals]. Moscow, Russian Federation: AO Rosvuznauka (in Russian).
- [14] Kononova, O. N., Glebova, A. S., Melnikov, A. M., Kashirin, D. M., Konontsev, S. G. (2010). Sorption recovery of rhodium(III) from chloride and chloridesulfate solutions. *Russ. J. Appl. Chem.*, 83(10), 1767–1773.

http://doi.org/10.1134/S1070427210100071

- [15] Kononova, O. N., Melnikov, A. M. Demitrichenko, D. S. (2013). Simultaneous ion exchange recovery and subsequent separation of platinum(II, IV), rhodium(III) and nickel(II) from chloride and sulfate-chloride solutions. *Solvent Extr. Ion Exchange*, 31(3), 306–319. http://doi.org/10.1080/07366299.2012.757133
- [16] Melnikov, A. M., Kononova, O. N. (2014). Kinetics of simultaneous recovery of platinum(II,IV) and rhodium(III) from sulfate-chloride solutions on some anion exchangers. J. Siberian Federal Univ. Chem., 3, 207–215.
- [17] Kononova, O. N., Melnikov, A. M. (2014). Russian Federation Patent No. 020434 B1. Moscow, Russian Federation. Eurasian patent organization.
- [18] Kukushkin, Yu. N., Simanova, S. A. (1969) [State of rhodium(III) in sulfate-chloride electrolytes], *Zhurnal prikladnoy himii – J. Appl. Chem.*, 42(9), 1998–1999 (in Russian).
- Belyaev, A. V., Fedotov, M. A., Shagabutdinova, S. N. (2007). State of rhodium(III) in sulfuric acid solutions. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(2), 136–139. http://doi.org/10.1134/S107032840702011X
- Belyaev, A. V., Il'yashevich, V. D., Pavlova, E. I., Fedotov, M. A., Shagabutdinova, S. N. (2007). Complexation of Rh(III) in diluted sulfuric acid solutions. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(6), 449–453. http://doi.org/10.1134/S1070328407060103
- [21] Shagabutdinova, S. N., Fedotov, M. A., Belyaev, A. V. (2007) The Study of Induced Aquation of Rh(III) Sulfate Complexes. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(2),

140–144.

http://doi.org/0.1134/S1070328407020121

[22] Belyaev, A.V., Fedotov, M. A., Vorob'eva, S. N. (2009). Formation of Mononuclear Rhodium(III) Sulfates: 103Rh and 170 NMR Study. *Russ. J. Coord. Chem.*, 35(8), 577-581.

http://doi.org/10.1134/S1070328409080041

- [23] Abys, J. A., Dullaghan, C. A., Epstein, P., Maisano, J. J. (2001). *Patent No. US6241870 B1*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [24] Shukla, Sh. K. (1961). Etude des complexes du rhodium en solution . *Ann. de Chim.*, *6*(11–12), 1383–1443.
- [25] Khudyakova, S. N., Kolesnikova, Ye. L., Kholodelshchikova, J. A. (2016) [Visual test and colorimetric determination of gold(III) with the use of indicator paper], *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem., 24, 36–47* (in Russian). http://doi.org/10.15421/081606
- [26] Alekseenko, S. S., Gumenyk, A. P., Mushtakova, S. P. (2002). Study of the speciation of rhodium(III) in a hidrochloric acid solution by capillary electrophoresis. *J. Anal. Chem.*, 57(3), 215–220.
- [27] Sánchez, J. M., Hidalgo, M., Havel, J., Salvado, V. (2002). The speciation of rhodium(III) in hydrochloric acid mediaby capillary zone electrophoresis. *Talanta*, 56, 1061–1071. <u>http://doi.org/S0039-9140(01)00637-3</u>
- [28] Arishkevich, A. M., Danilevskaya, A. I., Usatenko, Yu. I. (1965). Synthesis of dimercaptothiopyrone derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1(2), 232–234. http://doi.org/10.1007/BF01046673
- [29] Il'yashevich, V. D., Sidorenko, Yu. A. (1997). Russian Federation Patent No. 2112063. Moscow, Russian Federation. Federal Service for Intellectual Property, Patents and Trademarks.
- [30] Syirokomskiy, V. S., Proshenkova, N. N. (1947). [Method of determination of rhodium by v olume], *Zhurnal analiticheskoy himii – J. Analytical. Chem.*, 2(5), 247–252 (in Russian).
- [31] Ginzburg, S. I., Gladyishevskaya, K. A., Ezerskaya, N. A., Ivonina, O. M., Prokofeva, I. V., Fedorenko, N. V., Fedorova, A. N. (1965) [*Guidance on the chemical analysis of platinum metals and gold*]. Moscow, Russian Federation: Nauka (in Russian).

Науковий журнал ВІСНИК ДНІПРОПЕТРОВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ. СЕРІЯ ХІМІЯ Том 25, Випуск 2, 2017 (українською, російською та англійською мовами) Свідоцтво про внесення до Державного реєстру: серія КВ № 20925-10725Р від 08.08.2014 р.

Редактор І. М. Тарабара Коректор Л. О. Іваниця Комп'ютерна верстка Л. О. Іваниця

Підписано до друку 05.12.2017. Формат 60 х 84¹/₈. Папір офсетний друкарський. Друк цифровий. Ум. друк. арк. 10. Наклад 50 пр. Зам. №274

> Адреса видавця просп. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010, Україна тел.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

РВВ ДНУ ім. О. Гончара, просп. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010 ПП «Ліра ЛТД», вул. Наукова, 5, м. Дніпро, 49107. Свідоцтво про внесення до Державного реєстру: серія ДК № 188 від 19.09.2000 р.

Научный журнал ВЕСТНИК ДНЕПРОПЕТРОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ ХИМИЯ Том 25, Выпуск 2, 2017 (на украинском, русском и английском языках) Свидетельство о внесениив Государственныйреестр: серия КВ № 20925-10725Р від 08.08.2014 г.

> Редактор И. Н. Тарабара Корректор Л. А. Иваница Компьютерная верстка Л.А. Иваница

Подписано к печати 05.12.2017. Формат 60 х 84¹/₈. Бумага офсетная. Печать цифровая. Усл. печ. л. 10. Тираж 50 экз. Зак. №274

> Адрес издателя просп. Гагарина, 72, г. Днипро, 49010, Украина тел.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

РИО ДНУ им. О. Гончара, просп. Гагарина, 72, г. Днипро, 49010 ЧП «Лира ЛТД», ул. Научная, 5, г. Днипро, 49107. Свидетельство о внесениив Государственныйреестр: серия ДК №188 от 19.09.2000 г.

Scientific journal VÌSNIK DNÌPROPETROVS'KOGO UNÌVERSITETU. SERÌÂ HÌMÌÂ (BULLETIN OF DNIPROPETROVSK UNIVERSITY. SERIES CHEMISTRY) Vol. 25, Issue 2, 2017 (in Ukrainian, Russian and English languages)

> Editor I. M. Tarabara Corrector L. O. Ivanitsa Computer makeup L. O. Ivanitsa

Signed for publication 05.12.2017. Format 60 x 84¹/₈. Print Digital. Conv. print. sh. 10. Circulation 50. Order №274 State Sertificate of Registration № 20925-10725P from 08.08.2014.

> Address of publisher 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010, Ukraine tel.: +(38056)776-82-23, e-mail: chem.dnu@gmail.com

PD of Oles Honchar DNU, 72, Gagarin Ave., Dnipro, 49010. PC «Lira», 5, Naukova St., Dnipro, 49107. State Sertificate of Registration №188 from 19.09.2000.