

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

ЧЕРНЯВСЬКА АННА ЮРІЇВНА



УДК 543.422.3:(678.765+547.97)

**ВЗАЄМОДІЯ КАТІОННИХ ФЛОКУЛЯНТІВ ПОЛІАКРИЛАМІДНОГО ТИПУ
З АНІОННИМИ БАРВНИКАМИ І ХЕЛАТНИМИ КОМПЛЕКСАМИ ТА
ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ В АНАЛІЗІ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії хімічного факультету Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, м. Дніпро

Науковий керівник: Доктор хімічних наук, професор
Вишнікін Андрій Борисович,
Дніпровський національний університет
імені Олеся Гончара,
завідувач кафедри аналітичної хімії,
м. Дніпро

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, професор
Бакланов Олександр Миколайович,
Українська інженерно-педагогічна академія,
професор кафедри освітніх технологій
та охорони праці,
м. Харків

Кандидат хімічних наук, доцент
Дубенська Лілія Осипівна,
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
завідувач кафедри аналітичної хімії,
м. Львів

Захист дисертації відбудеться «12» березня 2021 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 в ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000 (ауд.201).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88000, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «25» січня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради К 61.051.03



Стерчо І. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Катіонні флокулянти поліакриламідного типу (КПАА) широко використовуються для очищення природних і промислових вод. У теперішній час в Україні відсутні регламентовані методи контролю вмісту КПАА. Тому існує гостра необхідність в опрацюванні відповідних методик аналізу. Відомі спектрофотометричні методики визначення інших катіонних поліелектролітів (ПЕ), які ґрунтуються на утворенні йонних асоціатів (ІА) аніонних органічних барвників (ОБ) з ПЕ. Вони дозволяють визначати вміст флокулянтів на рівні ГДК у водах різних типів, є простими у виконанні, експресними, легко автоматизуються. Натомість, причини зміни забарвлення, особливості та закономірності таких реакцій вивчені недостатньо. Підбір реагентів має відбуватися більш обґрунтовано. Найбільш недостатньо вирішеною проблемою є заважаючий вплив сильних електролітів. Це потребує пошуку таких аналітичних систем, в яких стійкість ІА катіонних ПЕ з аніонними барвниками або іншими забарвленими протийонами є суттєво більшою, ніж з супутніми аніонами. Поряд з традиційними аналітичними формами на основі ІА з сульфоталеїновими та флуоресцеїновими аніонними барвниками є актуальним пошук реагентів серед хелатних комплексних сполук. Непрямий вплив, який проявляють аніони та нітрогеновмісні органічні сполуки на взаємодію барвників з поліелектролітами, досі не використовувався для визначення цих речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана відповідно до держбюджетних тем Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України № 1-265-12 «Теорія формування аналітичної системи з метою керування процесом визначення як домішок, так і основної речовини» (2012–2014 рр., № держреєстрації: 0112U000195) та № 1-322-17 «Нові типи йонних асоціатів і комплексних сполук для аналізу гідрооб'єктів гірничодобувних підприємств, лікарських препаратів, продуктів харчування» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U001204).

Мета і задачі дослідження.

Метою роботи було розроблення простих, високочутливих, селективних, експресних спектрофотометричних методик визначення густини заряду, вмісту катіонних поліакриламідів, неорганічних аніонів, активних компонентів лікарських препаратів – нітрогеновмісних органічних сполук на підставі встановлення особливостей та закономірностей реакцій утворення ІА ОБ та хелатних комплексних сполук з КПАА, з'ясування природи змін в спектрах поглинання.

Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

1. Дослідити взаємодію сульфоталеїнових, флуоресцеїнових та деяких інших ОБ з КПАА, з'ясувати природу змін у спектрах поглинання, які відбуваються при утворенні ІА.

2. З'ясувати особливості взаємодії КПАА з хелатними комплексними аніонами. Встановити вплив густини заряду КПАА і сторонніх йонів на утворення ІА ПЕ з ОБ та хелатними комплексними аніонами.

3. Дослідити реакції руйнування ІА КПАА-ОБ неорганічними аніонами та нітрогеновмісними органічними сполуками з метою розробки методик їх визначення.

4. Розробити прості, високочутливі, селективні, експресні спектрофотометричні методики визначення вмісту КПАА в природних водах, а також густини заряду ПЕ, вмісту неорганічних йонів, нітрогеновмісних органічних сполук.

Об'єкт дослідження: процеси взаємодії органічних барвників та хелатних комплексних йонів з ПЕ.

Предмет дослідження: реакції утворення ІА, процеси агрегації аніонних барвників та хелатних комплексних аніонів з катіонними поліакриламидами з різною густиною заряду, вплив неорганічних аніонів та нітрогеновмісних сполук на вказані реакції

Методи дослідження: спектрофотометрія, спектрофотометричне титрування, кондуктометрія, турбідиметрія.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Показано, що головним фактором, який обумовлює зміни в спектрах поглинання при взаємодії ОБ та КПАА, є утворення йонно-асоціативного зв'язку, наслідком чого є зсув кислотно-основної рівноваги. Уперше висловлено припущення, що поява додаткових гіпсохромно або у випадку флуоресцеїнових барвників і батохромно зміщених смуг поглинання пов'язана з π - π електронною дисперсійною взаємодією, наслідком якої є агрегація йонів барвника. ПЕ утворюють стійкі ІА з двозарядною аніонною формою сульфоталеїнових барвників. Уперше встановлено прямолінійну залежність між $\Delta pH_{1/2}$ та pK_2 барвників сульфоталеїнового ряду.

2. Уперше показано, що ступінь взаємодії ОБ з ПЕ збільшується зі зростанням густини заряду ПЕ. Така взаємодія спостерігається у незначній мірі, якщо густина заряду $<10\%$. Така ж тенденція зберігається і для ІА з хелатними комплексними сполуками, але такі аналітичні форми можна використовувати для визначення КПАА з малою густиною заряду.

3. Уперше показана відсутність кореляції між чутливістю визначення КПАА та молярними коефіцієнтами світлопоглинання барвника або хелатного комплексу з металом.

4. Встановлено, що ІА, які утворюються між хелатними комплексними аніонами та катіонними ПЕ, є більш стійкими, ніж ІА з аніонними барвниками. Тому руйнування таких ІА неорганічними аніонами є практично відсутнім.

5. Уперше показано, що при модифікації ПЕ зсув $pH_{1/2}$ сульфоталеїнових барвників у більш кислу ділянку по відношенню до вихідного pK_2 дозволяє значно розширити вибір барвників при визначенні нітрогеновмісних органічних сполук з використанням ІА.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблені прості, експресні, високочутливі спектрофотометричні методики визначення КПАА з використанням як аналітичних форм ІА КПАА з сульфоталеїновими барвниками та аніонними хелатними комплексами.

Методики дозволяють визначати КПАА у природних та питних водах на рівні нижче ГДК. При використанні ІА $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2\text{:КПАА}$ та $\text{Cu}(\text{НФФ})_2\text{:КПАА}$ для визначення КПАА можна застосовувати один градувальний графік незалежно від густини заряду у межах концентрацій КПАА від 0,4 до 4,0 мг/л. Показано, що для реакцій сульфоталеїнових барвників заважаючий вплив неорганічних аніонів, якщо ступінь руйнування менше 50%, можна повністю врахувати, використовуючи метод добавок. Розроблені методики визначення густини заряду КПАА з використанням ІА КПАА-ХАЗ. Запропоновані високочутливі і достатньо селективні спектрофотометричні методики визначення сульфат-йонів, лоратадину, мебеверину та левофлоксацину, які ґрунтуються на руйнуванні ІА БКП з КПАА.

Методику визначення КПАА ФО у природних водах із застосуванням ІА $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2\text{-КПАА}$ та $\text{Cu}(\text{НФФ})_2\text{-КПАА}$ впроваджено на підприємстві «Пологівський хімічний завод «Коагулянт». Отримано патент України на корисну модель, який стосується кількісного спектрофотометричного визначення синтетичних катіонних флокулянтів.

Особистий внесок здобувача.

Аналіз літературних даних, експериментальні дослідження та розроблення аналітичних методик проведені здобувачем. Постановка задач дослідження, обговорення і узагальнення результатів, формулювання загальних висновків проводились спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Вишнікінін А.Б. У постановці частини задач дослідження та обговоренні результатів брали участь д.х.н., проф. Чмиленко Ф.О. та к.х.н., доц. Чмиленко Т.С.

Апробація результатів дисертації.

Результати роботи були представлені на IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013), VI Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2013), VII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015» (Харків, 2015), XXII – XXIII Научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2015, 2016), Сесіях Наукової Ради НАН України з проблем «Аналітична хімія», Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції» (Київ, 2016, 2017), Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти» (Ужгород, 2019)

Публікації.

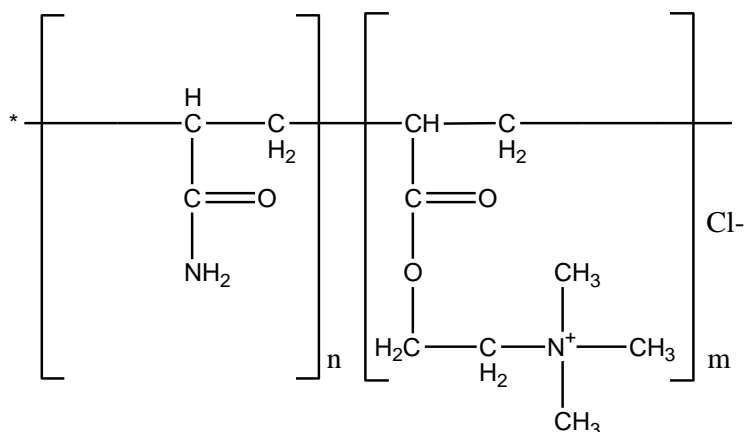
За матеріалами дисертації опубліковано 5 наукових статей у фахових виданнях (2 з яких входять до наукометричної бази даних Scopus, 1 до Web of Science), 17 тез доповідей на профільних наукових конференціях, 1 патент на корисну модель, розділ у монографії.

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 204 сторінки, з яких основний текст становить 155 сторінок.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета та задачі досліджень, висвітлені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.

У розділі 2 «Реагенти, апаратура та методики експериментальних досліджень» описані методики приготування вихідних розчинів реагентів; охарактеризоване використане обладнання та апаратура. Описані спектральні та кислотно-основні властивості використаних у роботі барвників. У роботі досліджені катіонні поліелектроліти – кополімери акриламідів та триметиламоній етилакрилату. Наведені методи розрахунку констант зв'язування КПАА з аніонними барвниками та неорганічними аніонами.

[illegible]

У **розділі 3** «Дослідження взаємодії аніонних барвників з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду» з'ясований вплив КПАА на спектрофотометричні та кислотно-основні характеристики сульфоталеїнових (бромкрезолового пурпурового (**БКП**), бромфенолового синього (**БФС**) фенолового червоного (**ФЧ**), хлорфенолового червоного (**ХФЧ**), бромтимолового синього (**БТС**)), флуоресцеїнових (еритрозину (**ЕР**), еозину (**ЕО**)), та деяких інших барвників (хромазуролу S (**ХАЗ**), бромпірогалолового червоного (**БПЧ**)). Показано, що при взаємодії барвників з поліелектролітом головну роль у зміні забарвлення відіграють два типи ефектів. При взаємодії сульфоталеїнових барвників з КПАА зменшується інтенсивність смуги поглинання однократно йонізованої форми барвника і синхронно з цим збільшується інтенсивність смуги двократно йонізованої форми (рис. 1). Положення та форма смуг поглинання є ідентичними відповідним формам барвника. Це інтерпретується як зміщення кислотно-основної рівноваги у бік двократно йонізованої форми барвника внаслідок того, що ІА, який утворюється з цією формою, має більшу стійкість. Водночас результатом утворення ІА є поява нової смуги поглинання, яка є гіпсохромно зміщеною відносно двозарядної форми барвника. Ми вважаємо, що причиною таких змін є агрегація молекул барвника, яка ініційована їх примусовим зближенням внаслідок зв'язування з позитивно зарядженими ланками полімеру.

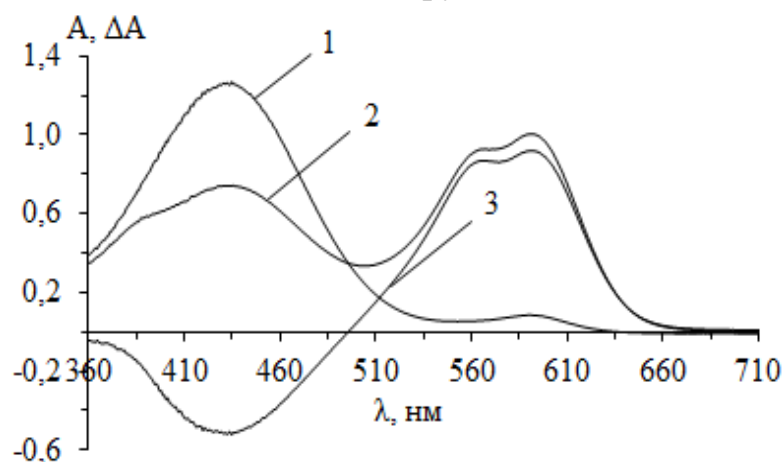


Рис. 1. Спектри поглинання БКП (1), FO4990SH-БКП (2), різницевого спектра (3), рН 4,65

При утворенні йонно-асоціативного зв'язку принаймні частина йонів барвника виявляється розташованою досить близько один до одного, швидше за все на сусідніх позитивно заряджених ланках полімеру. Тим самим електростатичне зв'язування аніонів барвника полімером сприяє їх π-π дисперсійній взаємодії. Взаємне просторове розташування йонів барвника є таким (судячи по гіпсохромному зміщенню смуги поглинання барвника), що утворюються димери.

Підтвердження запропонованого механізму взаємодії барвника та досліджених поліелектролітів отримане при дослідженні спектрів на прикладі для серії полімерів, що відрізняються густиною заряду полімеру

(рис. 2). Зростання густини заряду полімеру призводить до підвищення вірогідності того, що у сусідніх позиціях полімеру є присутніми позитивно заряджені ланки. Паралельно з цим зростає інтенсивність смуги агрегованого барвника.

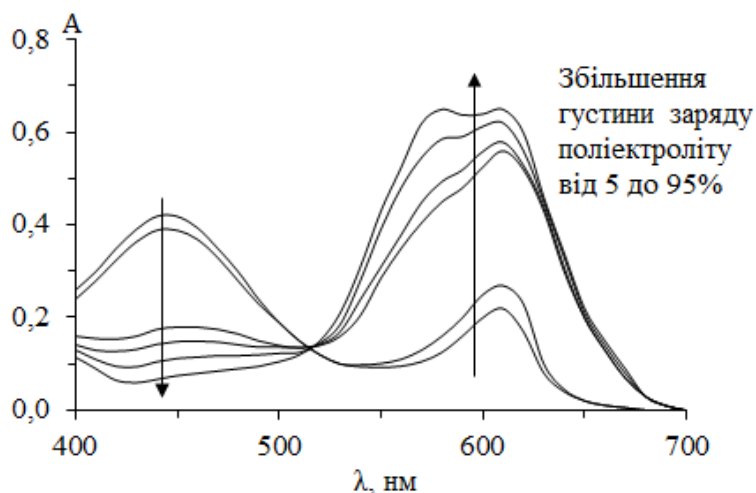


Рис. 2. Спектри поглинання ІА КПАА-БФС при різній густині заряду КПАА, рН 3,6

З літературних даних відомо, що при взаємодії з ПЕ, які мають об'ємні гідрофобні групи, та протеїнами гідрофобна взаємодія призводить до батохромного зсуву смуг поглинання барвників. Так, взаємодія цих барвників з поліетиленіміном чи полісульфоніл-(1,1-диметил-3,5-піперидиніл)метилен-гідроксидом супроводжувалася саме батохромним зсувом. У структурі КПАА немає об'ємних та достатньо гідрофобних алкільних та ароматичних груп, що і пояснює відсутність гідрофобної взаємодії з сульфоталеїновими барвниками. Це є ще одним підтвердженням, що причиною змін у спектрах є саме агрегація.

У присутності полімеру формально підсилюються кислотні властивості барвника, в результаті чого $pH_{1/2}$ зміщується відносно pK_2 барвника в більш кислу ділянку. Показана тісна кореляція між pK_2 та $\Delta pH_{1/2}$ ($\Delta pH_{1/2} = pK_2 - pH_{1/2}$). Ця залежність є дуже близькою до прямолінійної ($R^2 = 0,9811$). Тобто чим менш кислотними є властивості барвника, тим сильнішим є зсув $pH_{1/2}$ відносно pK_2 барвника (рис. 3).

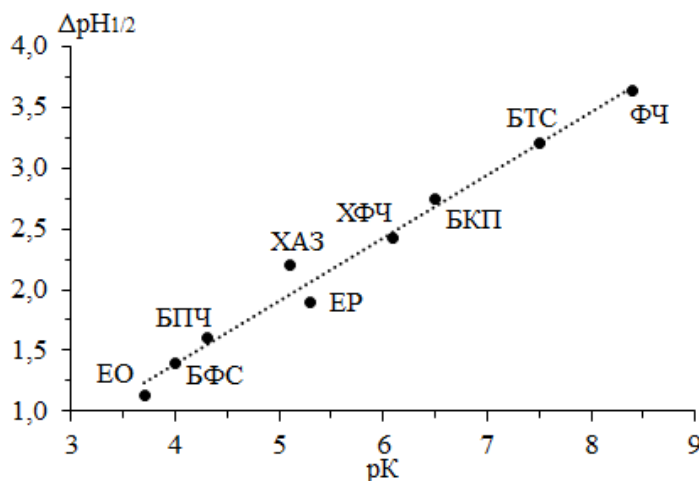


Рис. 3. Залежність $\Delta pH_{1/2}$ від pK_2 барвника, $C_{OB} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{KPAА} = 12$ мг/л

Для кожного з барвників знайдена оптимальна ділянка значень величин рН, де зсув рівноваги є найбільш сильним (рис. 4, табл. 2). Як приклад на рис. 4 представлена залежність оптичної густини БФС та його ІА з КПАА від кислотності середовища.

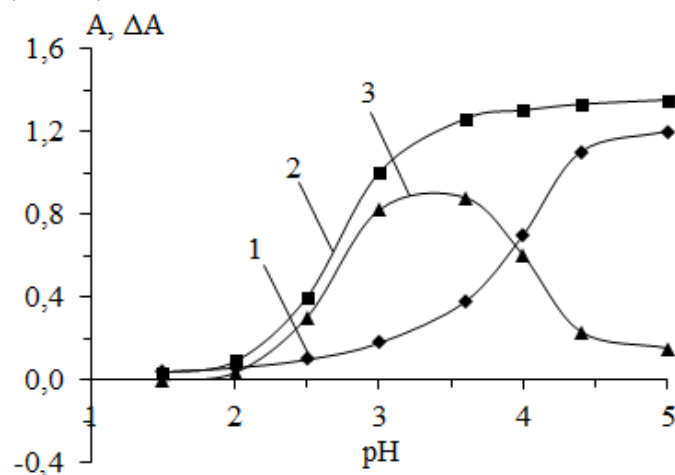


Рис. 4. Залежність оптичної густини БФС (1), ІА БФС-FO4990SH (2) та ΔA (3) від рН середовища, $\lambda = 590$ нм

Для флуоресцеїнових барвників зміни в спектрах поглинання переважно відзеркаляють вплив агрегації (рис. 5), хоча характер впливу рН на утворення ІА є близьким до того, що спостерігався для сульфоталейнових барвників (рис. 6). На різницевих спектрах спостерігаються два максимуми відхилення від адитивності, розташовані справа і зліва від основної смуги поглинання.

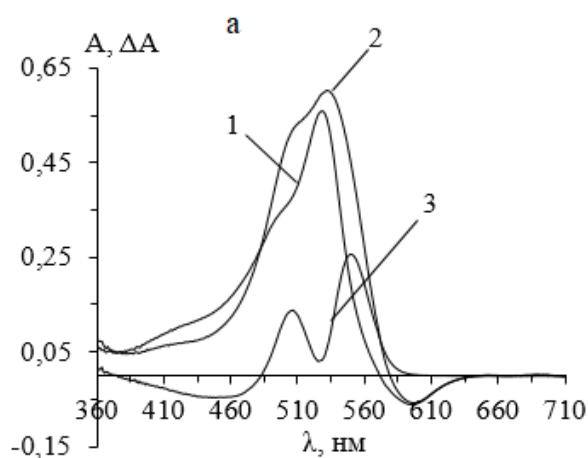


Рис. 5. Спектри поглинання ЕР (1), ІА FO499SH-ЕР (2), різницевий спектр (3), рН = 3,6

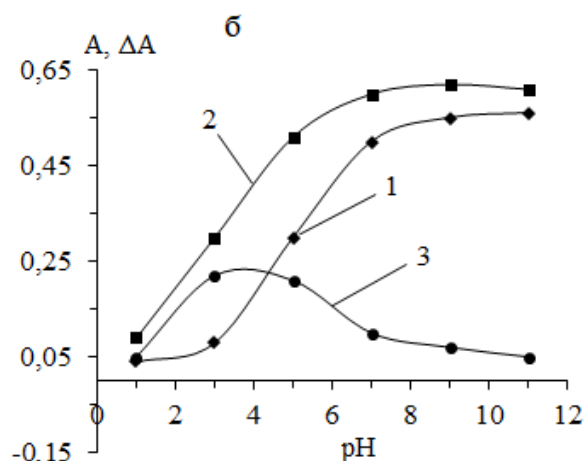


Рис. 6. Залежність оптичної густини ЕР (1), ІА FO499SH-ЕР (2), та ΔA (3) від рН середовища, $\lambda = 550$ нм

Збільшення густини заряду КПАА є загалом еквівалентним збільшенню концентрації полімеру. У цьому випадку рівновага теж зміщується у бік дворазово йонізованої форми і збільшується її інтенсивність (рис. 7). За виключенням БПЧ, ані максимум поглинання, ані форма смуг поглинання при цьому не змінювалися. У випадку полімеру з низькою густиною заряду (5%) змін у спектрах поглинання не спостерігали, спектр ІА КПАА-ОБ

співпадає зі спектром поглинання барвника, що унеможливило визначення КПАА з низькою густиною заряду у вигляді ІА КПАА-ОБ.

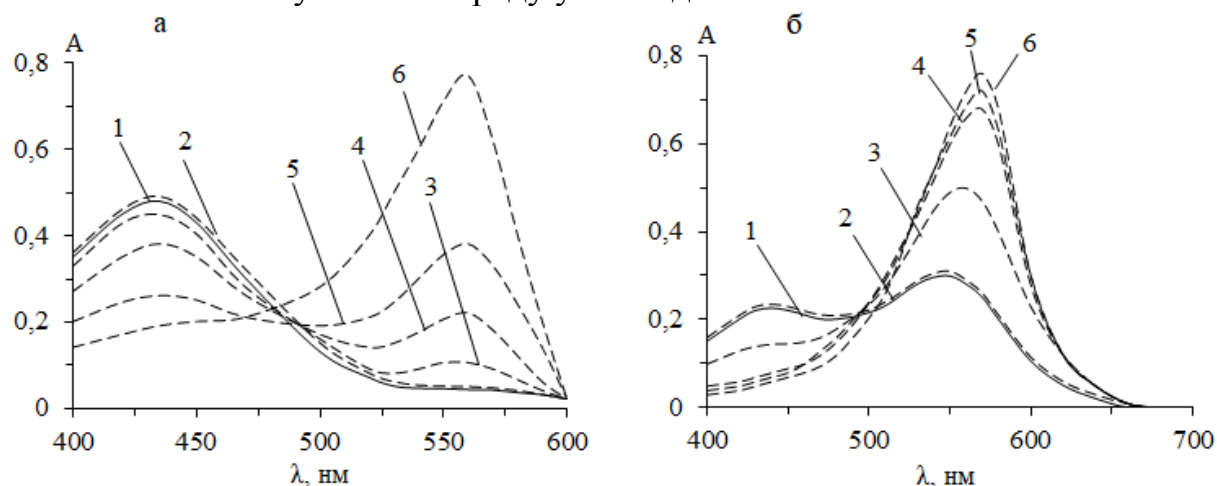


Рис. 7. Спектри поглинання ФЧ (а) та БПЧ (б) у відсутності (1) та присутності (2 – 6) поліелектролітів з різною густиною заряду. Густина заряду, %: 5 (2), 30 (3), 55 (4), 70 (5), 95 (6), рН 5,5 (а), 4,3 (б)

Спектральні та протолітичні характеристики досліджених барвників наведені у таблиці 2. Умовний молярний коефіцієнт полімеру, розрахований як відношення тангенсу кута нахилу градієнтного графіка з урахуванням товщини поглинаючого шару та концентрації полімеру в осново-моль/л, є найбільшим для барвників флуоресцеїнового ряду та БКП і БФС.

Таблиця 2. Спектральні та протолітичні характеристики органічних барвників та ІА КПАА-ОБ

Барвник	$\lambda_{\max}^{\text{ОБ}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{ІА}}_{\text{агр}}$, нм	pH _{опт}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	pH _{1/2} ($\Delta\text{pH}_{1/2}$)	$C_{\text{ОБ}} \cdot 10^5$ моль/л	pK ₂	МВ Інт. лін. мг/л
БКП	430 (HR ⁻) 590 (R ²⁻)	595 550	3,7 – 5,5	1,63	3,75 (2,75)	1	6,5	0,83 1,0 – 14,0
БФС	435 (HR ⁻) 590 (R ²⁻)	590 550	3,0 – 4,0	1,69	2,60 (1,40)	5	4,0	0,088* 0,12 – 1,8
БТС	435 (HR ⁻) 620 (R ²⁻)	620	5,0 – 7,0	0,49	4,30 (3,20)	1	7,5	1,0 – 10,0
ХФЧ	435 (HR ⁻) 570 (R ²⁻)	570	4,0 – 5,5	0,85	3,68 (2,42)	2	6,1	0,8 – 10,0
ФЧ	435 (HR ⁻) 560 (R ²⁻)	560	5,0 – 7,0	0,84	4,76 (3,64)	1	8,4	0,17 0,2 – 6,8
БПЧ	440, 510 560 (R ²⁻)	570	3,0 – 5,0	0,58	2,70 (1,60)	5	4,3	1,53 1,6 – 14,0
ХАЗ	590 (H ₂ R ²⁻) 425 (HR ³⁻)	425	3,0 – 5,0	0,45	2,90 (2,20)	2	5,1	1,83 2,0 – 20,0
ЕР	530 (HR ⁻) 525 (R ²⁻)	560 540	2,5 – 4,0	2,57	3,40 (1,90)	5	5,3	0,69 0,8 – 8,0
ЕО	520 (HR ⁻) 519 (R ²⁻)	540 510	2,5 – 4,0	1,96	2,57 (1,13)	5	3,7	0,4 – 6,4

Примітка: товщина поглинаючого шару $l = 2$ см, * $l = 5$ см

Оптимальні значення концентрації барвника та рН є однаковими для всіх КПАА з різною густиною заряду. Як аналітичну запропоновано використовувати довжину хвилі, яка відповідає максимуму світлопоглинання двократно йонізованої форми. Важливо, щоб при цій довжині хвилі оптична густина контрольного дослідів була мінімальною.

Розраховані константи стійкості для ІА КПАА з деякими барвниками та аніонами сильних кислот. Константи стійкості ІА КПАА-ОБ складають у випадку БКП – $(1,68 \pm 0,38) \times 10^6$, БФС – $(1,13 \pm 0,19) \times 10^6$, а для ІА КПАА з хлорид аніоном – $2,3 \times 10^3$, сульфат-йоном – $1,72 \times 10^5$.

У розділі 4 «Вплив катіонних флокулянтів поліакриламідного типу на утворення хелатних комплексних сполук та його використання для визначення йонів металів та катіонних поліелектролітів» з'ясований вплив КПАА на комплексоутворення в системах органічний реагент (ОР)-йон металу. Модифікуючу дію КПАА порівнювали з дією катіонної ПАР – цетилпіридиній хлориду (ЦПХ). Показано, що модифікуюча дія полімерних і мономерних ПАР на утворення координаційних сполук є близькою. В обох випадках спостерігається батохромний зсув смуги поглинання комплексної сполуки щодо смуги ОР, присутній гіперхромний ефект (рис. 8, табл. 3.). Це підтверджує те, що КПАА можна з успіхом використовувати для модифікації реакцій йонів металів з органічними реагентами.

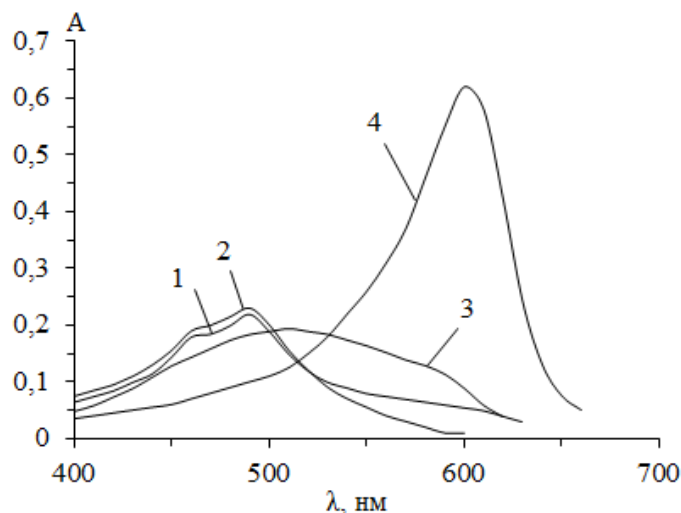


Рис. 8. Спектри поглинання нітрофенілфлуорону (НФФ) (1), FO4650-НФФ (2), Cu(II)-НФФ (3), FO4650-Cu(II)-НФФ (4)

Таблиця 3. Вплив КПАА на утворення хелатних комплексних сполук та їх ІА з КПАА

Система	$\epsilon_{\text{Me-OP}} \times 10^4$; λ_{max} ; рН	$\epsilon_{\text{Me-КПАА-OP}} \times 10^4$; λ_{max} ; рН	$\epsilon_{\text{КПАА}} \times 10^4$; λ_{max} ; рН
Mo(БПЧ) ₂ :КПАА	0,5; 550; 4,3	2,7; 610; 4,3	1,9; 610; 4,3
Cu(НФФ) ₂ : КПАА	3,5; 540; 5,0	5,1; 600; 5,0	2,3; 600; 5,0
ScXA3: КПАА	5,7; 560; 4,0	6,8; 620; 5,5	1,4; 620; 5,5
Sc(EXI) ₂ : КПАА	2,3; 540; 5,0	2,6; 580; 5,5	1,2; 580; 5,5

Молярні коефіцієнти світлопоглинання йонів металів для досліджених систем є меншими, ніж у випадку мономерних ПАР. На відміну від

мономерних ПАР уведення ПЕ майже не впливає на інтервал рН утворення комплексу, і оптимальна кислотність утворення модифікованого та немодифікованого комплексу є дуже близькою. Істотною перевагою при використанні КПАА є те, що їх оптимальна концентрація є в 45 разів меншою за концентрацію ЦПХ (4 мг/л проти 180 мг/л), а також вони є набагато більш дешевшими і доступнішими.

На відміну від ІА КПААА-ОБ, у потрійних системах вплив густини заряду КПАА на оптичну густину ІА ОР-Ме-КПАА, починаючи з 20%, майже не проявляється (рис. 9). Оптимальні умови для визначення металів з використанням ІА деяких хелатних комплексних сполук з КПАА наведені у таблиці 4.

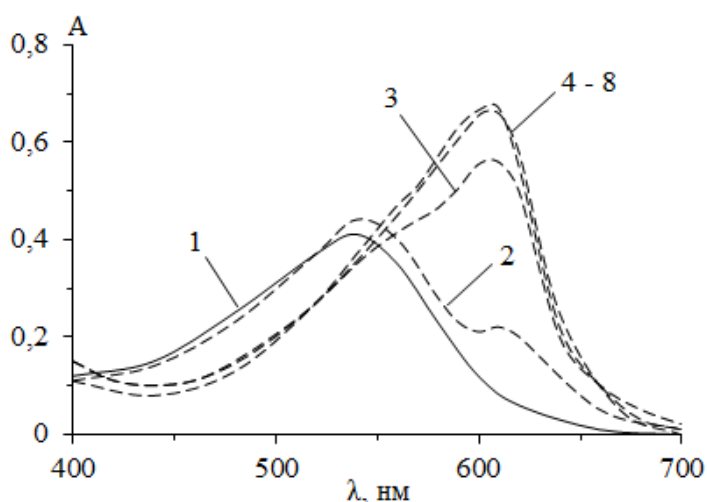


Рис. 9. Спектри поглинання комплексів $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$ (1) та $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2:\text{КПАА}$ (2 – 8). Густина заряду поліелектроліту, %: 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 55 (6), 70 (7), 95 (8), рН 4,3

Таблиця 4. Оптимальні умови для визначення металів з використанням ІА деяких хелатних комплексних сполук з КПАА

Система	$\text{pH}_{\text{утворення}}$ ($\text{pH}_{\text{опт}}$)	$\text{C}_{\text{КПАА}}$, мг/л	$\text{C}_{\text{ОР}}$, моль/л	Інтервал лінійності, мкг/л	$\text{МВ}_{\text{Ме}}$, мкг/л
$\text{Mo}(\text{БПЧ})_2:\text{КПАА}$	3 – 5 (4,5)	10	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,0 – 6,0	0,35
$\text{Cu}(\text{НФФ})_2:\text{КПАА}$	4 – 6 (5,0)	4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 10,0	0,70
$\text{ScXAZ}:\text{КПАА}$	4 – 6 (5,5)	5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,1 – 4,0	0,04
$\text{Sc}(\text{ЕХЦ})_2:\text{КПАА}$	4 – 6 (5,0)	4	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,1 – 2,0	0,04

До нашої роботи було встановлено, що модифікуюча дія ПЕ на утворення хелатів металів є перспективним способом визначення катіонних флокулянтів. У протилежність подвійним системам у цьому випадку заважаюча дія сильних електролітів є дуже малою. У нашій праці ці погляди набули подальшого розвитку на прикладі нових систем на основі КПАА. Незважаючи на велику різницю молярних коефіцієнтів за металом для подвійних та потрійних систем, виявилось, що умовні молярні коефіцієнти за флокулянтом для потрійних систем були близькими та коливалися в набагато меншому інтервалі значень ε $(1,2 - 2,3) \cdot 10^4$ $\text{осн} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Тобто, чутливість визначення КПАА набагато менше залежить від того, який

хелатний комплекс або барвник обраний як аналітичний реагент. На відміну від ІА ПЕ-ОБ, потрібні системи Ме-ОР-КПАА виявилися більш стійкими по відношенню до дії сторонніх іонів. Зокрема вони не руйнуються у присутності великих концентрацій сильних електролітів. Знайдені оптимальні умови (рН, концентрації органічного реагенту, металу) визначення КПАА у вигляді ІА з хелатними комплексними аніонними сполуками (табл. 5). Оптимальне значення величини рН для визначення КПАА в досліджених системах виявилось близьким до рН утворення немодифікованих хелатних комплексів.

Таблиця 5. Оптимальні умови для визначення КПАА за допомогою ІА деяких хелатних комплексів металів з КПАА

Система	$pH_{\text{утворення}}$ ($pH_{\text{опт}}$)	$C_{\text{Ме}},$ моль/л	$C_{\text{ОР}},$ моль/л	Інтервал лінійності, мг/л	$МВ_{\text{КПАА}}, 55\%,$ мг/л
Mo(БПЧ) ₂ :КПАА	3 – 5 (4,5)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,4 – 6,5	0,12
Cu(НФФ) ₂ :КПАА	4 – 6 (5,0)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,3 – 4,0	0,10
ScХАЗ:КПАА	4 – 6 (5,5)	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,8 – 5,0	0,29
ScЭХЦ:КПАА	4 – 6 (5,0)	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,4 – 4,0	0,14

Дослідження комплексоутворення Cu(II) з НФФ та Mo(VI) з БПЧ у присутності КПАА з різною густиною заряду показало, що незалежно від густини заряду полімеру градувальний графік, побудований як залежність світлопоглинання від концентрації полімеру, вираженої у мг/л, має однаковий нахил (рис.10).

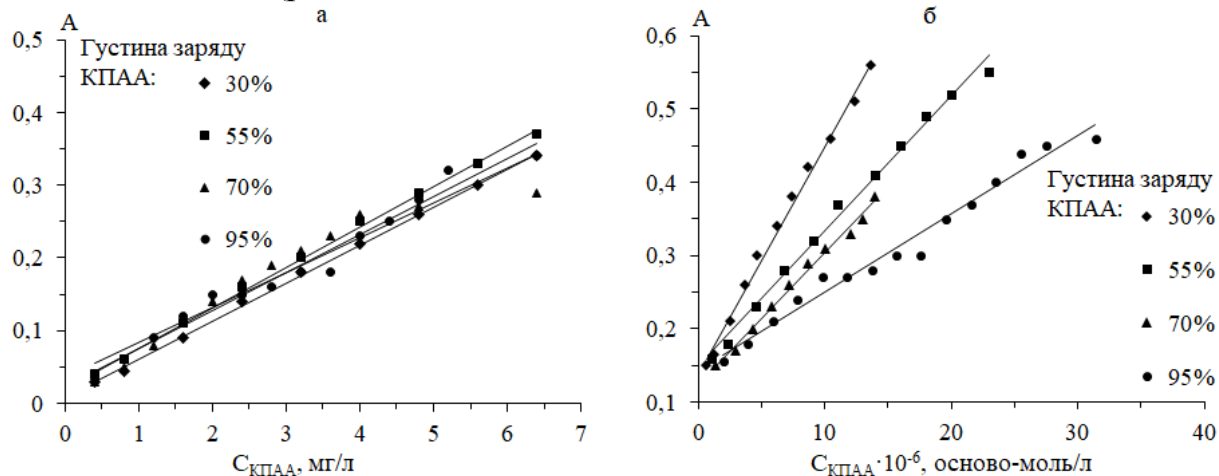


Рис. 10. Градувальні графіки для визначення флокулянтів КПАА у водних розчинах побудовані як залежність оптичної густини від концентрації полімеру у мг/л (а) або осново-моль/л (б). $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Mo(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 605$ нм; $l = 2$ см; рН 4.3

Це дозволяє застосовувати лише один градувальний графік, побудований для стандартного зразку з середньою густиною заряду (55%), для визначення вмісту широкого кола полімерів.

У розділі 5 «Вплив неорганічних аніонів та нітрогеновмісних органічних сполук на взаємодію КПАА з органічними барвниками та хелатними комплексними аніонами та його використання в аналізі»

з'ясований вплив деяких неорганічних аніонів та нітрогеновмісних органічних сполук на утворення ІА ОБ та хелатних комплексних аніонів з КПАА.

Оцінена стійкість ІА органічних барвників з КПАА по відношенню до дії хлорид-йонів (рис. 11).

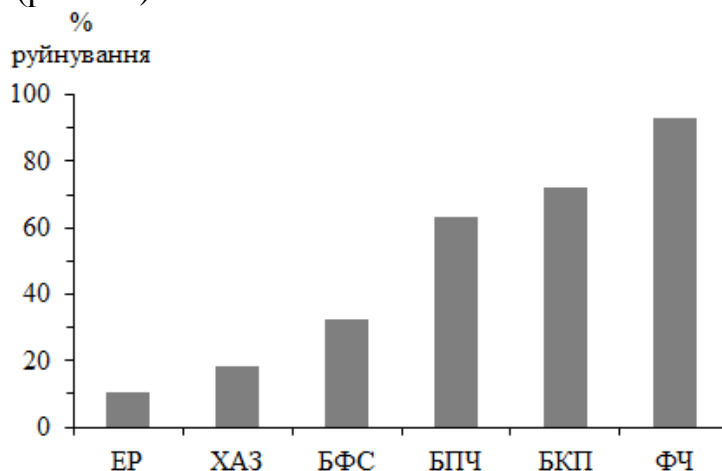


Рис. 11. Вплив природи барвника на руйнування ІА ОБ-FO4990SH при дії NaCl у концентрації 0,5 г/л.

При концентрації натрій хлориду, яка є типовою для питних вод, ІА флуоресцеїнових барвників з КПАА руйнуються лише на 10 %. Найменш стійким є ІА з ФЧ, який руйнується майже повністю, а ступінь руйнування інших барвників знаходиться в інтервалі від 20 до 80%. Одними з найкращих аналітичних форм для визначення КПАА є ІА з флуоресцеїновими барвниками. Для вод з малим вмістом солей можна використовувати ІА з БФС або БКП.

Хоча стійкість ІА КПАА з головними неорганічними аніонами, які містяться у природних водах, в таких системах є на декілька порядків нижчою, ніж ІА ОБ з ПЕ, але враховуючи великі концентрації солей в реальних об'єктах аналізу, вони спричиняють суттєвий заважаючий вплив. Оцінений вплив аніонів, солі яких присутні в природних водах у найбільшій кількості (рис. 12).

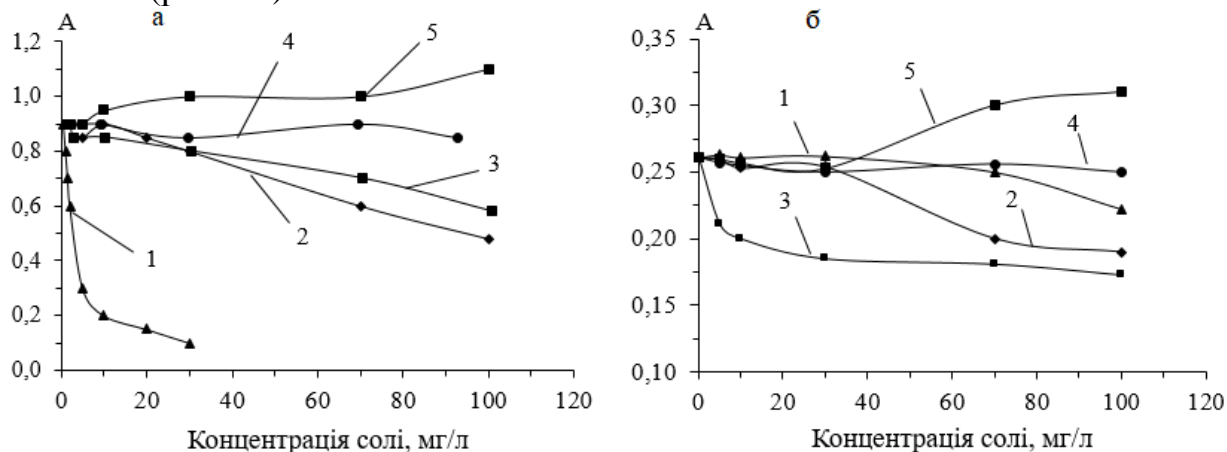


Рис. 12. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-БКП (а) та FO4990SH-БФС (б) у присутності неорганічних солей. $\lambda = 590$ нм, pH = 4,65 (а), 3,50 (б).
Солі: 1 - Na_2SO_4 , 2 - NaCl , 3 - NaNO_3 , 4 - Na_2HPO_4 , 5 - Na_2CO_3

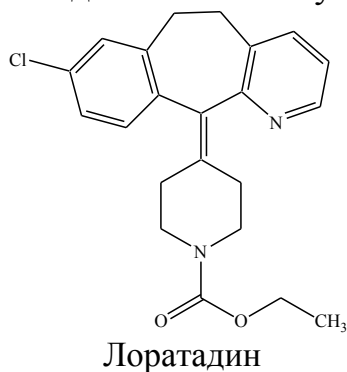
Найбільш сильно ІА КПАА-БКП руйнуються сульфат-йонами. Їх вплив стає помітним, починаючи з 0,1 мг/л. (рис. 12а). Хлорид і нітрат-аніони заважають, починаючи з концентрацій 20 і 10 мг/л відповідно. Невеликий вміст фосфат-йонів практично не впливає на світлопоглинання ІА БКП-КПАА. Присутність карбонат-йонів призводить до збільшення світлопоглинання, тобто результати аналізу виявляються завищеними. Це потребує попереднього їх усунення при аналізі шляхом кип'ятіння з хлоридною кислотою. Оскільки в природних водах хлорид як правило міститься приблизно у співмірних кількостях, а нітрат – в набагато менших, ніж сульфат-аніон, то руйнування ІА КПАА-БКП сульфат-йонами можна використовувати для контролю вмісту останніх у широкому колі природних вод.

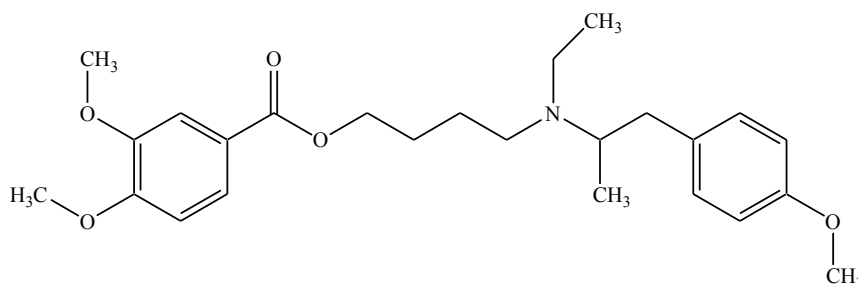
Дещо по-іншому впливають неорганічні аніони на світлопоглинання ІА БФС-КПАА. Найбільший вплив в даному випадку завдають нітрати (рис. 12б, крива 3). Хлорид і сульфат-йони в концентрації до 40 мг/л практично не впливають на світлопоглинання ІА КПАА-БФС.

Присутність у природних водах солей в концентраціях вище критичних призводить до зменшення світлопоглинання, що створює певні ускладнення при застосуванні ІА КПАА-ОБ. Показано, що застосування методу добавок дозволяє при умові меншого ніж 50% руйнування ІА компенсувати заважаючий вплив неорганічних йонів.

При дослідженні впливу неорганічних солей на утворення ІА КПАА з хелатними комплексами було знайдено, що, на відміну від поведінки ІА КПАА-ОБ, введення неорганічних солей в концентраціях як мінімум до 0,5 г/л не чинить помітного впливу на утворення ІА КПАА з хелатними комплексами.

Оригінальним виявився вплив ПЕ на утворення ІА ОБ з нітрогеновмісними органічними сполуками, які становлять велику частину активних речовин в лікарських препаратах. Аналіз літератури показав, що до такої взаємодії здатні сполуки, які містять четвертинний амонійний атом Нітрогену або є похідними подвійних та потрійних амінів, піридину та т.п. Прикладом таких сполук є лоратадин, левофлоксацин, мебеверин.





Мебеверин

Як видно з рис. 13, при взаємодії ІА КПАА-БКП, в якому барвник знаходиться у дианіонній формі (крива 2) з лоратадином, смуга поглинання даної форми зникає і замість неї з'являється смуга поглинання моноаніону барвника. Це свідчить про те, що катіонні форми досліджених нітрогеновмісних сполук на протилежність ПЕ утворюють стійкі ІА саме з моноаніонною формою барвника. Також видно, що якщо взаємодія нітрогеновмісної сполуки відбувається безпосередньо з барвником, суттєвої зміни у спектрах поглинання не відбувається (криві 1 та 3). Тобто, з одного боку нітрогеновмісні органічні сполуки та аніонні барвники здатні до взаємодії лише за умов, що рН розчину є достатнім для повного протонування аміногрупи, а з іншого боку для контрастної зміни забарвлення потрібно, щоб при даному рН барвник знаходився б переважно у дианіонній формі. Без ПЕ неможливо одночасно задовільнити обидві ці вимоги. Іншими словами, знайдений нами новий аналітичний ефект ґрунтується на зміщенні $pH_{1/2}$ відносно pK барвника в більш кислу ділянку кислотності, тобто у таку, де нітрогеновмісна сполука вже є протонованою. Модифікація ПЕ дозволяє використовувати набагато більше барвників для визначення нітрогеновмісних органічних сполук, значно розширити коло нітрогеновмісних сполук, які можна визначати таким чином та робить ці системи більш ефективними.

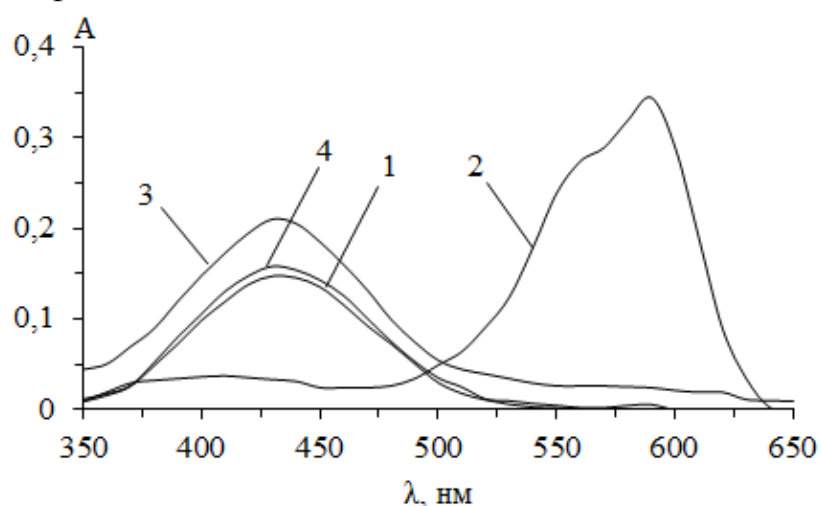


Рис. 13. Спектри поглинання розчинів БКП (1), ФО4800-БКП (2), БКП-Лоратадин (3), БКП-ФО4800-Лоратадин (4) при рН 4,0

Знайдені оптимальні умови (рН, концентрації барвника, КПАА) для визначення нітрогеновмісних органічних сполук у лікарських препаратах.

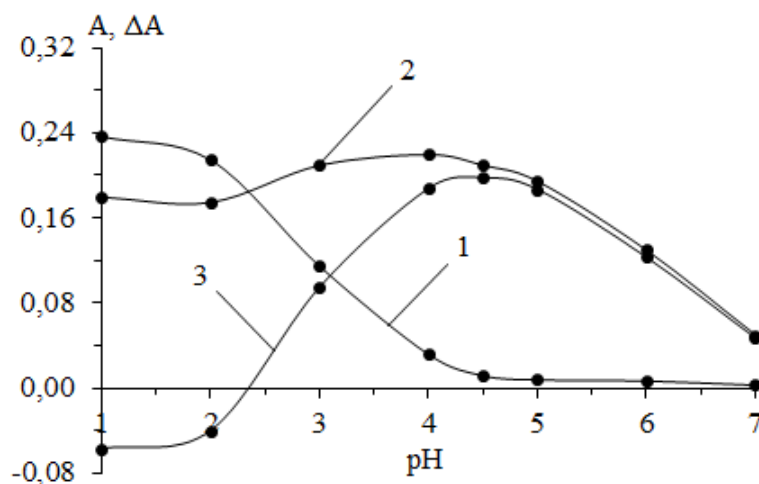


Рис.14. Залежність оптичної густини ІА FO4800-БКП (1), FO4800-БКП-Лоратадин (2) та ΔA (3) від рН середовища, $\lambda = 430$ нм

На рис. 14 показаний вплив рН на світлопоглинання розчинів ІА КПАА-БКП та системи БКП-КПАА-Лоратадин, яке вимірювали у максимумі поглинання моноаніонної форми. Як видно з рис. 14, оптимальний інтервал рН для визначення лоратадину знаходиться в межах від 4 до 5. При цьому рН лоратадин знаходиться у протоніваній формі, оскільки його рК складає 5,45, а БКП без КПАА – у моноаніонній (рК₂ = 6,2). У присутності КПАА рН_{1/2} зміщується до значення 3,75. Тобто в даному інтервалі рН барвник знаходиться переважно у діаніонній формі, що і є необхідною умовою для контрастної зміни забарвлення.

У таблиці 6 наведено хіміко-аналітичні характеристики систем, які використовувались для визначення нітрогеновмісних органічних сполук.

Таблиця 6. Вплив КПАА на хіміко-аналітичні характеристики ІА БКП з нітрогеновмісними органічними сполуками

ІА	$\lambda_{\max}^{\text{ІА}}$, нм	рН	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹
БКП-КПАА-Лоратадин	430	3,5 – 5,5	1,8
БКП-КПАА-Мебеверин	430	3,0 – 4,5	1,2
БКП-КПАА-Левовфлоксацин	430	3,5 – 5,0	2,0

У розділі 6 «Застосування аналітичних систем на основі йонних асоціатів КПАА-ОБ та Ме-ОР-КПАА в аналізі» наведені розроблені методики визначення КПАА у природних водах, густини заряду КПАА у вигляді ІА КПАА-ОБ та Ме-КПАА-ОР, скандію у вигляді ІА Sc-КПАА-ЕХЦ у сплаві 01570, ІА КПАА-ОБ використані для визначення сульфат-йонів у питних водах, нітрогеновмісних органічних речовин у лікарських препаратах.

Розроблені спектрофотометричні методики визначення КПАА у вигляді ІА КПАА-БФС в інтервалі концентрацій полімеру 0,12 - 1,8 мг/л методами градуального графіку та фотометричного титрування. Методики апробовані на штучних сумішах та артезіанській воді. Результати наведені у таблиці 7.

Таблиця 7. Результати визначення катіонного флокулянта FO4990SH в різних зразках ($n = 3$, $P = 0,95$)

Зразок	Метод	Знайдено, $X \pm \Delta X$, (Sr)
1 мг/л КПАА FO (95%)	Спектрофотометричний	$1,05 \pm 0,15$ (0,06)
1 мг/л КПАА FO (95%) + 10 мг/л NaCl + 5 мг/л Na ₂ SO ₄	Спектрофотометричний	$0,95 \pm 0,08$ (0,04)
1,2 мг КПАА FO (95%) + 50 мг/л NaCl + 25 мг/л Na ₂ SO ₄	Фотометричне титрування	$1,27 \pm 0,18$ (0,05)
Вода з артезіанської скважини, м. Дніпро, вул. Рівна	Фотометричне титрування	$0,72 \pm 0,10$ (0,05)
	З використанням як аналітичної форми ІА КПАА-Мо(VI)-БПЧ	$0,70 \pm 0,1$ (0,06)

Запропонована спектрофотометрична методика для визначення КПАА FO у водних розчинах та водопровідній воді з використанням як аналітичної системи ІА КПАА з комплексом Мо(VI) з БПЧ, яка не залежить від густини заряду визначуваного полімеру. Методику апробовано на водопровідній воді. Результати наведені у таблиці 8.

Таблиця 8. Результати визначення добавок флокулянту FO 4650 у дистильованій та водопровідній воді ($n=3$, $P=0,95$)

Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	S _r
Дистильована вода		
0,60	$0,51 \pm 0,12$	0,08
4,80	$4,71 \pm 0,68$	0,06
Водопровідна вода		
0,80	$0,83 \pm 0,21$	0,10
4,00	$3,93 \pm 0,68$	0,06

Головною перевагою при використанні потрібних систем для визначення ПЕ і, зокрема, КПАА, є набагато краща селективність щодо низки катіонів і аніонів. Заважаючий вплив хлорид-йонів на визначення КПАА при застосуванні ІА КПАА-ФЧ починається з 10 мг/л, а для системи КПАА-БФС з 40 мг/л.

Розроблена проста, експресна спектрофотометрична методика визначення густини заряду КПАА у вигляді ІА КПАА-ХАЗ. Результати визначення наведені у таблиці 9.

Таблиця 9. Результати визначення густини заряду КПАА ($n = 3$, $P = 0,95$)

Заявлено виробником, %	Знайдено, %	(Густина заряду $\pm \Delta$), %
10,0	8,6; 10,1; 10,6	$9,8 \pm 2,6$
30,0	26,4; 29,9; 28,4	$28,3 \pm 4,3$
55,0	56,6; 55,1; 57,1	$56,3 \pm 2,6$
80,0	76,4; 81,8; 77,9	$78,7 \pm 6,9$
95,0	92,7; 93,7; 93,2	$92,7 \pm 1,2$

Запропонована проста, чутлива методика кількісного визначення сульфат-йонів у водах різного типу, яка ґрунтується на здатності сульфат-йонів руйнувати ІА КПАА-БКП.

Правильність результатів визначення та відсутність заважаючого впливу інших речовин, присутніх в природних водах, показана за допомогою стандартної комплексонометричної методики. Чутливість розробленої методики є набагато вищою, ніж стандартної, і становить 0,05 мг/л ($5 \cdot 10^{-7}$ моль/л), молярний коефіцієнт світлопоглинання $1,5 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. Результати визначення наведені у таблиці 10.

Таблиця 10. Результати кількісного визначення SO_4^{2-} - йонів у водах різного типу (n = 3, P = 0,95)

Метод градувального графіка	Стандартна титриметрична методика	Заявлено виробником, мг/л
Мінеральна вода «Моршинська»		
$(\bar{C} \pm \Delta)$, мг/л / S_r ,	$(\bar{C} \pm \Delta)$, мг/л / S_r ,	<100
(63± 6) / 0,04	(60±5) / 0,03	
Мінеральна вода «Трускавецька»		
(107±14) / 0,07	(105± 12) / 0,06	
Вода з колодязя		
(204±12) / 0,03	(206± 10) / 0,02	

Розроблені спектрофотометричні методики визначення нітрогеновмісних органічних сполук у лікарських препаратах. Визначенню не заважають інші компоненти лікарських засобів. Результати визначення наведені у таблиці 11.

Таблиця 11. Результати кількісного визначення нітрогеновмісних органічних сполук у лікарських препаратах (n = 3, P = 0,95)

Знайдено у препаратах, мг		Заявлено виробником у препаратах, мг
Метод градувального графіка	Метод добавок	
$(\bar{C} \pm \Delta)$, мг / S_r	$(\bar{C} \pm \Delta)$, мг / S_r	
Лоратадин («Лоратадин», ПАТ «Фармак»)		10
(9,67 ± 0,37) / 0,02	(9,76 ± 0,62) / 0,03	
Мебеверин («Дуспалгін», Solvay Pharmaceuticals B.V.)		200
(198,67 ± 10,5) / 0,03	(200,9 ± 8,7) / 0,03	
Левифлоксацин («Левифлоксацин», АО Вертекс)		250
(249,6 ± 15,1) / 0,02	(250,9 ± 17,5) / 0,03	

Запропонована методика спектрофотометричного визначення скандію у вигляді аналітичної форми ScEXI–FO4700 у інтервалі концентрацій Sc(III) 9 - 90 мкг/л. Методику апробовано при аналізі сплаву 01570. Результати представлені у таблиці 12. Правильність результатів підтверджена шляхом порівняння з такими, отриманими за стандартною методикою.

Таблиця 12. Результати визначення скандію в сплаві 01570 за розробленою та стандартною методиками (n = 3, P = 0,95)

Методика	ScEXI–FO 4700	ГОСТ 11739.25-90
Вміст Sc, %	0,266	0,260
S_r	0,054	0,056

Методику визначення КПАА у природних водах із застосуванням ІА $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2\text{:КПАА}$ та $\text{Cu}(\text{НФФ})_2\text{:КПАА}$ впроваджено на ТДВ «Пологівський хімічний завод «Коагулянт»

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що головною причиною змін у спектрах поглинання при взаємодії сульфоталейнових (БФС, БТС, БКП, ФЧ, ХФЧ) та інших барвників (БПЧ, ХАЗ) з КПАА є зсув кислотно-основної рівноваги внаслідок утворення стійких ІА КПАА з двозарядною аніонною формою барвника. Зроблено припущення, що поява додаткової гіпсохромно зміщеної смуги відносно двократно йонізованої форми барвника пов'язана з агрегацією, ініційованою їх зв'язуванням з полімером. Агрегація є більш сильною при реакції КПАА з флуоресцеїновими барвниками внаслідок утворення малорозчинних ІА. Показано, що у присутності ПЕ підсилюються кислотні властивості барвника. Встановлено пряmolінійну залежність між $\Delta\text{pH}_{1/2}$ та pK_2 барвників сульфоталейнового ряду. Ступінь взаємодії ОБ з КПАА зменшується при зменшенні густини заряду і для КПАА з густиною заряду 10% є взагалі відсутнім.

2. Досліджений вплив КПАА на комплексоутворення в системах ОР-йон металу. Перевагою полімерних ПАР у порівнянні з мономерними при модифікації реакцій визначення металів є на 2 порядки менша концентрація, дешевизна та доступність модифікатора. Умовні молярні коефіцієнти для КПАА коливаються в інтервалі $(1,2 - 2,3) \times 10^4 \text{ осн-моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Кореляція між ними та молярними коефіцієнтами за металом для подвійної та потрійної систем відсутня. Для визначення КПАА можна застосовувати один градувальний графік незалежно від густини заряду у межах концентрацій КПАА від 0,4 до 4,0 мг/л при використанні ІА $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2\text{:КПАА}$ та $\text{Cu}(\text{НФФ})_2\text{:КПАА}$.

3. Ступінь руйнування ІА КПАА-ОБ у присутності 0,5 г/л NaCl становить біля 10 % для флуоресцеїнових барвників та є суттєво більшим для сульфоталейнових, досягаючи 90 % для ФЧ. У випадку, якщо ступінь руйнування становить менше ніж приблизно 50%, їх вплив можна компенсувати методом добавок. ІА з хелатними комплексними сполуками, такими як $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$, $\text{Cu}(\text{НФФ})_2$ стійкі до дії великих концентрацій неорганічних солей.

4. Показано, що модифікація поліелектролітами реакції між ОБ та нітрогеновмісними органічними сполуками дозволяє значно розширити інтервал рН, в якому можлива їх взаємодія за рахунок зміщення $\text{pH}_{1/2}$ відносно pK барвника в більш кислу ділянку. Новий аналітичний ефект дозволяє значно розширити коло нітрогеновмісних сполук, які можна визначати таким способом.

5. Розроблені прості, експресні методики визначення КПАА у природних і питних водах з використанням як аналітичних форм їх ІА з сульфоталейновими та флуоресцеїновими барвниками або аніонними хелатними комплексними сполуками. Запропоновані методики дозволяють

визначати КПАА на рівні нижче ГДК (межа визначення 0,08 мг/л для БФС). Розроблені методики визначення густини заряду КПАА з використанням ІА КПАА-ХАЗ, вмісту скандію у сплавах у вигляді ІА з ЕХЦ у присутності КПАА. Запропоновані високочутливі методики визначення сульфат-йонів у природних водах, лоратадину, мебеверину та левофлоксацину в лікарських препаратах, які ґрунтуються на руйнуванні ІА БКП з КПАА.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Чмиленко Т.С., **Чернявская А.Ю.**, Чеброва Е.А., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение плотности заряда и концентрации катионного полиэлектролита. *Химия и технология воды*. 2015. Т. 37. № 4. С. 300-307. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень взаємодії ХАЗ з КПАА з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.*

2. Чмиленко Т.С., **Чернявская А.Ю.**, Черноиваненко И.Ю., Чмиленко Ф.А. Аналитическая система для определения полиэлектролитов с различной плотностью заряда. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т. (104). С. 19-24. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень взаємодії БПЧ та його комплексу з Мо(VI) з КПАА з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.*

3. **Чернявская А.Ю.**, Сидорова Л.П., Иваница Л.А., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение скандия в сплаве 01570. *Вестник ДНУ. Серия «Химия»*. 2017. Т. 25. Вып. 2. С. 84-92. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень взаємодії хелатних комплексів ХАЗ та ЕХЦ зі Sc(III) з КПАА з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.*

4. Ivanitsa L.O., **Chernyavska A.Yu.**, Zabolotna N.I., Vishnikin A.B. Spectrophotometric determination of polyacrylamide type flocculants. *Methods and objects of chemical analysis*. 2018. Vol. 12. №1. P. 5-12. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень хелатних комплексів БПЧ з Мо(VI) та нФФ з Си (II) з КПАА з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.*

5. **Чернявская А.Ю.**, Вишникин А.Б., Иваница Л.А. Исследование взаимодействия бромфенолового синего с катионными полиакриламидами и применение его в анализе. *Вестник Одесского национального университета*. 2018. Т. 23. № 1(65). С. 36-47. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень взаємодії*

БФС з КПАА з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **Chernyavskaya A.**, Chmilenko T., Yancheva E., Chmilenko F. Spectrophotometric determination of scandium in the presence of polyelectrolytes with different charge densities. XV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос»: тези доповідей. 10-12 квітня. Дніпропетровськ, 2013. С. 532. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

7. Янчева Е.Н., **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Химико-аналитические свойства хромазурола S в присутствии полиэлектролитов с различной плотностью заряда. VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»: тези доповідей. 24-26 квітня Дніпропетровськ, 2013. С. 104. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

8. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Влияние полиэлектролитов с различной плотностью заряда на химико-аналитические характеристики хромазурола S. IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю: тези доповідей. 16-20 вересня. Донецьк, 2013. С. 60. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

9. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Слюсарчук И.В., Чмиленко Ф.А. Влияние полиэлектролитов с различной плотностью заряда на характеристики органического реагента и системы органический реагент-металл. XVI Міжнародна конференція «Людина і космос»: тези доповідей. 9-11 квітня. Дніпропетровськ, 2014. С. 377. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

10. Чорноіваненко І.Ю., Чмиленко Т.С., **Чернявська А.Ю.**, Чмиленко Ф.О. Вплив водорозчинного полімеру ФО 4650 на властивості бромпірогаллолового червоного у розчині. XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тези доповідей. 19-21 травня. Дніпропетровськ, 2014. С. 23. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

11. **Чернявская А.Ю.** Предорганизация некоторых органических реагентов катионными полиэлектролитами с различной плотностью заряда. XXII Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых

«Ломоносов»: тезисы докладов. 13-17 апреля. Москва, 2015. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

12. Чернявская А.Ю. Химико-аналитические характеристики фенолового красного в присутствии полиэлектролитов с различной плотностью заряда. VII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів *«Хімічні Каразінські читання-2015 (ХКЧ-15)»*: тези доповідей. 20-25 квітня. Харків, 2015. С. 106. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

13. Чернявская А.Ю. Аналитические системы органический реагент-полиэлектролит для определения флокулянтов полиакриламидного типа. VII научная конференция молодых ученых *«Инновации в химии: достижения и перспективы»*: тезисы докладов. 11-15 апреля. Москва, 2016. С. 90. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

14. А.Ю. Чернявська, Ф.О. Чмиленко Модифікація органічних аналітичних реагентів полііонами. Київська конференція з аналітичної хімії: *Сучасні тенденції*: тези доповідей. 18-22 жовтня. Київ, 2016. С. 79. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

15. Іваниця Л.О., Чернявська А.Ю., Заболотна Н.І. Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу. Обласна міжвузівська науково-практична конференція *«Хімія ХХІ століття: актуальні питання освіти, науки та виробництва»*: матеріали конференції. 18 квітня. Кропивницький, 2017. С. 43-47. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

16. Чернявская А.Ю., Заболотная Н.И., Иваница Л.А. Аналитические характеристики комплексов некоторых органических реагентов с металлами в присутствии флокулянтов полиакриламидного типа. I Всеукраїнська наукова конференція *«Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів»*: матеріали конференції. 10 квітня. Дніпро, 2017. С. 53-54. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

17. Петренко А.І., Чернявська А.Ю., Іваниця Л.О. Спектрофотометричні характеристики бромфенолового синього у присутності поліакриламідних флокулянтів. XV Всеукраїнська конференція молодих

вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тези доповідей. 22-25 травня. Дніпро, 2017. С. 12. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

18. **Чернявская А.Ю.,** Вишникин А.Б. Взаимодействие полиэлектролитов с анионными органическими красителями и хелатными комплексными соединениями. Київська конференція з аналітичної хімії: *Сучасні тенденції: тези доповідей.* 18-21 жовтня. Київ, 2017. С.179. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

19. Слюсар Д.П., **Чернявська А.Ю.,** Іваниця Л.О. Комплексоутворення Мо(VI) з бромпірогалоловим червоним у присутності флокулянту FO4990SH. XVI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції. 21-24 травня. Дніпро, 2018. С. 34-36. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

20. Мостова Є.А., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Застосування буферних систем у розчинах еозину в присутності політриметиламоній етилакрилату. XVI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції. 21-24 травня. Дніпро, 2018. С. 57-60. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

21. Ковальський О.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Вплив флокулянту FO 4990 на спектральні властивості бромтимолового синього. XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 40-42. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

22. Бондаренко Л.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Хіміко-аналітичні властивості хлорфенолового червоного у присутності флокулянту FO 4990. XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 43-44. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

23. Хейфець Н.І., **Чернявська А.Ю.**, Жук Л.П., Вишнікін А.Б. Застосування взаємодії бромкрезолового пурпурного з політриметиламонійетилакрилатом (FO4990SH) в аналізі води. *XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції*. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 53-56. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

24. **Чернявська А.Ю.**, Хейфець Н.І., Жук Л.П., Вишнікін А.Б. Іонні асоціати бромкрезолового пурпурного з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія – методи та інструменти»: тези доповідей. 15-17 травня. Ужгород, 2019. С. 37 *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку.*

25. Vishnikin A., Al-Shwaiyat M.E.A., Okovytyy, **Chernyavskaya A.**, Hedjazi M. Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropolyanions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes. *Scientific development and achievements*. London, 2018. p. 181-205. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень взаємодії аніонних барвників з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків відповідної частини огляду.*

26. **Чернявська А.Ю.**, Іваниця Л.О., Вишнікін А.Б. Спосіб кількісного спектрофотометричного визначення синтетичних катіонних флокулянтів. Патент України на корисну модель № 125569. МПК 8 G01N 33/18. № u 2017 13049; заявлено 28.12.2017; надруковано 10.05.18. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень взаємодії хелатних комплексів БПЧ з Мо(VI) та нФФ з Си (II) з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків.*

АНОТАЦІЯ

Чернявська А.Ю. Взаємодія катіонних флокулянтів поліакриламідного типу з аніонними барвниками і хелатними комплексами та використання її в аналізі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», Ужгород, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вивченню реакцій утворення йонних асоціатів аніонних барвників та хелатних комплексних аніонів з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу (КПАА). З'ясовано, що головною причиною змін у спектрах поглинання при взаємодії органічних барвників з

КПАА є зсув кислотно-основної рівноваги органічних барвників (ОБ) внаслідок утворення стійких йонних асоціатів (ІА) КПАА з двозарядною аніонною формою барвника. Для сульфоталейнових барвників цей процес супроводжується агрегацією йонів барвника. Агрегація є більш сильною при реакції КПАА з флуоресцеїновими барвниками. Встановлено, що ступінь взаємодії ОБ з КПАА зменшується при зменшенні густини заряду і для КПАА з густиною заряду 10% є взагалі відсутнім. Досліджений вплив КПАА на утворення комплексних хелатних сполук в системах органічний реагент – йон металу. Показано, що неорганічні аніони призводять до руйнування ІА КПАА-ОБ і майже не впливають на утворення ІА КПАА з хелатними комплексними аніонами. Встановлено, що КПАА здатні позитивно впливати на утворення ІА ОБ з нітрогеновмісними органічними сполуками. Модифікація КПАА призводить до зміщення рК барвника в більш кислу ділянку, де нітрогеновмісна сполука вже є протонованою, що створює умови для контрастної зміни забарвлення.

Розроблені методики визначення густини заряду, концентрації КПАА на рівні ГДК у питній воді з використанням ІА ОБ або хелатних комплексів з КПАА, методики визначення сульфат-йонів у природних водах, лоратадину, мебеверину, левофлораксину у лікарських препаратах, які ґрунтуються на руйнуванні ІА ОБ з КПАА, вмісту скандію у алюмінієво-скандієвих сплавах.

Ключові слова: катіонний флокулянт, густина заряду, органічний барвник, хелатний комплекс, спектрофотометрія.

АННОТАЦИЯ

Чернявская А.Ю. Взаимодействие катионных флокулянтов полиакриламидного типа с анионными красителями и хелатными комплексами и использование ее в анализе. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет», Ужгород, 2020.

Диссертационная работа посвящена исследованию реакций образования ионных ассоциатов анионных красителей и хелатных комплексных анионов с катионными флокулянтами полиакриламидного типа (КПАА). Установлено, что главной причиной изменений в спектрах поглощения при взаимодействии органических красителей (ОК) с КПАА является сдвиг кислотно-основного равновесия ОК вследствие образования ионных ассоциатов (ИА) КПАА с красителем. Дополнительно этот процесс сопровождается агрегацией красителя. Агрегация проявляется более сильно в случае флуоресцеиновых красителей. Степень взаимодействия ОК с КПАА уменьшается при уменьшении плотности заряда КПАА. Исследовано влияние КПАА на образование ионных ассоциатов в системах органический реагент - ион металла. Показано, что неорганические анионы существенно влияют на образование ИА КПАА-ОК и почти не влияют на образование ИА КПАА с хелатными комплексными анионами. Установлено, что КПАА

способны положительно влиять на образование ИА ОК с азотсодержащими органическими соединениями. Модификация КПАА приводит к смещению рК красителя в более кислую область, где азотсодержащее соединение уже протонировано, что создает условия для контрастного изменения окраски.

Разработаны методики определения плотности заряда, концентрации КПАА на уровне ПДК в воде с использованием ИА ОК или хелатных комплексов с КПАА, методики определения сульфат-ионов в природных водах, лоратадина, мебеверина, левофлоксацина в лекарственных препаратах, основанных на разрушении ИА ОК с КПАА, содержания скандия в алюминий-скандиевых сплавах.

Ключевые слова: катионный флокулянт, плотность заряда, органический краситель, хелатный комплекс, спектрофотометрия.

SUMMARY

Chernyavska A.Yu. Interaction of cationic flocculants of polyacrylamide type with anionic dyes and chelate complexes and its use in analysis. – Manuscript.

Dissertation for the scientific degree of candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.02 - analytical chemistry. – State Higher Educational Institution «Uzhhorod National University», Uzhhorod, 2020.

The dissertation is devoted to the study of the formation reactions of ionic associates of anionic dyes and chelate complex anions with cationic flocculants of the polyacrylamide type (CPAA). It was found that the main reason for the changes in the absorption spectra upon the interaction of organic dyes (OD) with CPAA is the shift in the acid-base equilibrium of OD due to the formation of ion associates (IA) of the CPAA with the dye. Additionally, this process is accompanied by dye aggregation. Aggregation is more pronounced in the case of fluorescein dyes. The degree of interaction of OD with CPAA decreases with decreasing charge density of CPAA. The effect of CPAA on the formation of ionic associates in organic reagent - metal ion systems has been studied. It has been shown that inorganic anions have a significant effect on the formation of IA OD-CPAA and have almost no effect on the formation of IA CPAA with chelated complex anions. It has been established that CPAA are able to positively influence the formation of IA OD with nitrogen-containing organic compounds. Modification of the CPAA leads to a shift in the pK of the dye to a more acidic region, where the nitrogen-containing compound is already protonated, which creates conditions for a contrasting color change.

The developed methods for determining the charge density, the concentration of CPAA at the MPC level in water using IA OD or chelate complexes with CPAA, methods for determining sulfate ions in natural waters, loratadine, mebeverine, levofloxacin in drugs based on the destruction of IA OD with CPAA, the scandium content in aluminum-scandium alloys.

Keywords: cationic flocculant, charge density, organic dye, chelate complex, spectrophotometry.