

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад

«Ужгородський національний університет»

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ЧЕРНЯВСЬКА АННА ЮРІЇВНА

УДК 543.422.3:(678.765+547.97)

ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.02 – аналітична хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

А.Ю. Чернявська

Науковий керівник: Вишнікін Андрій Борисович, доктор хімічних наук, професор

Ужгород – 2020

АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена вивченню реакцій утворення йонних асоціатів аніонних барвників та хелатних комплексних аніонів з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу (**КПАА**).

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовані мета та задачі досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено огляд літератури за обраною темою. Проаналізовано літературні дані щодо взаємодії аніонних барвників та хелатних комплексних аніонів з катіонними поліелектролітами. Розглянуто існуючі методики аналізу поліелектролітів, відзначено їх недоліки. Розглянуто дані щодо взаємодії аніонних барвників з нітрогеновмісними органічними сполуками.

У **другому розділі** описані методики приготування вихідних розчинів реагентів; охарактеризоване використане обладнання та апаратура. Описані спектральні та кислотно-основні властивості використаних у роботі барвників. Наведені методи розрахунку констант зв'язування КПАА з аніонними барвниками та неорганічними аніонами.

У **третьому розділі** розглянуто вплив КПАА на спектрофотометричні та кислотно-основні характеристики сульфоталеїнових, флуоресцеїнових та деяких інших барвників. 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 барвника. Це інтерпретується як зміщення кислотно-основної рівноваги у бік двократно йонізованої форми барвника. Водночас результатом взаємодії є поява нової смуги поглинання, яка є гіпсохромно зміщеною відносно двозарядної форми барвника. Причиною таких змін є агрегація молекул барвника, яка ініційована їх примусовим зближенням внаслідок зв'язування з позитивно зарядженими ланками полімеру. У присутності полімеру формально підсилюються кислотні властивості барвника, в результаті чого pK_2 барвника зміщується в більш кислу область. Показано, що величина зсуву $pH_{1/2}$ утворення йонного асоціату лінійно залежить від pK_2 барвника. Досліджено вплив густини заряду КПАА на утворення йонних асоціатів (ІА) з органічними барвниками (ОБ). Збільшення густини заряду призводить до більш інтенсивної взаємодії. Для полімерів з густиною заряду 5% зміни у спектрах поглинання практично відсутні. Запропоновано модель рівноваг, розраховані константи зв'язування для деяких барвників. Показано, що константа зв'язування КПАА з густиною заряду 95% для бромкрезолового пурпурового $(1,68 \pm 0,38) \times 10^6$. Ці значення свідчать про високу стійкість ІА сульфоталеїнових барвників з катіонними поліакриламидами. Розраховано константи зв'язування полімеру з аніонами сильних кислот. Для бромкрезолового пурпурового константа зв'язування з хлорид-йонами склала $2,32 \times 10^3$, в той час як для ІА з сульфат-йонами вона була набагато більше – $1,72 \times 10^5$.

У **четвертому розділі** з'ясовано вплив КПАА на утворення комплексних хелатних сполук в системах органічний реагент–йон металу. Показано, що модифікуюча дія полімерних і мономерних поверхнево-активних речовин (ПАР) на утворення хелатних комплексів є близькою. В обох випадках спостерігається батохромний зсув смуги поглинання, присутній гіперхромний ефект. Це підтверджує те, що КПАА можна з успіхом використовувати для модифікації реакцій йонів металів з органічними реагентами. Перевагою КПАА у порівнянні з катіонними ПАР є те, що вони є набагато більш доступними та дешевими модифікаторами (120 грн/кг), менша на два порядки концентрація модифікатору.

При дослідженні кореляційних залежностей умовного молярного коефіцієнту світлопоглинання флокулянту від умовних молярних коефіцієнтів подвійних та потрійних систем для металу та їх різниці виявилось, що коефіцієнт кореляції є незначним, тобто така залежність відсутня. Умовні молярні коефіцієнти для потрійних систем виявилися близькими та коливалися в інтервалі $(1,2 - 2,3) \cdot 10^4 \text{ осн-моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. На відміну від ІА ПЕ-ОБ, потрійні системи Ме-ОР-КПАА виявилися більш стійкими по відношенню до дії сторонніх йонів. В тому числі вони не руйнуються в присутності великих концентрацій сильних електролітів.

Знайдені оптимальні умови (рН, концентрації органічного реагенту, металу) визначення КПАА у вигляді ІА з аніонними хелатними комплексними сполуками.

Встановлено, що для комплексів Cu(II) з о-нітрофенілфлуороном (**НФФ**) та Mo(VI) з бромпірогаллоловим червоним (**БПЧ**) у присутності КПАА з різною густиною заряду, градувальний графік, побудований як залежність світлопоглинання від концентрації полімеру, вираженої у мг/л, має однаковий нахил незалежно від густини заряду полімеру. Це дозволяє застосовувати лише один градувальний графік, побудований для стандартного зразку з середньою густиною заряду (55%), для визначення вмісту будь-якого полімеру.

У **п'ятому розділі** з'ясовано вплив типових для природних вод неорганічних аніонів на утворення ІА ОБ та хелатних комплексних аніонів з КПАА. Неорганічні аніони суттєво впливають на утворення ІА КПАА-ОБ. Флуоресцеїнові барвники є більш стійкими до дії неорганічних аніонів у порівнянні з сульфоталейновими. Для слабомінералізованих вод їх вплив можна компенсувати методом добавок. Аніони сильних електролітів майже не впливають на оптичну густину ІА ОБ з хелатними комплексними аніонами. Підтверджено, що ці ІА є одними з найкращих аналітичних форм для визначення катіонних полімерних флокулянтів.

Показано, що ПЕ здатні позитивно впливати на утворення ІА ОБ з нітрогеновмісними органічними сполуками. Модифікація ПЕ призводить до зміщення рК барвника в більш кислу область, де нітрогеновмісна сполука вже є

протонованою. Це створює умови для контрастної зміни забарвлення та дозволяє використовувати набагато більше барвників для визначення нітрогеновмісних органічних сполук, значно розширити число нітрогеновмісних сполук, які можна визначати таким чином.

У шостому розділі наведено 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-ОР у сплаві 01570, використання ІА КПАА-ОБ для визначення сульфат-йонів у питних водах, лоратадину у лікарських препаратах.

Присутність в природних водах солей в концентраціях вище критичних призводить до зменшення поглинання, що створює певні ускладнення при застосуванні ІА КПАА-ОБ. Застосування методу добавок дозволяє в багатьох випадках компенсувати заважаючий вплив неорганічних йонів. Розроблено спектрофотометричні методики визначення КПАА у вигляді ІА КПАА-ОБ методами градуовального графіка в інтервалі концентрацій полімеру 0,12 – 1,8 мг/л і фотометричного титрування. Методики апробовані на штучних сумішах і артезіанській воді. Запропоновано просту, чутливу методику кількісного визначення сульфат-йонів у водах різного типу, засновану на здатності сульфат-йонів руйнувати ІА КПАА-ОБ. Розроблено спектрофотометричні методики визначення лоратадину, мебеверину, левофлоксацину у вигляді ІА ОБ-КПАА-Лік у лікарських препаратах. Запропоновано методику спектрофотометричного визначення скандію у вигляді аналітичної форми Sc-ОБ-КПАА у інтервалі концентрацій Sc^{3+} 9 – 90 мкг/л. Методику апробовано при аналізі сплаву 01570.

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 і батохромно зміщених смуг поглинання пов'язане з агрегацією йонів барвника.

Встановлено пряmolінійну залежність між $\Delta pH_{1/2}$ та pK_2 барвників сульфоталейнового 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 $pH_{1/2}$ сульфоталейнових 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.

За результатами проведених досліджень розроблені прості, експресні, високочутливі спектрофотометричні методики визначення КПАА з використанням як аналітичних форм ІА КПАА з сульфоталейновими барвниками та аніонними хелатними комплексами. Методики дозволяють визначати КПАА у природних та питних водах на рівні нижче ГДК. Показано, що для реакцій сульфоталейнових 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-ОБ. Запропоновані високочутливі і достатньо селективні спектрофотометричні методики визначення сульфат-йонів, лоратадину, мебеверину та левофлорсацину, які ґрунтуються на руйнуванні ІА ОБ з КПАА.

Методику визначення КПАА у природних водах із застосуванням ІА КПАА з хелатними комплексами впроваджено на підприємстві «Пологівський хімічний завод «Коагулянт». Отримано патент України на корисну модель, який стосується кількісного спектрофотометричного визначення синтетичних катіонних флокулянтів.

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

Список публікацій здобувача

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.
2. **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.
3. 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.
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.
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.

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.

7. Янчева Е.Н., **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Химико-аналитические свойства хромазуrola 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.

8. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Влияние полиэлектролитов с различной плотностью заряда на химико-аналитические характеристики хромазуrola S. IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю.: тези доповідей. 16-20 вересня. Донецьк, 2013. С. 60.

9. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Слюсарчук И.В. , Ф.А. Чмиленко 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.

10. Чорноіваненко І.Ю., Чмиленко Т.С., **Чернявська А.Ю.**, Чмиленко Ф.О. Вплив водорозчинного полімеру FO4650 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.

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.

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.

13. **Чернявская А.Ю.** Аналитические системы органический реагент-полиэлектrolит 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.

14. **А.Ю. Чернявська, Ф.О. Чмиленко** Модифікація органічних аналітичних реагентів полійонами. Київська конференція з аналітичної хімії: *Сучасні тенденції*: тези доповідей. 18-22 жовтня. Київ, 2016. С. 79.

15. Іваниця Л.О., **Чернявська А.Ю.**, Заболотна Н.І. Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу. Обласна міжвузівська науково-практична конференція *«Хімія XXI століття: актуальні питання освіти, науки та виробництва»*: матеріали конференції. 18 квітня. Кропивницький, 2017. С. 43-47.

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.

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.

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.

19. Слюсар Д.П., **Чернявська А.Ю.**, Іваниця Л.О. Комплексоутворення Mo(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.

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.*

21. Ковальський О.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Вплив флокулянту FO4990 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.*

22. Бондаренко Л.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Хіміко-аналітичні властивості хлорфенолового червоного у присутності флокулянту FO4990. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 43-44.*

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.*

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*

25. Vishnikin A., Al-Shwaiyat M.E.A., Okovytyy S., **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.

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.

SUMMARY

Chernyavska A.Yu. Interaction of cationic flocculants of polyacrylamide type with anionic dyes and chelate complexes and its use in analysis. – Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for obtaining an Academic Degree of a Candidate of Chemical Sciences. Specialty 02.00.02 – analytical chemistry. – Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro. – State University «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**).

The **introduction** substantiates the relevance of the topic, formulates the purpose and objectives of research, highlights the scientific novelty and practical significance of the results.

The **first chapter** reviews the literature on the selected topic. Literature data on the interaction of anionic dyes and chelated complex anions with cationic polyelectrolytes are analyzed. The existing methods of analysis of polyelectrolytes are considered, their shortcomings are noted. Data on the interaction of anionic dyes with nitrogen-containing organic compounds are considered.

The **second chapter** describes the methods of preparation of stock solutions of reagents; used equipment and apparatus are characterized. The spectral and acid-base properties of dyes used in the work are described. Methods of calculation of constants of binding of CPAA with anionic dyes and inorganic anions are resulted.

The **third chapter** considers the effect of CPAA on the spectrophotometric and acid-base characteristics of sulfophthalein, fluorescein and some other dyes. It is shown that two types of effects play a major role in the color change in the interaction of dyes with the polyelectrolyte. The interaction of sulfophthalein dyes with CPAA decreases the intensity of the absorption band of the once ionized form of the dye and simultaneously increases the intensity of the band of the twice ionized form of the dye.

This is interpreted as a shift of the acid-base equilibrium towards the doubly ionized form of the dye. At the same time, the interaction results in the appearance of a new absorption band, which is hypsochromically shifted relative to the double-charged form of the dye. The reason for such changes is the aggregation of dye molecules, which is initiated by their forced convergence due to binding to positively charged polymer units. In the presence of the polymer, the acidic properties of the dye are formally enhanced, as a result of which the pK_2 of the dye is shifted to a more acidic region. It is shown that the amount of $pH_{1/2}$ shift of ionic associate formation linearly depends on the pK_2 of the dye. The influence of CPAA charge density on the formation of ionic associates (**IA**) with organic dyes (**OD**) was studied. Increasing the charge density leads to a more intense interaction. For polymers with a charge density of 5%, changes in the absorption spectra are practically absent. An equilibrium model is proposed, and the binding constants for some dyes are calculated. It is shown that the binding constant of CPAA with a charge density of 95% for, bromocresol magenta $1,68 \times 10^6$. These values indicate the high stability of IA sulfophthalein dyes with cationic polyacrylamides. The constants of binding of polymer with anions of strong acids are calculated. For bromocresol magenta, the binding constant with chloride ions was 2.32×10^3 , while for IA with sulfate ions, it was much higher – 1.72×10^5 .

In the **fourth chapter**, the influence of CPAA on the formation of complex chelated compounds in the systems of organic reagent-metal ion is clarified. It is shown that the modifying effect of polymeric and monomeric surfactants on the formation of chelate complexes is similar. In both cases, there is a bathochromic shift of the absorption band, there is a hyperchromic effect. This confirms that CPAA can be successfully used to modify the reactions of metal ions with organic reagents. The advantage of CPAA in comparison with cationic surfactants is that they are much more accessible and cheaper modifiers (120 UAH/kg), the concentration of the modifier is two orders of magnitude lower. When studying the correlation dependences of the conditional molar coefficient of light absorption of the flocculant on the conditional molar coefficients of double and triple systems for metal and their difference, it was found that the correlation coefficient is insignificant, ie there is no such dependence.

Conditional molar coefficients for ternary systems were close and fluctuated in the range $(1,2 - 2,3) \cdot 10^4 \text{ osn} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l cm}^{-1}$. In contrast to IA PE-OD, ternary systems Me-OR-CPAA were more resistant to the action of foreign ions. Including they do not break down in the presence of high concentrations of strong electrolytes. The optimal conditions (pH, concentration of organic reagent, metal) for the determination of CPAA in the form of IA with chelated complex anionic compounds are clarified.

It was found that for Cu(II) complexes with nitrophenylfluorone (**NFF**) and Mo(VI) with brompirogallol red (**BPR**) in the presence of CPAA with different charge density, the calibration graph, constructed as the dependence of light absorption on the polymer concentration expressed in mg/l, has the same slope regardless of charge density polymer. This allows the use of only one calibration graph constructed for a standard sample with an average charge density (55%) to determine the content of any polymer.

The **fifth chapter** elucidates the effect of inorganic anions typical of natural waters on the formation of IA OD and chelate complex anions with CPAA. Inorganic anions significantly affect the formation of IA CPAA-OD. Fluorescein dyes are more resistant to inorganic anions than sulfophthalein. For weakly mineralized waters, their effect can be compensated by the method of additives. The anions of strong electrolytes have almost no effect on the optical density of IA OD with chelated complex anions. It has been confirmed that these IAs are one of the best analytical forms for the determination of cationic polymeric flocculants.

It is shown that PE can have a positive effect on the formation of IA OD with nitrogen-containing organic compounds. Modification of PE leads to a shift of the pK of the dye to a more acidic region, where the nitrogen-containing compound is already protonated. This creates the conditions for a contrasting color change and allows the use of many more dyes to determine nitrogen-containing organic compounds, significantly expanding the number of nitrogen-containing compounds that can be determined in this way.

The **sixth chapter** presents the developed methods for determining CPAA in natural waters, the density of CPAA charge in the form of IA CPAA-OD and Me-

CPAA-OR, scandium in the form of IA Sc-CPAA-OR in alloy 01570, the use of IA CPAA-OD for determination of sulfate ions in drinking waters, loratadine in medicines.

The presence of salts in natural waters in concentrations above critical leads to a decrease in absorption, which creates certain complications when using IA CPAA-OD. The use of the additive method allows in many cases to compensate for the interfering effects of inorganic ions. Spectrophotometric methods for the determination of CPAA in the form of IA CPAA-OD by calibration graph in the range of polymer concentrations of 0.12 – 1.8 mg/l and photometric titration have been developed. The techniques have been tested on artificial mixtures and artesian water. A simple, sensitive method for the quantitative determination of sulfate ions in waters of different types, based on the ability of sulfate ions to destroy IA CPAA-OD. Spectrophotometric methods for the determination of loratadine, mebeverine, levofloxacin in the form of IA OD-CPAA-Drug in drugs have been developed. A method of spectrophotometric determination of scandium in the form of the analytical form Sc-OR-CPAA in the range of concentrations Sc^{3+} 9 – 90 $\mu\text{g/l}$ is proposed. The technique was tested in the analysis of alloy 01570.

Scientific novelty of the obtained results.

1. It is shown that the main factor that causes changes in the absorption spectra in the interaction of OD and KPAA is the formation of ion-associative bonds, resulting in a shift in the acid-base balance. It has been suggested for the first time that the appearance of additional gypsochromic or, in the case of fluorescein and bathochromic shifted absorption bands, is associated with the aggregation of dye ions. A rectilinear relationship between $\Delta\text{pH}_{1/2}$ and pK_2 of sulfophthalein dyes has been established.

2. It is shown for the first time that the degree of interaction of OD with PE increases with increasing charge density of PE. Such an interaction is observed insignificantly if the charge density is <10%. The same trend persists for IA with chelated complex compounds, but such analytical forms can be used to determine CPAA with a low charge density.

3. For the first time, there is no correlation between the sensitivity of CPAA determination and molar light absorption coefficients of dye or chelate complex with a metal.

4. It was found that IAs formed between chelated complex anions and cationic PEs are more stable than IAs with anionic dyes. Therefore, the destruction of such IA by inorganic anions is virtually absent.

5. For the first time it is shown that when modifying PE, the shift of $pH_{1/2}$ of sulfophthalein dye to a more acidic region relative to the original pK_2 allows to significantly expand the choice of dyes in the determination of nitrogen-containing organic compounds using IA.

The practical value of the obtained results.

Based on the results of the research, simple, express, highly sensitive spectrophotometric methods for the determination of CPAA using analytical forms of CPAA IA with sulfophthalein dyes and anionic chelate complexes have been developed. The methods allow to determine CPAA in natural and drinking waters at the level below the MPC. It is shown that for the reactions of sulfophthalein dyes, the interfering effect of inorganic anions, if the degree of destruction is less than 50%, can be fully taken into account using the method of additives. Methods for determining the charge density of CPAA using IA CPAA-OD have been developed. Highly sensitive and sufficiently selective spectrophotometric methods for the determination of sulfate ions, loratadine, mebeverine and levofloxacin are proposed, which are based on the destruction of IA OD with CPAA.

The method of determination of CPAA in natural waters with the use of IA CPAA with chelate complexes was introduced at the enterprise «Pologi Chemical Plant Coagulant». The patent of Ukraine for the utility model concerning quantitative spectrophotometric determination of synthetic cationic flocculants is received.

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

List of publications

Articles in which the principal results of the thesis were published:

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.
2. **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.
3. 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.
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.
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.

Works that confirm the approbation of the thesis materials:

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.
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.

8. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Влияние полиэлектролитов с различной плотностью заряда на химико-аналитические характеристики хромазуrola S. *IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю.*: тези доповідей. 16-20 вересня. Донецьк, 2013. С. 60.

9. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Слюсарчук И.В. , Ф.А. Чмиленко 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.

10. Чорноіваненко І.Ю., Чмиленко Т.С., **Чернявська А.Ю.**, Чмиленко Ф.О. Вплив водорозчинного полімеру FO4650 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.

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.

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.

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.

14. **А.Ю. Чернявська**, Ф.О. Чмиленко Модифікація органічних аналітичних реагентів полійонами. Київська конференція з аналітичної хімії: *Сучасні тенденції*: тези доповідей. 18-22 жовтня. Київ, 2016. С. 79.
15. Іваниця Л.О., **Чернявська А.Ю.**, Заболотна Н.І. Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу. Обласна міжвузівська науково-практична конференція *«Хімія XXI століття: актуальні питання освіти, науки та виробництва»*: матеріали конференції. 18 квітня. Кропивницький, 2017. С. 43-47.
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.
17. Петренко А.І., **Чернявська А.Ю.**, Іваниця Л.О. Спектофотометричні 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.
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.
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.
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.

21. Ковальський О.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Вплив флокулянту FO4990 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.

22. Бондаренко Л.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Хіміко-аналітичні властивості хлорфенолового червоного у присутності флокулянту FO4990. *XVII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*: матеріали конференції. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 43-44.

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.

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

25. Vishnikin A., Al-Shwaiyat M.E.A., Okovytyy S., **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.

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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	12
1.1. Загальна характеристика поліелектролітів	12
1.1.1. Характеристика поліакриламідних флокулянтів	12
1.2. Застосування катіонних поліакриламідних флокулянтів	14
1.3. Методи визначення катіонних флокулянтів	15
1.4. Особливості взаємодії катіонних та псевдокатіонних ПЕ з аніонними барвниками та використання ІА для визначення ПЕ	21
1.5. Використання іа катіонних ПЕ з аніонними хелатними комплексними сполуками	25
1.6. Сульфоталеїнові барвники як органічні аналітичні реагенти у спектрофотометричному аналізі лікарських засобів	27
Висновки до розділу 1	32
РОЗДІЛ 2. РЕАГЕНТИ, АПАРАТУРА ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	34
2.1. Об'єкти аналізу	34
2.2. Органічні барвники, використані в роботі	35
2.3 Приготування розчинів	38
2.4. Методи дослідження та апаратура	38
2.5. Методи розрахунку $pH_{1/2}$ барвників, констант зв'язування полімеру з аніонами барвників та неорганічних кислот	39
2.5.1. Розрахунок констант дисоціації та $pH_{1/2}$ барвників	39
2.5.2. Розрахунок концентрації полімеру в осн-моль/л	39
2.5.3. Розрахунок константи зв'язування аніонного барвника та КПАА	40
2.5.4. Розрахунок константи зв'язування аніонів сильних кислот та КПАА	42
Висновки до розділу 2	44
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АНІОННИХ БАРВНИКІВ З КАТІОННИМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ ПОЛІАКРИЛАМІДНОГО ТИПУ	45

РІЗНОЮ ГУСТИНОЮ ЗАРЯДУ

3.1. Дослідження змін у спектрах поглинання, що відбуваються при взаємодії аніонних барвників з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу	46
3.1.1. Сульфоталеїнові барвники	46
3.1.1.1. Феноловий червоний	46
3.1.1.2. Бромфеноловий синій	49
3.1.1.3. Бромкрезоловий пурпуровий	54
3.1.1.4. Хлорфеноловий червоний	57
3.1.1.5. Бромтимоловий синій	58
3.1.2. Флуоресцеїнові барвники	60
3.1.2.1. Еритрозин	61
3.1.2.2. Еозин	65
3.1.3. Хромазуrol S	67
3.1.4. Бромпірогаллоловий червоний	71
3.2. Встановлення складу та стійкості ІА КПАА з ОБ	74
3.3. Протолітичні характеристики органічних барвників в присутності поліелектролітів з різною густиною заряду	78
3.4. Дослідження флокулюючої здатності катіонних флокулянтів	81
3.5. Дослідження залежності електропровідності від густини заряду і концентрації катіонних флокулянтів	83
Висновки до розділу 3	84
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ КАТІОННИХ ФЛОКУЛЯНТІВ ПОЛІАКРИЛАМІДНОГО ТИПУ НА УТВОРЕННЯ ХЕЛАТНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ МЕТАЛІВ ТА КАТІОННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ	86
4.1. Комплексоутворення бромпірогаллолового червоного з молібденом у присутності поліелектролітів з різною густиною заряду	87
4.2. Дослідження впливу флокулянтів КПАА марки ФО на комплексоутворення Cu (II) з НФФ	94

4.3. Комплексоутворення скандію з хромазуолом s та еріохромціаніном у присутності КПАА з різною густиною заряду	96
Висновки до розділу 4	110
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ АНІОНІВ ТА НІТРОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ВЗАЄМОДІЮ КПАА З ОРГАНІЧНИМИ БАРВНИКАМИ ТА ХЕЛАТНИМИ КОМПЛЕКСНИМИ АНІОНАМИ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІЗІ	112
5.1. Вплив неорганічних аніонів на взаємодію КПАА з органічними барвниками	113
5.2. Вплив неорганічних аніонів на взаємодію КПАА з хелатними комплексними сполуками	121
5.3. Вплив нітрогеновмісних органічних сполук на взаємодію КПАА з органічними барвниками	122
Висновки до розділу 5	135
РОЗДІЛ 6. ЗАСТОСУВАННЯ АНАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЙОННИХ АСОЦІАТИВ КПАА-ОБ ТА МЕ-ОР-КПАА В АНАЛІЗІ	137
6.1. Спектрофотометричне визначення густини заряду катіонного флокулянта	137
6.2. Спектрофотометричне визначення катіонного флокулянта КПАА в розчині для водопідготовки	139
6.2.1 Методика спектрофотометричного визначення катіонного флокулянта КПАА в розчині для водопідготовки	140
6.2.2. Спектрофотометрична методика визначення вмісту катіонного флокулянта FO4990SH у вигляді його ІА з БФС	142
6.2.3. Спектрофотометрична методика визначення КПАА у вигляді його ІА з ЕР методом градуювального графіка	143
6.2.4. Спектрофотометрична методика визначення КПАА у вигляді ІА з хелатними комплексними сполуками	144
6.3. Спектрофотометричне визначення нітрогеновмісних органічних сполук у лікарських препаратах	147

6.4. Спектрофотометричне визначення Sc(III) з використанням його комплексів з хромазуолом s або еріохромціаніном, модифікованими КПАА в алюмінієво-скандієвому сплаві 01570	149
6.5. Спектрофотометричне визначення сульфат-іонів з використанням реакції руйнування ІА КПАА-БКП	151
Висновки до розділу 6	152
ВИСНОВКИ	154
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	156
ДОДАТОК А	178
ДОДАТОК Б	185
ДОДАТОК В	186

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ІА – йонний асоціат

БКЗ – бромкрезоловий зелений

БКП – бромкрезоловий пурпуровий

БПЧ – бромпірогаллоловий червоний

БТС – бромтимоловий синій

БФС – бромфеноловий синій

ЕР – еритрозин

ЕО – еозин

ЕХЦ – еріохромціанін

ІПК – інтерполіелектролітний комплекс

КПАА – катіонні флокулянти поліакриламідного типу

ПАР – поверхнево-активна речовина

ПВПД – полівінілпірролідон

ПГМГ – полігексаметиленгуанідиній хлорид

ПСПМГ – полісульфоніл-(1,1-диметил-3,5-піперидиніл)метилен гідроксид

ОБ – органічний барвник

о-НФФ – о-нітрофенілфлуорон

ПЕ – поліелектроліт

ФЧ – феноловий червоний

ХФЧ – хлорфеноловий червоний

ХАЗ – хромазуrol S

ЦПХ – цетилпіридиній хлорид

ВСТУП

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 сульфоталейновими 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 сульфоталейнових барвників. Уперше встановлено пряmolінійну залежність між $\Delta\text{pH}_{1/2}$ та pK_2 барвників сульфоталейнового 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 $\text{pH}_{1/2}$ сульфоталейнових 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 сульфоталейновими 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 ІХ 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. Список літературних джерел складає 200 найменувань. Робота містить 32 таблиці, 103 рисунки та 3 додатки.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Загальна характеристика поліелектролітів

Поліелектроліти – це полімери, макромолекули яких містять іоногенні групи. Залежно від природи функціональних груп, що містяться в макромолекулі ПЕ, розрізняють полікислоти (містять кислотну групу, наприклад $-\text{COOH}$), поліоснови (містять основну групу, наприклад $-\text{NH}_2$) та поліамфоліти (містять одночасно як кислотну, так і основну групи). Також поліелектроліти можуть бути сильними і слабкими. Сильні поліелектроліти у водних розчинах повністю йонізовані незалежно від значення рН [1 – 2].

Поліелектроліти можуть мати різну молекулярну масу та йонообмінну ємність. Молекулярна маса пропорційна довжині ланцюга полімеру. Йонні властивості поліелектролітів – один з найважливіших факторів, що визначають можливість застосування цих речовин як коагулянтів і флокулянтів.

У наш час особливе місце серед поліелектролітів мають полімерні четвертинні амонієві солі (полііонени), які відносяться до водорозчинних катіонних поліелектролітів. Ці полімери складаються з довголанцюгових органічних молекул, утворених з різних мономерів. Полііонени мають унікальні властивості, обумовлені густиною зарядів в ланцюзі макромолекули [1].

1.1.1. Характеристика поліакриламідних флокулянтів

Використані в роботі полімери відносяться до катіонних флокулянтів поліакриламідного типу, так як за своєю структурою є кополімерами акриламід у.

Поліакриламід – загальна назва групи карбоцепних полімерів і кополімерів на основі акриламід у (рис. 1а) та інших ненасичених амідів. У цю групу входять поліакриламід – нейоногенний полімер (рис. 1б), його аніонні похідні (рис. 1 в, г), наприклад, частково гідролізований поліакриламід (рис. 1в) і катіонні похідні (рис. 1д).

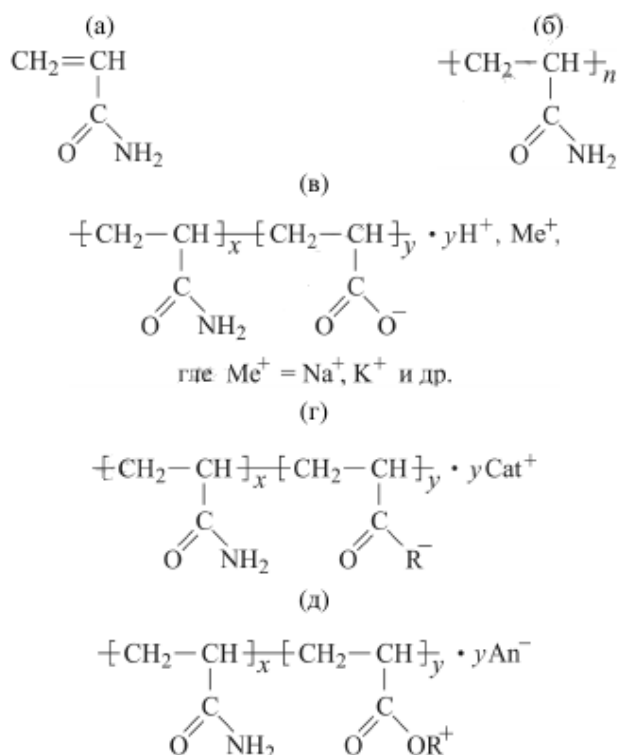


Рис. 1.1. Структурні формули: акриламід (а), нейногенного поліакриламід (б), аніонного частково гідролізованого поліакриламід (в), аніонного та катіонного кополімерів акриламід (г, д); $n = x + y$

Полімери та кополімери акриламід розрізняються молекулярною масою (може досягати 10^7 Да) і молекулярно-масовим розподілом, хімічним складом. Також кополімери акриламід розрізняються розподілом мономерних ланок по макромолекулярному ланцюгу.

Залежно від умов синтезу полімери та кополімери акриламід можуть бути лінійними, розгалуженими і просторово-зшитими сітками [3].

Характерною властивістю високомолекулярного поліакриламід і його аніонних і катіонних кополімерів є прояв флокулюючої здатності щодо широкого кола дисперсних систем.

Флокуляція – агрегація колоїдних частинок в дуплети, триплети або мультиплети більш високого рівня під впливом спеціально введених в систему макромолекул з подальшою седиментацією цих агрегатів під дією, як правило, гравітаційного поля. При флокуляції частки утримуються в агрегаті вандерваальсовими силами тяжіння [3].

Для флокулянтів середня молекулярна маса яких менше $0,4 \cdot 10^6$ Да справедливий механізм мозаїчного зчеплення, коли полімер адсорбується на окремих ділянках поверхні частинок наповнювача. Для флокулянтів з молекулярною масою більше $2,0 \cdot 10^6$ Да справедливий мостіковий механізм, при якому великі молекули флокулянта зв'язуються з наповнювачем і дрібним волокном, утворюючи великі флокули, які добре затримуються в паперовому полотні [4] (рис. 1.2.)



Рис. 1.2. Мостіковий механізм флокуляції

Для кополімерів акриламідру характерні наступні механізми флокуляції [3]:

- нейтралізаційна флокуляція поліелектролітами, обумовлена електростатичною взаємодією між частинками дисперсії і макройонами протилежного знака;
- адсорбційна флокуляція за механізмом мостічного зв'язку при зближенні частинок дисперсії внаслідок адсорбції ділянок макромолекул на поверхні двох і більше частинок

Флокулююча здатність кополімерів акриламідру залежить від хімічної структури і молекулярної маси полімеру, температури, рН та йонної сили середовища, концентрації полімеру і частинок дисперсної фази, способу змішування компонентів, режиму перемішування [4].

1.2. Застосування катіонних поліакриламідних флокулянтів

Катіонні поліелектроліти поряд з поверхнево-активними речовинами широко застосовуються як стабілізуючі добавки в харчовій промисловості, диспергатори мінералів, деземульгатори, плівкоутворювачі для желатинових капсул, при виробництві паперу, упаковки харчових продуктів, як флокулянти для

освітлення природних і стічних вод [5]. Таке широке застосування пов'язано зі здатністю катіонних поліелектролітів в низьких концентраціях значно інтенсифікувати технологічні процеси, модифікувати поверхню, надаючи їм необхідні властивості.

На водоочистку впливають характеристики флокулянта (природа, хімічний склад, молекулярна маса, конформація макромолекул і концентрація флокулянта), технологічні чинники (спосіб і момент дозування флокулянта, інтенсивність перемішування та ін.), а також якість вихідної води [6].

Значна кількість сучасних флокулянтів – це полімери, що містять четвертинні амонійні або піридинові групи або композиції на основі цих полімерів. Найбільш поширені флокулянти – кополімери акриламід. Ці флокулянти, незважаючи на їх токсичність, використовують в комунальному господарстві багатьох країн [7].

Однією з найбільш перспективних областей застосування флокулянтів в харчовій промисловості є виробництво цукру. З цією метою використовують поліакриламід [8].

Флокулянти, а саме катіонний поліакриламід, застосовують при очищенні стічних вод від процесів рафінування нафти [9 – 11], для зневоднення осаду [12], очищення води від лакофарбових матеріалів [13], катіонів кольорових і важких металів [14], стічних вод молочної [15], текстильної промисловості [16], господарсько-побутових стічних водах [17] та ін.

1.3. Методи визначення катіонних флокулянтів

Визначення катіонних поверхнево-активних речовин і катіонних флокулянтів є актуальною проблемою гідрохімічного аналізу, що пов'язано з широким застосуванням їх в процесах водопідготовки, а також можливим накопиченням в навколишньому середовищі.

Катіонний поліакриламід відноситься до 2 класу небезпеки, у воді ГДК = 2,0 мг/л [18].

Для визначення флокулянтів застосовують оптичні, рідше – хроматографічні і електрохімічні методи [19].

Визначення ПЕ в природних об'єктах, в технологічних розчинах, стічних водах підприємств, в фармацевтичних препаратах та інших об'єктах частіше проводять шляхом колоїдного і турбідиметричного титрування.

Для аналізу флокулянтів застосовують колоїдне титрування з різними способами фіксації точки еквівалентності: візуальним, спектрофотометричним [21 – 23], віскозіметричним, турбідиметричним, кондуктометричним [24 – 26].

В основі методу колоїдного титрування лежить специфічна реакція взаємодії позитивних і негативних колоїдних йонів з утворенням інтерполімерних комплексів (ІПК). Як титрант використовують ПЕ з відомою густиною заряду. Точку еквівалентності фіксують за допомогою метахроматичних індикаторів. Близько точки еквівалентності розчин коагулює з утворенням незарядженого ІПК, який сорбує індикатор. Існують прямі, непрямі, і методи диференціального колоїдного титрування поліелектролітів з використанням спектрофотометричного (візуального) визначення зміни кольору барвника та електрокінетичне виявлення нейтралізації з використанням детектора струму [22].

До обмежень у використанні методу колоїдного титрування при визначенні поліелектролітів слід віднести утворення стехіометричного комплексу тільки при високій густині заряду на полііонні. При титруванні поліелектролітів з низькою густиною заряду титрант зв'язується з барвником до завершення утворення ІПК. Для поліелектролітів, до складу яких входять групи здатні до гідролізу (карбоксиметилцелюлоза), як правило, в області рН 5 – 5,9 спостерігається значна помилка у визначенні. Мінімальна концентрація ПЕ при колоїдному титруванні в розчині повинна бути більше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Істотна помилка при визначенні поліелектролітів методом колоїдного титрування обумовлена можливістю утворення ІПК не тільки стехіометричного (1:1), але і нестехіометричних складів. Склад ІПК і точність визначення ПЕ залежать від концентрації титранту (аналіту) [24, 27].

Для кількісного визначення поліелектролітів також використовують метод високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним та мас-спектрометричним детектуванням [28 – 29].

Для визначення катіонних флокулянтів застосовують високочутливі методики, засновані на утворенні флуоресціюючих ІА з галогенопохідними флуоресцеїну. Визначення проводять як в екстракційному варіанті, так і без екстракції. Інтенсивність флуоресценції достовірно змінюється в присутності донорно-акцепторних розчинників. Так, введення ацетону до водного розчину, який досліджують, чи використання в якості екстрагента суміші хлороформ-бутанол істотно підвищує аналітичний сигнал [30].

Основний спосіб визначення катіонних флокулянтів пов'язаний із застосуванням аніонних барвників. Вони утворюють ІА, розчини яких потім можна фотометрувати без додаткового концентрування, екстрагувати органічними розчинниками (хлороформ, бензол і т. д.) або сорбувати. Довжина вуглеводневого радикалу істотно впливає на склад, стійкість і розчинність ІА. Склад ІА також залежить від кількості амонійних груп, що беруть участь в реакції, тобто від ступеня «розгортки» молекули полімеру, а також від умов розчинення. Потрібно відзначити, що утворені асоціати недостатньо міцні, їх стійкість підвищують введенням спиртів або ацетону.

Перспективним напрямком є сорбційне концентрування флокулянтів з подальшим спектрофотометричним визначенням, яке використовується в даний час лише епізодично. В якості сорбентів використовують нітроцелюлозу, пенополіуретани, модифіковане оптичне волокно [30].

Також використовують проточно-інжекційний [31, 32], нефелометричний [33] аналіз, ЯМР-спектроскопію [34]. У літературі описані методики визначення полігексаметиленгуанідинію та полівінілпірролідону, засновані на явищі гасіння флуорисценції [35, 36].

Для визначення вмісту поліелектролітів запропонований ряд електрохімічних методик. Так, автори [37 – 43] пропонують потенціометричні сенсори для визначення поліелектролітів з використанням йонних асоціатів ПЕ з

12-молібдофосфорною кислотою [39] або з органічними барвниками [40 – 43] як електродно-активних компонентів мембран. Автори [44 – 46] пропонують для визначення вмісту поліелектролітів потенціометричне титрування. У [47 – 49] полісульфон та полігексаметиленгуанідиній хлорид запропоновано визначати шляхом амперометричного титрування. Метод заснований на утворенні йонного асоціату поліелектроліту з 12-молібдофосфатною кислотою, яку використовують в якості титранту.

Найбільш перспективними методиками для визначення поліелектролітів є спектрофотометричні методики, засновані на утворенні йонних асоціатів з органічними барвниками. Вони є простими, чутливими, дозволяють контролювати вміст поліелектролітів на рівні ГДК. Катіонні і нейоногенні поліелектроліти, взаємодіючи з аніонними барвниками, утворюють йонні асоціати, спектральні характеристики яких дозволили розробити чутливі методики визначення поліелектролітів у водних розчинах з використанням трифенілметанових, ксантенових і азобарвників [49 – 63]. Перехідні і важкі метали заважають спектрофотометричному визначенню полікатіонів, заснованому на утворенні ІА з аніонними барвниками [58]. Оскільки йони металів здатні утворювати з барвниками міцні комплексні сполуки, вони можуть заважати визначенню ПЕ вже при невеликих концентраціях. Дані про погіршення відтворюваності визначення ПЕ в присутності металів неоднозначні [58].

Також для визначення поліелектролітів перспективними є йонні асоціати з хелатними комплексними аніонами. У [64] розроблено спектрофотометричну методику контролю вмісту полігексаметиленгуанідину хлориду у складі лікарських препаратів. В основу визначення покладено утворення потрійного комплексу гуанідинових сполук з алюмінієм і саліцилфлуороном при рН 4,6. Метод дозволяє визначати ПГМГ в інтервалі концентрацій 0,25 – 2,5 мг/л.

Введення металу в систему поліелектроліт-органічний реагент (бромпірогаллоловий червоний-Мо(VI)) нівелює вплив матриці (присутні в природних водах фульвокислоти) при нижній межі визначення 0,1 мг/л. [58]

Для аналізу саме поліакриламідних флокулянтів у [65] запропоновано використовувати наступні методи:

Хроматографічні – використовують ексклюзійну хроматографію для відділення полімеру від низькомолекулярних домішок. Розмір пор колони підбирається таким чином, що полімер, але не домішки, буде повністю виключений. Це дозволяє використовувати ультрафіолетові (УФ) або RI детектори, які в іншому випадку були б непридатними для неочищених зразків.

Турбідиметричні – визначення засновані на утворенні нерозчинного комплексу кополімеру акриламідів. У більшості випадків комплекс залишається колоїдно суспендованим і вимірюється розсіювання світла на турбідиметрі або спектрофотометрі. Турбідиметричні методи мають обмежене використання для визначення поліакриламідних полімерів через заважаючий вплив хлориду натрію, аніонних ПАВ, заліза та кальцію. До того ж зазвичай потрібні великі об'єми проби.

Н-бромовання амідів – у цьому методі амідні групи полімеру спочатку бромуються, а потім надлишок броду вступає у реакцію з йодидом калію з виділенням йоду. Для визначення йоду використовуються спектрофотометричні методики, такі як фотометрування за комплексом йоду з крохмалем. До обмежень методу відноситься чутливість до ступеня гідролізу полімеру.

Гідроліз амідів з виявленням аміаку – метод заснований на виділенні аміаку в результаті гідролізу амідних груп полімеру. Аміак, що виділився, визначають спектрофотометрично у вигляді комплексу з реактивом Несслера. Важливими недоліками цього методу є погана чутливість, великий об'єм зразку. Визначенню заважають інші азотовмісні речовини.

Спектрофлуориметричний метод визначення акриламідів – заснований на перетворенні його на амінне похідне, яке потім у присутності о-фталальдегіду та 2-меркаптоетанолу утворює високофлуоресцентну сполуку. До обмежень у використанні цього методу слід віднести низьку чутливість, довготривалість, чутливість до ступеня гідролізу полімеру.

Віскозіметрію – метод, заснований на вимірюванні в'язкості розчину акриламідного кополімеру. Метод вимагає, щоб в'язкість змінювалася пропорційно вмісту полімеру. Але цей метод можна використовувати лише для відносно чистих систем відомого складу. Будь-яка зміна йонної сили, температури, рН, ступінь гідролізу полімеру, розподіл молекулярної маси полімеру сильно впливає на в'язкість розчину.

Осадження солями хрому – метод, заснований на осадженні поліакриламід у амоній тетраізотіоціанатодіамінхроматом (III). Отриманий осад збирають на фільтрі і визначають хром за допомогою атомної абсорбції або за допомогою інфрачервоного аналізу з відбиттям із фіксованим кутом. До обмежень у використанні цього методу слід віднести сильний вплив присутніх у аналіті солей

Колоїдне титрування – метод, заснований на утворенні інтерполіелектролітного комплексу катіонного поліакриламід у з аніонним полівінілсульфатом калію. Точку еквівалентності фіксують за допомогою індикатору толуїдинового блакитного. Недоліками методу є низька чутливість та сильний вплив присутніх у аналіті солей.

Автори [66] пропонують для аналізу поліакриламід у використовувати метод окиснення азоту, який дозволяє визначати концентрацію полімерів поліакриламідного типу, в т.ч. частково гідролізованого поліакриламід у, сульфованого поліакриламід у і катіонного поліакриламід у. Метод заснований на вимірюванні вмісту азоту в розчині полімеру, що пропорційно концентрації полімеру. Для цього проводять окиснення такими речовинами, як персульфат калію. При цьому азот в аміногрупах полімерів перетворюється у вільні нітрат-йони. Далі нітрат-аніон переводять у забарвлену сполуку і фотометрують при довжині хвилі, яка відповідає максимуму світлопоглинання. Визначенню суттєво заважають ПАР, які містять у своєму складі азот.

У [67] запропоновано проточно-інжекційну методику визначення катіонного поліакриламід у. Методика заснована на йод-крохмальному визначенні первинних амідних груп полімеру. Спочатку в результаті реакції первинних амідних груп з бромом утворюється N-бромоамід. Потім надлишок броду

відновлюється до неактивного бромід-йона за допомогою формиату натрію. N-бromoамід перебуває у рівновазі з гіпобромітною кислотою, яка кількісно окислює йодид-йон до йоду. Кількість утвореного йоду пропорційна вихідній концентрації аміду і визначається колориметрично у вигляді комплексу з крохмалем. Метод дозволяє визначати катіонний поліакриламід в інтервалі концентрацій 0,1 – 100 мг/л. Проте ці методики є складними, потребують складного апаратурного оформлення.

1.4. Особливості взаємодії катіонних та псевдокатіонних ПЕ з аніонними барвниками та використання ІА для визначення ПЕ

На даний час ІА ПЕ-ОБ є головною аналітичною формою для визначення ПЕ. Найбільша кількість досліджень виконана якраз у цьому напрямку. При утворенні ІА ОБ з ПЕ відбуваються контрастні зміни у спектрах поглинання аніонних барвників. Враховуючи високий молярний коефіцієнт барвників (до $10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$), це дає можливість розробки високочутливих методик визначення ПЕ. На цьому шляху є ряд проблем, які необхідно вирішувати. Насамперед це заважаючий вплив сильних електролітів, який пояснюється конкуруючою взаємодією між катіонами і аніонами сильних електролітів та ПЕ і ОБ. До цих пір немає єдиного погляду на механізм взаємодії ПЕ з ОБ та причини змін у спектрах поглинання.

Вершинін В.І. та Антонова Т.В. досліджували реакції ПЕ з ОБ на прикладі взаємодії полідіалілдиметиламоній хлориду (ПХ) з органічними барвниками сульфоталеїнового та ксантенового ряду [54 – 55]. Встановлено, що йонні асоціати з такими барвниками утворюються тільки в слабких розчинах. Оскільки полімер є катіоном при будь-якому рН, це особливість пов'язана з властивостями барвника. При взаємодії сульфоталеїнових барвників з ПХ спостерігається перерозподіл інтенсивності смуг певних форм барвника зі збереженням їх положення. У випадку ксантенових барвників спостерігався невеликий (5 – 30 нм) батохромний зсув смуги поглинання. Для

сульфоталеїнових барвників зміни пояснюються головними чином зміною індикаторних властивостей. ІА утворюються за участю аніонних форм барвників. Вони руйнуються при введенні сильних електролітів та органічних розчинників.

Як видно з цих робіт, в них не були чітко сформульовані всі види взаємодій, які визначають зміни в спектрах. У жодній з попередніх робіт не обговорювався вклад агрегації в утворення та підвищення стійкості утворюваних ІА. Не дано пояснення природі зсуву смуг поглинання в спектрах ксантенових барвників. Також автори не звернули уваги на те, що зміни в спектрах поглинання ІА з ксантеновими барвниками поряд з агрегацією теж пояснюються зсувом кислотно-основних рівноваг. Схема утворення ІА сформульована спрощено і не враховує кислотно-основні рівноваги. Не вказано, з якою формою барвника відбувається взаємодія. Не запропоновані способи нівелювання заважаючого впливу сильних електролітів. Не було розрахунку констант зв'язування.

В роботах Чмиленка Ф.О. та Чмиленко Т.С. зі співробітниками досліджено взаємодію ряду катіонних та псевдокатіонних ПЕ з аніонними ОБ.

В [68 – 70] розглянуті особливості взаємодії полігексаметиленгуанідиній хлориду та полісульфонілпіперидинілметилена гідроксиду з аніонними барвниками бромкрезоловим пурпурним та хлорфеноловим червоним. Стан протонування ПГМГ залежить від рН середовища. Цей полімер має у своєму складі гуанідинієві групи, позитивний заряд яких делокалізований між атомами Нітрогену. Тобто стійкість ІА, які він може утворювати, має бути меншою ніж ПЕ, які мають в своєму складі аміногрупи або четвертинний амонійний Нітроген.

Автори показали, що взаємодія відбувається в області рН, в якій одночасно співіснують моно та дианіонна форма барвника. Автори спостерігали ті ж зміни у спектрах, що і у роботах Вершиніна В.І. та співавторів. Але на смузі дианіонної форми барвника спостерігалася додаткова смуга, гіпсохромно зміщена для хлорфенолового червоного на 40 нм, появу якої автори пояснювали утворенням димерної форми барвника. Але місце зв'язування не вказувалося, стверджувалося, що агрегат утворюється з формою HR^- , запропонована формула димеру $\{\text{ПГМГ} \cdot 8(\text{R}^{2-})\} 8(\text{HR}^-)$. Одночасну присутність вільного дианіону барвника, ІА та

димеру пояснено утворенням двофазної водно-поліелектролітної системи. З цих поглядів не зрозуміло, як утворюється димер.

На залежності $\Delta A/\Delta pH$ від pH автори спостерігали два максимуми. Максимум у більш лужній області pH (570 для ХФЧ, 590 для БКП) співпадав з pK_2 барвника. Другий максимум відповідав утворенню ІА, підтверджуючи полегшення депротонізації барвника у водно-поліелектролітному розчині. У нашому випадку для реакції з КПАА максимум в області pK дианіонної форми відсутній. Ми вважаємо, що це пов'язано зі стійкістю ІА. У надлишку КПАА барвник повністю зв'язаний в ІА, вільні аніони барвника в розчині відсутні. У випадку ПГМГ барвник зв'язується гірше, і навіть у великому надлишку ПГМГ частина барвника знаходиться у вільній формі.

У цій системі спостерігали нелінійний характер залежності оптичної густини, яка вимірювалася при довжині хвилі двозарядної форми барвника, від концентрації як полімеру, так і барвника. Оптична густина змінюється стрибками, утворюючи форму, яка нагадує ялинку. Зроблено припущення, що така незвична форма залежності пояснюється полімолекулярною сорбцією реагентів на поверхні ІА. Зміну стрибками автори пов'язували з насиченням матриці барвником і формуванням наступного шару барвника. На додаток до цих незручностей світлопоглинання у цих системах сильно залежало від часу.

У [60] таку залежність запропоновано використовувати як градувальний графік при визначенні концентрації ПГМГ. Автори пропонують спочатку приблизно оцінювати концентрацію за лінійним градувальним графіком, а потім більш точно визначати її за нелінійною залежністю другого порядку.

Зауважимо, що концентрація ПГМГ в осн-моль/л була набагато більша, ніж в досліджених нами системах ($2,2 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л ПГМГ проти $5 \cdot 10^{-6}$ осн-моль/л КПАА). Ми вважаємо, що такі явища спостерігаються тільки для достатньо великих концентрацій ПЕ. Використання таких аналітичних ефектів є недоцільним з декількох точок зору. Використання нелінійних градувальних залежностей, тим більше такої складної форми є сильно обмеженим в аналітичній хімії. На додаток, форма цих кривих може сильно змінитися в залежності від

концентрації сильних електролітів та інших речовин, що зробить неможливим використання відповідних нелінійних градувальних графіків. Окрім цього, використання таких нелінійних залежностей є важким, оскільки потрібно готувати дуже багато градувальних розчинів, що потребує великих витрат часу. Є розуміння того, що внаслідок слабкості ІА, який утворюється з ПГМГ та деякими іншими ПЕ, достатньо сильні зміни в спектрах спостерігаються тільки при достатньо великих концентраціях ПЕ та барвника. Тим не менше, більш доцільним є пошук методик визначення таких ПЕ при їх достатньо малих концентраціях, де б спостерігалась лінійна залежність аналітичного сигналу від концентрації.

В [62] досліджено вплив полісульфонілпіперидинілметилен гідроксиду на протолітичні властивості бромпірогаллолового червоного. У присутності полісульфонілпіперидинілметилен гідроксиду кислотно-основна рівновага зміщується в сторону більш йонізованої форми барвника. Але разом з тим чим більша кислотність середовища, тим менше виражений ефект депротонування, тим більші кількості полімеру необхідні, щоб змістити рівновагу вправо. Зміни в спектрах поглинання вказують на те, що продуктами взаємодії бромпірогаллолового червоного з полісульфонілпіперидинілметилен гідроксидом є йонні асоціати. Ці йонні асоціати мають стехіометричний склад, причому число дисоційованих груп реагента відповідає числу приєднаних груп полікатиона.

Встановлена взаємодія такого поліаміну, як метацид, з 4 групами органічних реагентів: трифенілметановими барвниками; ТОФ (еозином, БПЧ); азобарвниками; фенолкарбоновими кислотами трифенілметанового ряду з утворенням забарвлених асоціатів). У присутності метациду максимум світлопоглинання зазначених барвників зміщується на 10 – 30 нм. Найбільша різниця оптичної густини асоціатів і реагентів спостерігається для бромпірогаллолового червоного при рН 4,2. При цьому значенні рН барвник знаходиться у вигляді аніону, що уможливорює його взаємодію з катіонним поліелектролітом.

1.5. Використання ІА катіонних ПЕ з аніонними хелатними комплексними сполуками

Аналітична система полімерний флокулянт (ПФ)-нонілфлуорон (НФ)-йон металу застосована для спектрофотометричного визначення германію та олова в рослинних матеріалах. Продемонстровано вищу ефективність модифікувальної дії ПФ нейоногенної природи (полівінілпіролідон) порівняно з катіонним ПФ (полігексаметиленгуанідиній хлорид). Доведено, що різниця поглинання розчину ПФ–НФ–йон металу і контрольного досліду залежить лінійно від концентрації металів. Інтервал визначених концентрацій для Sn (IV): 0,18 – 0,90 мкг/мл ($S_r = 0,031$); для Ge (IV): 0,01 – 0,06 мкг/мл ($S_r = 0,030$). Розроблений метод був протестований у визначенні германію в алое і олова в гранаті. Правильність результатів була підтверджена незалежним спектрофотометричним методом, з використанням фенілфлуорона і кверцетина як реагентів [71].

Описано спектрофотометричне визначення молібдену з алізариновим червоним S (ARS) в присутності полісульфонілпіперидинілметилеи гідроксиду (ПСПМГ). Алізарин, модифікований ПСПМГ, реагує з молібденом (VI) в розчинах з рН 3,4 – 4,0 з отриманням червоного комплексу. Комплекс підкоряється закону Бера від 0,05 до 5,50 мг/мл. Молярний коефіцієнт поглинання складає $2,1 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 500 нм. Було встановлено, що Cu (II), Al (III) і Fe (III) повинні бути замасковані за допомогою ЕДТА і вольфраму. Метод був застосований для визначення геологічних проб без розчинника екстракції або поділу кроків [72].

Була розроблена аналітична система для визначення полігексаметиленгуанідиній хлориду (ПГМГ) із Mo(VI) та дисульфофенілфлуороном у середовищі NaNO_3 . Співвідношення компонентів у потрібних комплексах ДФФ:ПГМГ:Mo(VI) визначено за потрібною діаграмою Гіббса–Розенбома, вони склали 3:1:1 (520 нм) і 6:3:1 (570 нм). Доведено, що в потрібній системі також утворюються асоціат ПГМГ:ДФФ зі співвідношенням 1:2 і макрометалохелат ПГМГ·2Mo(VI). За допомогою даної методики можливим

є визначення ПГМГ за нелінійною градувальною характеристикою другого порядку в концентраційному інтервалі 0,1 – 2,0 мг/л, межа виявлення складає 0,03 мг/л. З'ясовано, що визначенню не заважають такі метали, як Cu(II), V(IV), W(VI), Al(III), Co(II) [73].

У попередніх роботах градувальні графіки були переважно нелінійними. Це є суттєвим недоліком не тільки тому, що математична обробка їх є складнішою, а і тому, що різного роду фактори (зміна рН, концентрація реагентів, сольовий склад, присутність інших йонів металів), як правило набагато більше впливають на вид таких кривих. Тому вони є менш надійними, похибка при вимірюванні концентрації є значною. В окремих випадках зустрічались і лінійні залежності. Тобто було невідомо, наскільки часто зустрічаються нелінійні залежності.

Не завжди зміни у спектрах поглинання свідчать про утворення комплексних сполук. Прикладом є зміни у спектрах поглинання сульфоталеїнових барвників при додаванні до них катіонних ПЕ. Зміни у спектрах поглинання відбуваються, але не утворюється координаційного зв'язку. За базу порівняння брали тільки подвійну систему ОР-Ме. В той же час ефективними модифікаторами, які вже є загальноприйнятними і широкоживаними в аналітичній практиці, є катіонні та нейонні ПАР. З ними порівняння не проводилось. Це не давало можливості до даної роботи об'єктивно порівняти можливості як модифікаторів класичних монокатіонних чи нейонних ПАР та полімерних.

У літературі не проводилось оцінки того, наскільки збільшується аналітичний сигнал по відношенню саме до полімеру. Це не дозволяло вибрати реагент, тобто об'єктивно сказати, який саме хелатний комплекс є найбільш придатним для визначення того чи іншого полімеру. Не існувало самого поняття молярний коефіцієнт для ПЕ. Це не дозволяло порівнювати чутливість методик та аналітичних форм за цим простим та об'єктивним показником. Оцінка ефективності цих хелатних систем проводилася тільки за зростанням

інтенсивності смуг реагента по відношенню до металу. Тобто залишалося невідомим, наскільки ефективною буде ця система для визначення ПЕ.

У ряді робіт вплив сильних електролітів було використано як позитивний, тобто такий, що призводить до покращення хіміко-аналітичних характеристик. Вивчено вплив полівінілпіролідону та добавок електролітів NaCl, Na₂SO₄, KNO₃, Na₃PO₄ на хіміко-аналітичні характеристики фотометричного реагенту фенілфлуорона. Виявлений синергетичний ефект у випадку таких добавок як NaCl або Na₂SO₄. На цій основі була запропонована методика визначення Cu(II) у питній воді: межа виявлення Cu (II) становить 6 мкг/дм³. Тобто добавки сильних електролітів покращують методики фотометричного визначення Cu (II) [74].

Проведено дослідження та спектрофотометричні характеристики аддукту Cu(II)-фенілфлуорон(ФФ)-полівінілпіролідон-Na₂SO₄. Знайдені оптимальні умови комплексоутворення. Розроблена методика дозволяє визначити купрум (II) в інтервалі концентрацій 6,4 – 352,0 мкг/л. Методика апробована для кількісного визначення вмісту Купруму (II) в зразках алюмінієвого сплаву. Таким чином, висока чутливість реакції в оптимальних умовах, а також доступність реагентів, простота, експресність виконання визначення у безекстракційному варіанті свідчать про перспективність запропонованої спектрофотометричної методики для визначення мікрокількостей Купруму (II) при аналізі алюмінієвих сплавів [75].

1.6. Сульфоталеїнові та флуоресцеїнові барвники як органічні аналітичні реагенти у спектрофотометричних безекстракційних методиках аналізу лікарських засобів

В останні роки сульфоталеїнові барвники все частіше використовують у спектрофотометричному аналізі лікарських засобів. Ці реакції є дуже простими, миттєвими, вони проходять при кімнатній температурі, а забарвлення барвників і ІА є високоінтенсивним, утворені ІА на відміну, наприклад, від флуоресцеїнових, є розчинними. Використання саме сульфоталеїнових барвників обумовлюється тим, що реакції протонування сульфоталеїнових барвників відбуваються у

сприятливому для утворення йонних асоціатів інтервалі рН, причому утворення ІА сприяє контрастному переходу однієї інтенсивно забарвленої форми барвника в іншу. Це дає можливість таким барвникам вступати у йонно-асоціативну взаємодію з лікарськими сполуками, що мають основний характер та центри з надлишком електронної густини. У ролі таких сполук виступають найчастіше лікарські сполуки, які мають у своєму складі атоми нітрогену пірідинового походження, четвертинний амонійний нітроген, третинні аміногрупи та таке інше. Взаємодія зі сполуками, які мають у своєму складі вторинні і особливо первинні аміно-групи, є вже ускладненою через те, що протонування їх вже відбувається у достатньо кислому середовищі, де барвник знаходиться у несприятливій для взаємодії формі (моноаніонній). Ці явища можна взяти за основу при розробці спектрофотометричних методик кількісного визначення лікарських сполук за поглинанням у видимій частині спектра.

У більшості спектрофотометричних методик, розроблених із застосуванням сульфоталеїнових барвників, використовують процедуру екстракції забарвлених продуктів реакції за допомогою органічних розчинників. Так, наприклад, для кількісного аналізу каберголіну та ропінеролу гідрохлориду були використані БКЗ та БФС [76], офлоксацину та ломефлоксацину – БФС, БТС та БКП [77] тразодону гідрохлориду – БКП та БТС [78], алфузозіну гідрохлориду – БКП, БФС, БТС [79]. У подальшому забарвлені продукти екстрагували хлороформом та вимірювали оптичну густину у при довжинах хвиль максимумів світлопоглинання відповідних йонних асоціатів. У літературі описана ще певна кількість екстракційно-спектрофотометричних методик, у яких лікарські речовини різних хімічних та фармакологічних груп кількісно визначають за забарвленими йонними асоціатами, утвореними з сульфоталеїновими барвниками [80 – 86].

У літературі запропонований ряд безекстракційних спектрофотометричних методик визначення лікарських засобів, заснованих на утворенні йонних асоціатів з сульфоталеїновими барвниками у хлороформному середовищі.

Так, наприклад, у [87] пропранолол гідрохлорид визначають, використовуючи утворення ІА з БТС, БКП, БКЗ, у [88] запропоновано визначати

ацебутололу гідрохлориду у вигляді його ІА з БКЗ та БТС. Автори [89] пропонують визначати деякі блокатори рецепторів ангіотензину, а саме: лозартан, ірбесартан, телмісартан, використовуючи їх ІА з БТС, БКЗ, БФС. Також, використовуючи ІА з тими ж БКЗ, БКП, БФС запропоновано спектрофотометрично визначати піроксикам [90]. Для визначення оланзапіну у [91] розроблено дві прості, чутливі безекстракційні спектрофотометричні методики, засновані на утворенні йонного асоціату жовтого кольору між оланзапіном та двома барвниками сульфоталеїнового ряду (БКП та БТС). У літературі запропоновано ще ряд безекстракційних спектрофотометричних методик визначення лікарських сполук, заснованих на утворенні йонних асоціатів з сульфоталеїновими барвниками у середовищі органічного розчинника [92 – 101] або флуоресцеїновими у водно-буферному середовищі [102 – 103].

Але попри свої незаперечні переваги, які полягають у простоті, високій чутливості і селективності, наведені методики є досить тривалими у виконанні та обтяжені труднощами, пов'язаними зі стадією екстрагування, розділення, можливим утворенням емульсій, що в свою чергу може привести до зниження відтворюваності результатів аналізів. Суттєвим недоліком є використання органічних розчинників, особливо хлорвмісних. На даний час відбувається заміна методик, які використовують органічні розчинники на ті, що відповідають принципам «зеленої» аналітичної хімії.

Тому перспективними є безекстракційні спектрофотометричні методики, що використовують реакції утворення ІА сульфоталеїнових барвників з лікарськими речовинами, але не передбачають стадію екстракції чи використання середовища органічних розчинників. Певним позитивним варіантом таких методик можуть бути випадки, коли використовуються нетоксичні доступні розчинники, такі як етанол, або використовуються солубілізатори.

В останні роки у Запорізькому медичному університеті захищено ряд кандидатських дисертацій, в яких для визначення лікарських препаратів використовували безекстракційні спектрофотометричні методики на основі ІА з аніонними барвниками. У дисертаційній роботі Жук Ю.М. [104] розроблено

методики визначення 9 лікарських субстанцій, що містять вторинну аліфатичну аміногрупу. Як аналітичну форму використовували ІА бромкрезолового пурпурового, бромкрезолового зеленого, бромтимолового синього, тимолового синього з органічними сполуками, які містили вторинну аміногрупу (атенолол, фенілефрин, бісопролол та таке інше). Характерною особливістю способу, використаного в цій роботі та в багатьох інших, є те, що реакції проводили повністю в середовищі органічного розчинника. Тобто, готували розчини барвника, лікарського препарату у етанолі, ацетоні, метанолі, змішували в певних пропорціях і доводили до позначки тим же розчинником. Фіксували певні зміни в спектрах, які полягали в збільшенні інтенсивності смуги поглинання, яку ми можемо віднести до смуги моноаніонної форми барвника (автори не досліджували йонні рівноваги і не використовували певні протоновані форми для пояснення хімізму взаємодії).

Як і в багатьох інших роботах автори не обговорюють хімізм взаємодії, не пов'язують зміни в спектрах з утворенням йонних асоціатів, не фіксують кислотність розчину і її вплив на перебіг реакцій. Поясненням того, що використовується середовище органічного розчинника, є той факт, що при проведенні такої ж реакції у водному середовищі при жодному рН зміни забарвлення розчину немає. У середовищі органічного розчинника кислотно-основні властивості як барвника, так і аналіта змінюються у сприятливу область і стає можливою реакція зі зсувом кислотно-основної рівноваги і одночасно утворенням ІА. Зрозуміло, що кислотно-основні властивості можна регулювати і іншими шляхами, наприклад використанням організованих середовищ ПАР, або, як у цій роботі, ПЕ. У роботі показано, що ІА переважно мають склад 1:1, але природу цього не пояснено.

Цікаві результати були отримані у кандидатській роботі Загороднього С. [105]. Був використаний той же підхід, що і у роботі Жук, але кількість використаних розчинників була збільшена. Як аналіти використовували речовини різних класів, які містили різні функціональні групи, затні протонуватися, наприклад, третинний, ароматичний або гетероциклічний атом нітрогену.

Найвища оптична густина була отримана в середовищі ацетонітрилу, а в середовищі диметилформаміду з різницевого спектру видно, що результатом реакції є утворення ІА, в склад якого барвник входить у формі дианіону! Перевагами використаного підходу є те, що забарвлена сполука утвориться миттєво, а оптична густина залишається незмінною як мінімум 30 хв.

У своїх роботах запорізькі автори не наводять спектрів протонованих форм барвника, спектрів барвника в органічних розчинниках, тільки інколи різницеві спектри. Можна припустити, що вихідний спектр (спектр барвника) відповідав спектру нейтральної форми. Зміни у спектрах були пояснені кислотно-основними рівновагами, в той же час для цього використовувалися такі формулювання як «зміни забарвлених таутомерних форм реагентів». Показано, що при збільшенні концентрації основної нітрогеновмісної сполуки у розчині барвника в ньому спочатку підсилюється частка монопротонованої форми (відбувається перехід нейтральної форми у моноаніонну), а далі рівновага зміщується далі і в розчині з'являється дианіонна форма з максимумом при приблизно 590 нм для БКП.

У реакції флуоресцеїнових барвників та протонованих форм нітрогеновмісних речовин утворюються малорозчинні сполуки. Їх можна екстрагувати і фотометрувати. Альтернативним шляхом є використання ПАР для солюбілізації осадів. У роботі [106] для визначення мебеверину використана реакція з еозином. Для солюбілізації використовували розчин метилцелюлози. При реакції з мебеверином замість вихідної смуги барвника з'являється смуга при 551 нм. Природа змін у спектрах не обговорюється. Також для визначення мебеверину використано зменшення флуоресценції при утворенні ІА.

У [107] утворення бінарного комплексу було використано для визначення трьох антибіотиків флуорохінолонового ряду (левофлоксацин, норфлоксацин та ципрофлоксацин). Реакція з еозином відбувалася задовільно навіть без використання солюбілізаторів. У спектрі з'являлася батохромно зміщена смуга з максимумом при 547 нм, інтенсивність вихідної смуги зменшувалася. Оптимальним був рН 3, де домінувала моноаніонна форма еозину. Згідно літературним даним у цієї форми першою депротонується фенольна група, а не

сульфогрупа. Ці припущення підтверджуються і складом сполуки, яка утворюється. Він дорівнював 1:1. Це є дуже схожим на поведінку еозину в реакції з катіонними полакриламидами. Можна припустити, що природа цих реакцій є однаковою.

Для безекстракційного визначення нітрогеновмісних лікарських речовин використовується і інший підхід. Замість барвника використовують комбінацію барвник-йон металу. Щодо природи комплексу припускається, що йон металу, найчастіше паладій(II), утворює комплексну сполуку за амідною чи іншими групами і лікарська сполука отримує таким чином позитивний заряд. В [108] для визначення глісазиду використано реакцію утворення ним потрійного комплексу з паладієм(II) та еозином. З досліджених 9 металів тільки паладій(II) дав чутливу фотометричну реакцію. На жаль, такі реакції потребують довгого нагрівання розчинів (20 хв при 60 °C у даному випадку).

Висновки до розділу 1

1. Надана характеристика катіонним поліакриламидам, використаним у роботі. Для визначення цих сполук у природних об'єктах, в технологічних розчинах, стічних водах підприємств, в фармацевтичних препаратах та інших об'єктах використовують методи колоїдного та турбідиметричного титрування, що є недостатньо чутливим для визначення мікрокількостей ПЕ, можливими є помилки за рахунок утворення сполук нестехіометричного складу. Кількісне визначення ПЕ проводять також методами ВЕЖХ та гель-хроматографії. Окремі роботи присвячені визначенню ПЕ за гасінням флуоресценції, резонансним розсіюванням світла. Розроблені ІСЕ на деякі ПЕ. Існує група методів аналізу поліакриламідів, яка ґрунтується на частковому або повному гідролізі цих полімерів і наступних реакціях бромовання та інших. Ці підходи є більш складними, довготривалими, результат залежить від повноти гідролізу поліакриламідів.

2. Для визначення ПЕ запропоновані перспективні спектрофотометричні методи, які використовують утворення ІА з органічними барвниками. Вони мають чутливість, яка навіть без концентрування дозволяє контролювати вміст

катоінних поліакриламідів на рівні нижче ГДК (2 мг/л), тобто при концентраціях менше 0,1 мг/л. Але для визначення катіонних поліакриламідів такі методики є відсутніми у літературі до початку наших робіт. У робочих групах Вершиніна В.І. та Чмиленка Ф.О. було показано, що ІА ПЕ з барвниками сульфоталейного та ксантенового рядів є перспективними для високочутливого визначення ПЕ. У той же час особливості хімізму цих реакцій були з'ясовані недостатньо. Використовувалась неточна термінологія, не була зрозумілою природа хімічного зв'язку, форма барвника, у якій відбувалося зв'язування, не була сформульована схема рівноваг. Не були запропоновані способи нівелювання заважаючого впливу сильних електролітів. Як градувальні залежності пропонувались сильно нелінійні залежності у вигляді сукупності ряду максимумів та мінімумів, що робило сумнівним, довготривалим і важким аналітичне визначення. Для доказу складу комплексів використовували метод молярних співвідношень без обґрунтування того чи є це можливим. Не були з'ясовані питання вибору аналітичної форми і факторів, які впливають на чутливість визначення.

3. Для визначення флокулянтів був запропонований і метод із використанням ІА ПЕ з хелатними аніонними сполуками. Це підхід був обмежений одним прикладом. Градувальний графік був нелінійним. Є необхідним подальший розвиток цього напрямку і з'ясування його особливостей.

4. Руйнуючий вплив аніонів сильних кислот на утворення ІА сульфоталейнових барвників з ПЕ не використовувався для визначення цих аніонів.

5. Для безекстракційного визначення нітрогеновмісних лікарських сполук був запропонований ряд прийомів: використання середовища органічного розчинника, такого як спирт або ацетон, утворення малорозчинних ІА з флуоресцеїновими барвниками в моноаніонній формі, використання комбінації барвник-йон паладію(II). У той же час ми не знайшли жодної методики, яка б використовувала просту реакцію утворення ІА з моноаніонною формою сульфоталейного барвника в умовах, коли відбувається перехід дианіону у моноаніон.

Назва	FO4140	FO4190	FO4290	FO4400	FO4490	FO4650	FO4700	FO4800	FO4990 SH
Густина заряду, %	5	10	20	30	40	55	70	80	95

Примітка: молекулярна маса флокулянтів FO4140 – 4800 $\sim 4 \cdot 10^6$ г/моль, FO4990SH $\sim 8 \cdot 10^6$ г/моль.

Водні розчини полімерів (0,1 г/л) готували розчиненням точної наважки 0,02 г в бідистильованій воді в мірній колбі на 200 мл. Правильність концентрації приготованого розчинну контролювали за [65]. Робочі розчини готували безпосередньо перед експериментом розведенням вихідних.

2.2. Органічні барвники, використані в роботі

У роботі використовували органічні барвники сульфофталеїнового ряду, в тому числі: феноловий червоний, хлорфеноловий червоний, бромфеноловий синій, бромтимоловий синій, бромкрезоловий пурпурний (Рис. 2.1, Табл. 2.2),

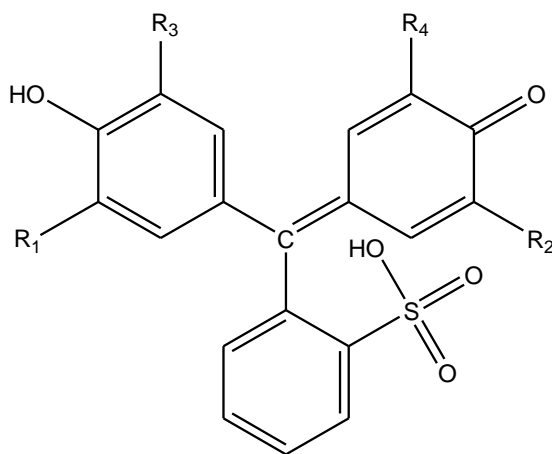


Рис. 2.2. Структурна формула барвників сульфофталеїнового ряду

Феноловий червоний $R_1, R_2 = -CH_3$ $R_3, R_4 = H$

Бромфеноловий синій $R_1, R_2, R_3, R_4 = -Br$

Бромкрезоловий пурпурний $R_1, R_2 = -Br$, $R_3, R_4 = -CH_3$

Бромтимоловий синій $R_1, R_2 = -CH(CH_3)_2$ $R_3, R_4 = -Br$

Флуоресцеїнового ряду (еозин, еритрозин) (рис. 2.3)

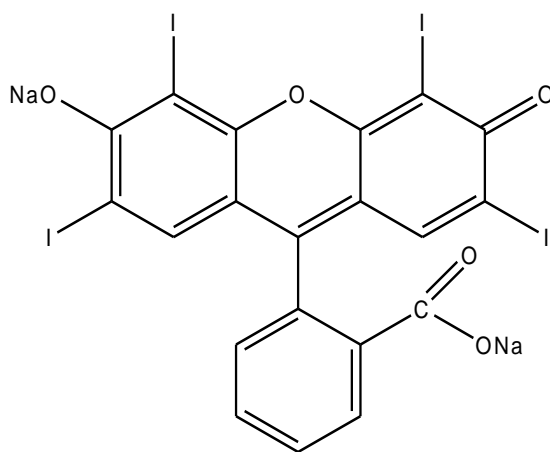


Рис. 2.3. Структурна формула еритрозину

та наступні органічні реагенти:

хромазуrol S (рис. 2.4)

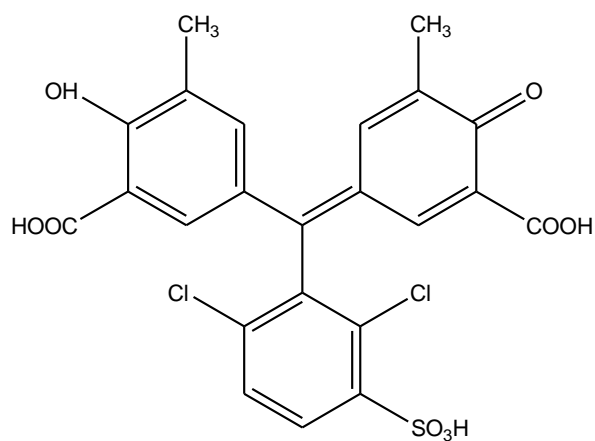


Рис. 2.4. Структурна формула Хромазуrolу S

бромпірогаллоловий червоний (рис. 2.4),

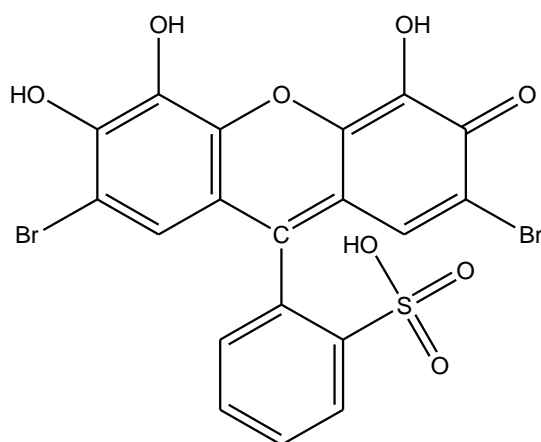


Рис.2.5. Структурна формула бромпірогаллолового червоного

о-нітрофенілфлуорон (рис. 2.6)

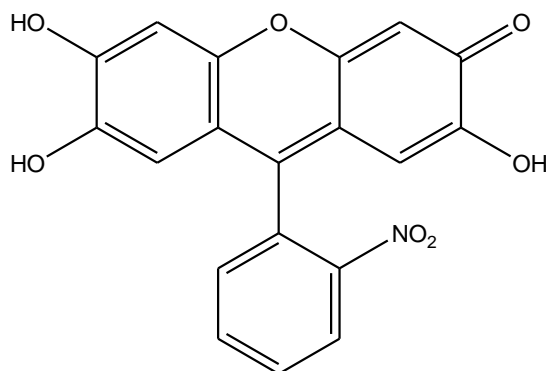


Рис.2.6. Структурна формула о-нітрофенілфлуорону

Спектральні та протолітичні характеристики використаних органічних реагентів наведені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Спектральні та протолітичні характеристики органічних барвників, використаних у роботі

Барвник	Форма	pH домінування	λ_{\max} , нм	ε , $\cdot 10^{-4}$	pK	Література
ФЧ	$\text{HR}^- (= \text{OH}^+)$	3,0 – 6,5	435	2,4	1,1	109, 110
	$\text{R}^{2-} (4\text{-OH})$	9,5 – 12,5	560	6,2	8,4	
ХФЧ	$\text{HR}^- (= \text{OH}^+)$	2,0 – 5,5	435		2,6:	109
	$\text{R}^{2-} (4\text{-OH})$	8,0 – 12,5	570		6,1	
БТС	$\text{HR}^- (= \text{OH}^+)$	1,0 – 6,5	430		0,5	109
	$\text{R}^{2-} (4\text{-OH})$	9,0 – 12,5	615		6,5	
БФС	$\text{HR}^- (= \text{OH}^+)$	1,0 – 3,5	435	2,5	0,3	109
	$\text{R}^{2-} (4\text{-OH})$	5,0 – 12,0	590	8,0	4,0	
БКП	$\text{HR}^- (= \text{OH}^+)$	0,3 – 6,5	430	2,0	0,4	109, 110
	$\text{R}^{2-} (4\text{-OH})$	7,5 – 12,5	590	4,3	6,5	
БПЧ	H_5R^+	5 М H_2SO_4	470	2,92		112
	$\text{H}_4\text{R} (-\text{SO}_3\text{H})$	1,8 – 2,1	440	1,46	0,4	
			510	1,32		
	$\text{H}_2\text{R}^{2-} (3'\text{-COOH})$	6,2 – 6,4	550	3,02	4,3	
	$\text{HR}^{3-} (3\text{-COOH})$	10,9 – 11,1	550	1,84	9,2	
ХАЗ	$\text{R}^{4-} (4\text{-OH})$	13,1 – 13,3	590	2,51	11,2	110
	H_5R^+	> 1 М H_2SO_4				
	$\text{H}_4\text{R} (-\text{SO}_3\text{H})$				-1,8	
	$\text{H}_3\text{R}^- (= \text{OH}^+)$		470		0,5	
	$\text{H}_2\text{R}^{2-} (3'\text{-COOH})$	2,0 – 5,0	500		2,3	
	$\text{HR}^{3-} (3\text{-COOH})$	6,0 – 10,0	430		5,1	
ЕО	$\text{R}^{4-} (4\text{-OH})$	10,5 – 11,1	600		12,3	110
	H_3R^+		453-455	4,45	-2,0	
	$\text{H}_2\text{R} (-\text{COOH})$		480-485	8,5 (5,19*)	2,81	
	$\text{HR}^- (-\text{OH})$		517-519	8,19 (8,4*)	3,75	
	R^{2-}		515	9,67 (9,96*)	-	

Таблиця 2.2. (продовження)

ЕР	H_3R^+		465	4,26*	2,37*	110
	$H_2R (-COOH)$		484	1,57*	3,77*	
	$HR^- (-OH)$		540	7,3 (9,13*)	4,0	
	R^{2-}		525	9,0 (10,26*)	-	

* у 50% етанолі

2.3. Приготування розчинів

Розчин Скандій(III) хлориду готували шляхом розбавлення стандартного зразка з вмістом скандію 1 мг/мл. Робочі розчини готували розведенням вихідного безпосередньо перед експериментом.

Розчин Мо(VI) готували з молібдату амонію $(NH_4)_2MoO_4$ розчиненням точної наважки в бідистильованій воді відповідно до [113]. Робочі розчини готували розведенням вихідного безпосередньо перед експериментом.

Розчин Cu^{2+} готували розчиненням точної наважки 0,0250 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ у дистильованій воді з додаванням 2 – 3 крапель сульфатної кислоти у мірній колбі на 100 мл. Робочі розчини готували розведенням вихідного безпосередньо перед експериментом.

У роботі використовували неорганічні солі NaCl, KCl, KBr Na_2SO_4 , , $NaNO_3$, NaH_2PO_4 , $NaHCO_3$, $FeCl_3$, $MnCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $ZnCl_2$. Вихідні розчини концентрації 10 г/л готували розчиненням наважки 1 г в бідистильованій воді в мірній колбі на 100 мл. Робочі розчини готували розведенням вихідних безпосередньо перед експериментом.

Всі використані реактиви були кваліфікації ч.д.а.

2.4. Методи дослідження та апаратура

Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Specord M 40 (Carl Zeiss, НДР). Частину спектрів зареєстровано на спектрофотометрі Specord S-600 (Carl Zeiss, ФРН). Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 (Россія).

Для вимірювання мутності використовували нефелометричний мутномір TN 100/T-100 (Росія).

pH контролювали на універсальному йонімірі ЕВ-74 з індикаторним скляним електродом ЕСЛ-63-07 і хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ.

2.5. Методи розрахунку $pH_{1/2}$ барвників, констант зв'язування полімеру з аніонами барвників та неорганічних кислот

2.5.1. Розрахунок констант дисоціації та $pH_{1/2}$ барвників

Розрахунок констант дисоціації барвників і $pH_{1/2}$ проводили трьома способами [114 – 115]:

- 1) Розрахунковим способом, використовуючи формулу:

$$pK = pH \pm \lg \frac{A_{\max} - A}{A - A_{\min}} \quad (2.1)$$

- 2) Графічним способом по графіку залежності $A=f(pH)$.
- 3) За графіком залежності $\lg[(A_{\max}-A)/(A-A_{\min})]=f(pH)$.

2.5.2. Розрахунок концентрації полімеру в осново-моль/л

Перерахунок концентрації полімеру, вираженої в г/л (моль/л), на концентрацію, виражену в осново-моль/л (осн-моль/л) проводили за наступними формулами:

$$C_{\text{моль/л}} = C_{\text{г/л}}/M_{\text{полімеру}} \quad (2.2)$$

$M_{\text{полімеру}}$ – молярна маса полімеру, г/моль;

$$C_{\text{осн-моль/л}} = C_{\text{моль/л}} \cdot n_{\text{зарядж. груп}}$$

$n_{\text{зарядж. груп}}$ – число заряджених груп полімеру

$$n_{\text{зарядж. груп}} = (M_{\text{полімеру}} \cdot \omega_{\text{зарядж. груп}})/M_{\text{зарядж. групи}}$$

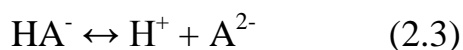
$M_{\text{зарядж. групи}}$ – молярна маса зарядженої групи полімеру, 193,5 г/моль;

$M_{\text{незарядж. групи}}$ – молярна маса незарядженої групи полімеру, 72 г/моль;

$\omega_{\text{зарядж. груп}}$ – частка заряджених груп полімеру (густина заряду полімеру, для даних полімерів вказана виробником)

2.5.3. Розрахунок константи зв'язування аніонного барвника та КПАА

Розрахунки констант стійкості ІА, які утворюються між аніонами сульфотфалеїнових барвників та катіонним поліелектролітом КПАА, проводили наступним чином. Враховуючи складність рівноваг, які треба було приймати до уваги, при розрахунку констант зв'язування був введений ряд наближень. Усі досліди були проведені в інтервалі рН, де домінували тільки дві форми сульфотфалеїнових барвників – одно- та двозарядна. Тому враховували тільки одну кислотно-основну рівновагу між одно- та двозарядними аніонами:



$$K_d^2 = [\text{H}^+][\text{A}^{2-}]/[\text{HA}^-] \quad (2.4)$$

де А – аніон сульфотфалеїнового барвника

Вважали, що в склад ІА входять дианіонна форма барвника та певна позитивно заряджена ланка полімеру. При цьому співвідношення барвника до ПЕ складає загалом 1 : 1, тобто у зв'язуванні барвника приймають участь усі ланки ПЕ. Оскільки барвник входив у склад ІА у вигляді дианіону, то вважалось, що реакція ПЕ з однозарядною формою барвника проходить як заміщення одного з протонів фенольних оксигруп у складі барвника на катіон ПЕ, а заміщення йону натрію у сульфогрупі не відбувається.

У відповідності з цим другою основною рівновагою, яка визначає зміни у спектрах поглинання при зв'язуванні КПАА і барвника, є наступна:



$$K_{\text{зв}} = [\text{АП}^-]/([\text{A}^{2-}][\text{П}^+]) \quad (2.6)$$

При розрахунку використовували серії розчинів (серії насичення барвником, полімером, або інші комбінації розчинів), в яких рН розчину підтримували постійним введенням певної концентрації буферного розчину. Це давало можливість мати одну з рівноважних концентрацій – концентрацію йонів

Гідрогену – та враховувати головну кислотно-основну рівновагу. Тим самим отримані константи зв'язування можуть бути застосовані для розрахунку рівноважних концентрацій при будь-якому рН, де домінують дві основні форми барвника (приблизно в інтервалі рН від 2 до 8).

Оскільки аніони, які входять в склад буферного розчину, теж можуть приймати участь у реакціях і руйнувати ІА ПЕ-ОБ, у попередніх дослідах для кожного з барвників досліджували вплив концентрації буферного розчину на оптичну густину ІА ПЕ-ОБ і знаходили ділянку на початковій кривій такої залежності, де оптична густина залишалася постійною, що свідчило про відсутність взаємодії.

Таким чином, у двох рівняннях констант є невідомими 4 рівноважних концентрації. П'ята невідома величина – це константа стійкості ІА, яку треба знайти. Тобто треба мати ще 3 рівняння, які зв'язують між собою невідомі величини. Два з них – це рівняння матеріального балансу.

$$C_A = [A^{2-}] + [HA^-] + [АП] \quad (2.7)$$

$$C_{PE} = [П^+] + [АП] \quad (2.8)$$

Для того щоб отримати ще одне рівняння, яке зв'язує між собою невідомі величини, треба використати дані вимірювань оптичної густини розчинів, які досліджуються. Такі дані можна отримати з результатів вимірювання світлопоглинання розчину в максимумах поглинання барвника. Оптична густина розчину в максимумі поглинання однозарядної форми відповідає рівноважній концентрації цієї форми, а оптична густина, яка вимірюється в максимумі поглинання двозарядної форми, є сумою оптичних густин двозарядної форми та ІА. Ці міркування є справедливими у випадку, коли спектри двох форм барвника не перекриваються. Для БФС дійсно спектри обох форм не перекриваються, а для ФЧ, БКП та інших барвників тільки поглинання в області максимуму двозарядної форми є достатньо селективним.

При вказаних припущеннях, оскільки молярні коефіцієнти двозарядної форми та ІА є однаковими, з оптичної густини в максимумі поглинання дианіону ми отримуємо суму рівноважних концентрацій дианіону та ІА:

$$[A^{2-}] + [АП^-] = A^{\lambda_{\max 2}}/\epsilon(A^{2-}) \quad (2.9)$$

З рівняння 2.5 матеріального балансу для барвника тоді ми отримуємо рівноважну моноаніону барвника. Підставляємо замість $[A^{2-}] + [АП^-]$ в рівнянні 2.5 праву частину рівняння 2.7. Отримуємо:

$$C_A = A^{\lambda_{\max 2}}/(\epsilon(A^{2-}) \times l) + [HA^-] \quad (2.10)$$

Звідси

$$[HA^-] = C_A - A^{\lambda_{\max 2}}/(\epsilon(A^{2-}) \times l) \quad (2.11)$$

Концентрацію дианіону можна отримати з в разу для константи дисоціації K_d^2 (рівняння 2.2):

$$[A^{2-}] = K_d^2 \times [HA^-]/[H^+] \quad (2.12)$$

З рівняння 2.7 або 2.5 отримуємо концентрацію ІА, а з рівняння 2.6 $[П^+]$:

$$[АП^-] = A^{\lambda_{\max 2}}/(\epsilon(A^{2-}) \times l) - [A^{2-}] \quad (2.13)$$

$$[П^+] = C_{ПЕ} - [АП^-] \quad (2.14)$$

Наприкінці підставляємо знайдені рівноважні концентрації у вираз для константи зв'язування (рівняння 2.4).

У випадку, якщо не можна знехтувати внеском світлопоглинання моноаніону в оптичну густину, яка вимірюється в максимумі поглинання дианіону, треба вимірювати оптичну густину при мінімум двох довжинах хвиль і далі знаходити рівноважну концентрацію моноаніону і суму концентрацій дианіону і ІА при розв'язанні системи з двох або більшого числа лінійних рівнянь.

2.5.4. Розрахунок константи зв'язування аніонів сильних кислот та КПАА

Розрахунок константи зв'язування ПЕ та аніонних барвників дає можливість перейти до розрахунку константи зв'язування ПЕ з аніонами сильних кислот. Аніони неорганічних кислот є присутніми майже в кожному реальному об'єкті аналізу і їх вплив, таким чином, треба обов'язково враховувати. Розрахунки констант зв'язування є корисними по декількох причинах. Відсутність дрейфу значень констант рівноваг при зміні концентрацій чи при розрахунку різних серій даних є важливим доказом правильності положень та припущень, які

висувалися. Це дає можливість набагато краще зрозуміти хімізм аналітичних ефектів, які спостерігаються. Наявність констант дає можливість перебачити вплив важливих факторів, таких як кислотність розчину, концентрація солей, барвника або ПЕ.

У літературі неодноразово робилися спроби розрахувати константи зв'язування барвників з ПЕ, найчастіше з протеїнами, але загальновизнаної схеми розрахунків досі немає.

Врахування впливу аніонів неорганічних кислот на утворення ІА ПЕ-ОБ потребує ускладнення розрахунків і врахування додаткової рівноваги ПЕ з аніонами разом з рівновагами 2.1 та 2.3. Нехай аніон це хлорид



$$K_{\text{Cl}} = [\text{ПCl}] / ([\text{П}^+][\text{Cl}^-]) \quad (2.16)$$

Рівняння матеріального балансу для ПЕ теж ускладнюється і додається рівняння для хлорид йонів:

$$C_{\text{ПЕ}} = [\text{П}^+] + [\text{АП}^-] + [\text{ПCl}] \quad (2.17)$$

$$C_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] + [\text{ПCl}] \quad (2.18)$$

Залишається справедливим рівняння 2.7, яке дозволяє вирахувати суму рівноважних концентрацій $[\text{A}^{2-}]$ та $[\text{АП}^-]$. Тому ми можемо отримати концентрацію моноаніонної форми з рівняння 2.9.

Концентрацію дианіону можна отримати з виразу для константи дисоціації K_d^2 за рівнянням 2.10.

З рівняння 2.7 отримуємо концентрацію $[\text{АП}^-]$ за рівнянням 2.11.

З рівняння 2.4 отримуємо концентрацію $[\text{П}^+]$:

$$[\text{П}^+] = [\text{АП}^-] / (K_{\text{зв}} \times [\text{A}^{2-}]) \quad (2.19)$$

З рівняння 2.15 вже можна отримати $[\text{ПCl}]$:

$$[\text{ПCl}] = C_{\text{ПЕ}} - [\text{П}^+] - [\text{АП}^-] \quad (2.20)$$

Наприкінці розраховуємо $[\text{Cl}^-]$ з рівняння 2.16:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}} - [\text{ПCl}] \quad (2.21)$$

Отримані рівноважні концентрації підставляємо в рівняння 2.14 і розраховуємо константу зв'язування хлорид-йонів ПЕ.

Висновки до розділу 2

1. Наведені методики приготування розчинів, відомості щодо використаних у роботі реагентів та поліакриламідів.

2. Наведено обґрунтування схеми рівноваг в системах барвник – поліакриламід та барвник – поліакриламід – аніон сильної кислоти та способи розрахунку констант дисоціації барвників, $H_{1/2}$ утворення йонного асоціату, методи розрахунку констант зв'язування ІА КПАА – барвник та ІА КПАА – аніон сильної кислоти.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АНІОННИХ БАРВНИКІВ З КАТІОННИМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ ПОЛІАКРИЛАМІДНОГО ТИПУ З РІЗНОЮ ГУСТИНОЮ ЗАРЯДУ

Як показано в огляді літератури, при визначенні поліелектролітів найчастіше використовують аніонні барвники двох класів: сульфоталеїнові та флуоресцеїнові.

Вибір сульфоталеїнових барвників як протийонів для утворення ІА з катіонними флокулянтами був обумовлений сукупністю їх корисних властивостей. Сульфоталеїнові барвники, використані в роботі, широко використовуються в аналізі, їх кислотно-основні рівноваги добре вивчені і описані в літературі. Ці барвники мають високі молярні коефіцієнти світлопоглинання, утворюють міцні ІА з флокулянтами. У порівнянні з більшістю органічних реагентів вони є інертними по відношенню до йонів металів. Важливим було і те, що в оптимальних умовах визначення флокулянтів світлопоглинання контрольного досліду для таких барвників при аналітичній довжині хвилі було часто близьким до нуля. Аніонна форма цих барвників, яка входить до складу ІА, є інтенсивно забарвленою. Додатково було вивчено взаємодію КПАА з БПЧ та Хромазуолом S, щоб доповнити інформацію щодо поведінки аніонних барвників, структура яких та набір функціональних груп є іншими. Також ці дані корисні при дослідженні утворення хелатних комплексів у присутності КПАА.

Нами розроблено нову методологію дослідження рівноваг у системах ОБ-ПЕ-аніон неорганічної кислоти. Першим етапом такого дослідження виступає підбір типу та концентрації буферного розчину. Компоненти буферної системи можуть вступати в конкуруючі рівноваги. Саме тому треба на початку дослідження з'ясувати, яка максимальна концентрація буферного розчину не впливає на світлопоглинання ІА ПЕ-ОБ. Підбір рН з використанням сильної кислоти та основи є незадовільним, оскільки коливання рН сильно впливає на

оптичну густину отриманих розчинів. Використання буферного розчину гарантує постійність рН розчину.

3.1. Дослідження змін у спектрах поглинання, що відбуваються при взаємодії аніонних барвників з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу

3.1.1. Сульфотфалеїнові барвники

3.1.1.1. Феноловий червоний

Феноловий червоний у розчині в залежності від рН середовища існує у вигляді катіонної (H_3R^+), нейтральної форми (H_2R), моно- (HR^-) та дианіону (R^{2-}) (рис. 3.1, табл.).

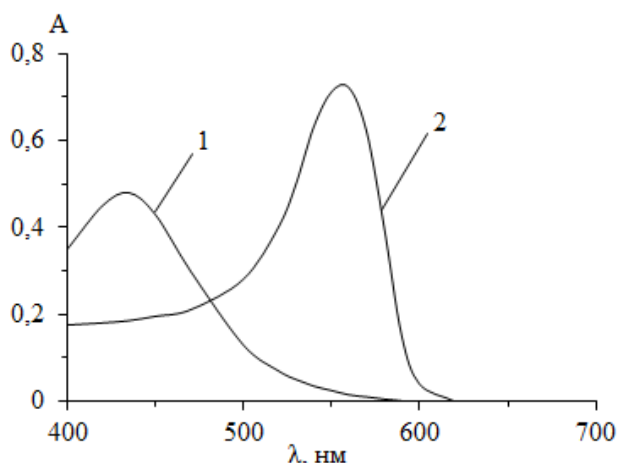


Рис. 3.1. Спектри поглинання аніонних форм фенолового червоного: HR^- (1) та R^{2-} (2). рН 2,0 (1), 7,0 (2). $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

Введення КПАА з густиною заряду 5% не впливає на вид спектру поглинання ФЧ (рис. 3.2, криві 1 та 2). При додаванні КПАА ФО з густиною заряду 20 % і більше до розчину ФЧ в області рН від 4 до 6 зі збільшенням концентрації позитивно заряджених груп полімеру спостерігали пропорційне збільшення інтенсивності смуги поглинання при 560 нм. Ця смуга за своєю формою і положенням максимуму поглинання збігається зі смугою двократно йонізованої форми барвника (рис. 3.2). Одночасно зменшувалася інтенсивність смуги однократно йонізованої форми ФЧ при 430 нм. [116]

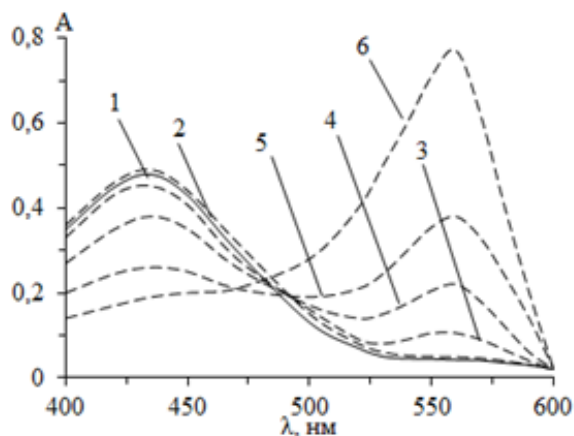


Рис. 3.2. Спектри поглинання ФЧ у відсутності (1) та присутності (2 - 6) поліелектролітів з різною густиною заряду. Густина заряду, %: 5 (2), 30 (3), 55 (4), 70 (5), 95 (6), pH 5,5. $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 32$ мг/л, розчин порівняння – вода, $l = 2$ см

Ми вважаємо, що зміни в спектрах при взаємодії ФЧ з КПАА обумовлені тільки однією причиною – зміщенням кислотно-основної рівноваги в бік однієї з форм барвника внаслідок йонно-асоціативної взаємодії позитивно заряджених груп полімеру і аніонів барвника. Ні максимуми поглинання, ні форма смуг поглинання при цьому не змінюються. Обидва максимуми на різницевих спектрах знаходяться при довжинах хвиль, які збігаються з максимумами відповідних протонованих форм барвника. У спектрах поглинання спостерігається ізобестична точка, що свідчить про зміщення кислотно-основної рівноваги і присутність лише двох забарлених форм барвника у розчинах.

Утворення ІА відбувається зазвичай в тих випадках, коли у взаємодію вступають достатньо великі та гідрофобні катіони і аніони. Використовуваний полімер і барвники в цілому відповідають цьому правилу. Отже, в певних умовах кислотності ми можемо спостерігати утворення йонного асоціату, що й відбувалося у досліджених системах.

При зменшенні густини заряду полімеру зсув кислотно-рівноваги відбувається в меншому ступені, а для полімерів з густиною заряду 5 і 10 % він був взагалі непомітним (рис. 3.2). Тобто сила йонно-асоціативної взаємодії сильно залежить від густини заряду полімеру. Слід зазначити, що при зменшенні густини

заряду зменшується і концентрація заряджених груп полімеру, так звана концентрація полімеру в осново-моль/л. Тим не менше, зменшення зсуву кислотно-основної рівноваги при зменшенні густини заряду викликане не тільки цим, а й іншими факторами.

При виборі оптимальної кислотності для реакції ФЧ з КПАА для кожного з полімерів будували залежність відхилення світлопоглинання від адитивності від рН. Як аналітичну використовували довжину хвилі, при якій різниця робочого та контрольного дослідів була максимальною. Ця довжина хвилі відповідала максимуму діаніонної форми барвника. На залежностях для полімерів з будь-якою густиною заряду можна побачити ділянку рН, при яких ΔA є приблизно постійним і близьким до максимального. Для всіх полімерів (за винятком полімеру з густиною заряду 5%) оптимальне значення рН знаходиться приблизно в області від 5 до 7 (рис. 3.3). Форма цієї залежності не залежить від густини заряду, але рівновага зміщується набагато сильніше в сторону йонного асоціату для полімерів з високими значеннями густини заряду.

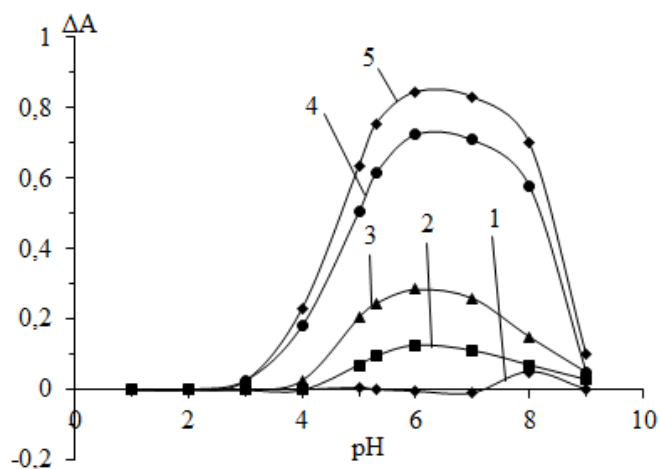


Рис. 3.3. Залежність ΔA від рН середовища в присутності поліелектролітів з різною густиною заряду. Густина заряду КПАА, %: 5 (1), 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). рН 5,5. $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 32$ мг/л, розчин порівняння – ФЧ, $l = 2$ см, $\lambda = 560$ нм

На залежностях оптичної густини ІА КПАА-ФЧ від концентрації полімеру спостерігали ділянки насичення (рис. 3.4). До точки перегину отримані криві добре апроксимуються лінійною залежністю і можуть бути використані як

градувальні графіки для визначення флокулянта. Зміна оптичної густини для ІА ФО4400-ФЧ (густина заряду 30%) є дуже малою.

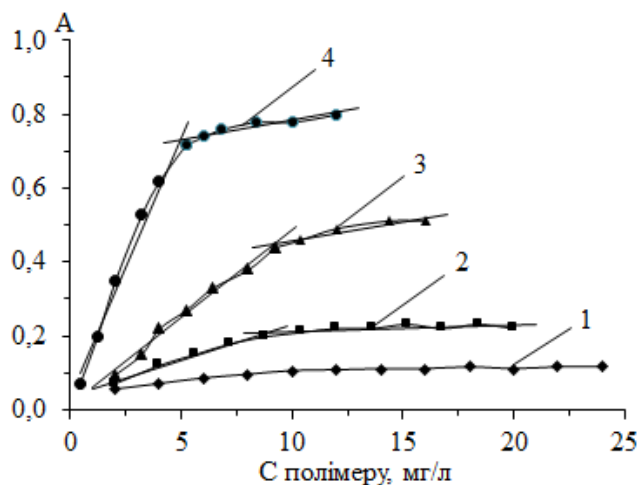


Рис. 3.4. Залежність оптичної густини йонного асоціату КПАА-ФЧ від концентрації полімеру. Густина заряду полімеру: 30% (1), 5% (2), 70% (3), 95% (4). рН 5,3, $\lambda = 560$ нм. $C_{\text{ФЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, розчин порівняння – вода

3.1.1.2. Бромфеноловий синій

У розчині БФС при рН < 3 домінує однократно йонізована форма барвника з λ_{max} 437 нм (БФС⁻), а при рН > 4,6 – двократно йонізована форма з λ_{max} 592 нм (БФС²⁻) [117] (рис. 3.5).

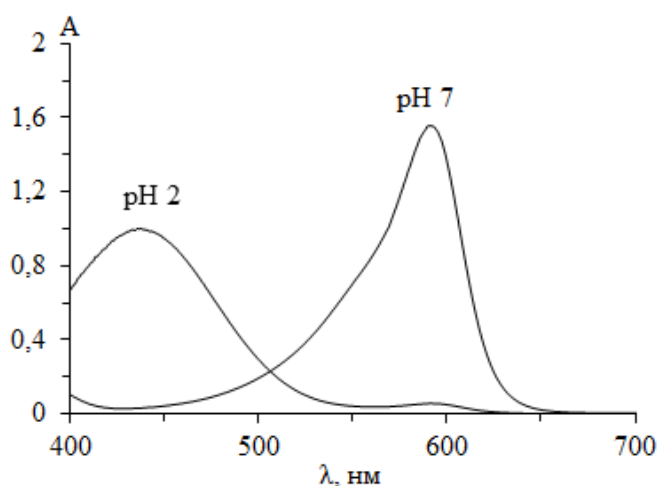


Рис. 3.5. Спектри поглинання однократно- (рН 2) і двократно йонізованої (рН 7) форми БФС. $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см, розчин порівняння – вода

При додаванні КПАА до розчину БФС в інтервалі рН від 2,5 до 4,0 у спектрі БФС зростає інтенсивність смуги двократно йонізованої форми, а однозарядної падає (рис. 3.6). [118]

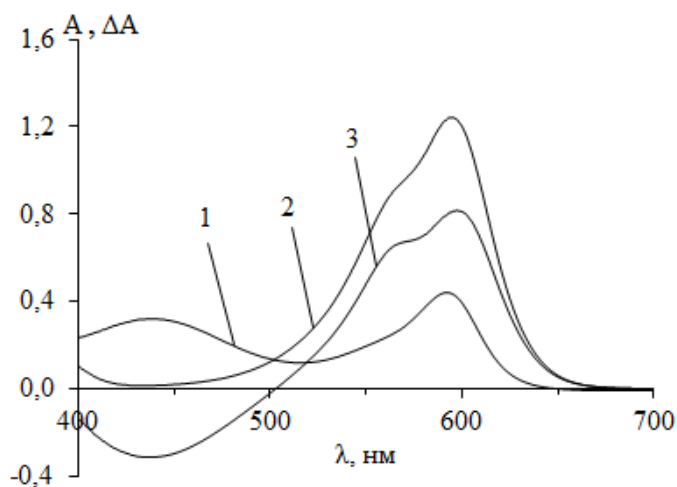


Рис. 3.6. Спектри поглинання БФС (1), ІА FO4990S-БФС (2), різницевий спектр (3). рН = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

У дослідженій системі в певних умовах утворення ІА супроводжується появою ще однієї смуги, гіпсохромно зміщеної по відношенню до смуги БФС²⁻. Вона проявляється в спектрах як смуга з максимумом близько 568 нм або у вигляді плеча.

Другий максимум, на нашу думку, обумовлений процесами агрегування барвника. Агрегування відбувається за рахунок зближення молекул барвника в складі полімеру, яке сприяє дисперсійній π - π взаємодії супряжених ароматичних систем БФС.

Згідно екситонної теорії [119] молекула барвника може розглядатися як точковий диполь. При утворенні агрегатів за рахунок взаємодії диполів збуджений екситонний стан барвника розщеплюється на два рівні. Молекули барвника можуть орієнтуватися по типу «хвіст до голови» (один за одним), утворюючи J-агрегати, або паралельно один одному (площина над площиною), утворюючи при цьому сендвічеподібні структури (H-агрегати).

У спектрах поглинання агрегування призводить до появи, відповідно, батохромно або гіпсохромно зміщеної смуги. Якщо кут між хромофорами знаходиться в проміжному положенні, то в спектрі присутні обидві смуги.

Вихідна інтенсивність смуги барвника перерозподіляється між двома новими смугами. Відповідно до цього можна припустити, що при утворенні йонно-асоціативного зв'язку принаймні частина йонів барвника виявляється розташованими 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 таке (судячи по гіпсохромному зсуву смуги поглинання барвника), що утворюються димери.

Підтвердження запропонованого механізму взаємодії барвника і досліджених поліелектролітів отримане при дослідженні спектрів, наприклад для серії полімерів, що відрізняються густиною заряду (рис. 3.7а) або концентрацією поліелектроліту (рис. 3.7б).

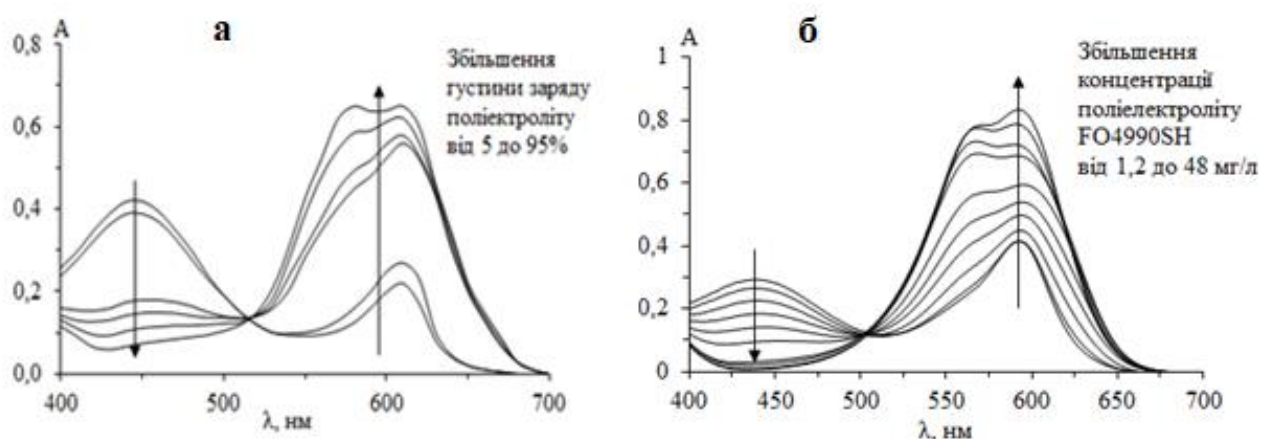


Рис. 3.7. Спектри поглинання йонного асоціату КПАА-БФС при різній густині заряду поліелектроліту (а) та концентрації поліелектроліту (б). рН = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см, розчин порівняння – вода

Для полімерів з густиною заряду 5 і 10% смуга, яку ми відносимо до смуги агрегованого барвника, відсутня в спектрі, а при збільшенні густини заряду до 95% пропорційно збільшується інтенсивність смуги при 570 нм. Таке явище ми пояснюємо наступним. При збільшенні густини заряду або концентрації полімеру зростає частка позитивно заряджених ланок полімеру, які статистично виявляються розташованими поруч один з одним. Відповідно до цього зростає

ймовірність того, що йони барвника виявляться по сусідству, таким чином, сприяючи процесу агрегації.

При вивченні залежності утворення ІА між БФС і КПАА від рН на кривій залежності ΔA знайдено ділянку, в якій спостерігаються відмінності в світлопоглинанні барвника за відсутності та у присутності полімеру (рис. 3.8).

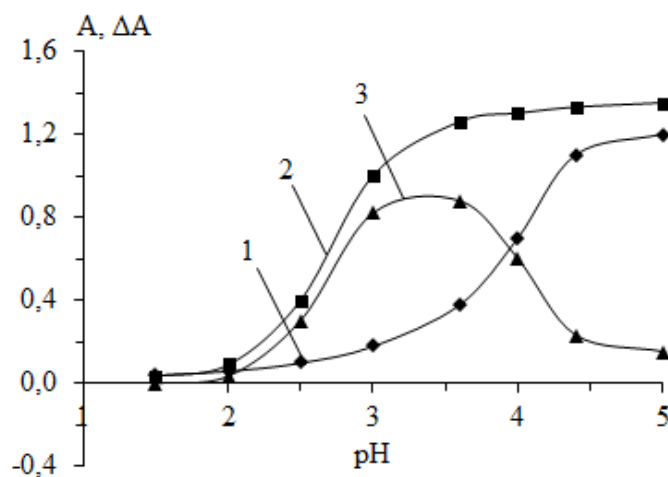


Рис. 3.8. Залежність оптичної густини БФС (1), ІА FO4990SH-БФС (2) та ΔA від рН (3) середовища. $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см, $\lambda = 590$ нм

В області рН < 2 спектр йонного асоціату практично нічим не відрізняється від спектра барвника, що вказує на відсутність взаємодії. Це може бути пов'язаним з тим, що стійкість ІА ПЕ з однозарядною аніонною формою барвника є невеликою. Тому, враховуючи, що в розчині завжди присутні інші катіони та аніони, стійкість ІА полімеру з цими аніонами чи стійкість ІА моноаніону барвника з катіонами лужних металів може бути більшою, ніж ІА ПЕ-ОБ. Цікаво, що у випадку утворення ІА сульфоталеїнових ОБ з катіонами, які утворюються при протонуванні органічних сполук, які містять вторинну або третинну аміногрупу, з моноаніоном барвника є більшою, ніж з дианіоном. Також відмітимо, що у випадку моноаніону йонно-асоціативний зв'язок має утворюватися по сульфогрупі, а такий зв'язок часто має невелику стійкість, що підтверджено і у цій роботі.

ІА КПАА з БФС утворюються в інтервалі рН від 2 до 4,5. Найбільше відхилення від адитивності спостерігається в інтервалі рН приблизно від 3 до 4, подальше збільшення рН призводить до зменшення ΔA . При рН > 4,3 спектри

барвника і асоціату ідентичні. При тих рН, де дианіонна форма ОБ переважає або повністю утворюється, утворення ІА вже не призводить до змін у спектрах, оскільки в цьому випадку спектри вільного барвника та ІА збігаються. Використанню в аналізі також буде сильно заважати сильне поглинання контрольного розчину. Надалі рН 3,6 був обраний як оптимальний. [120]

На кривій залежності оптичної густини від концентрації БФС спостерігаємо чіткий перегин при концентрації барвника $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 3.9), подальше збільшення концентрації БФС призводить лише до незначного збільшення оптичної густини.

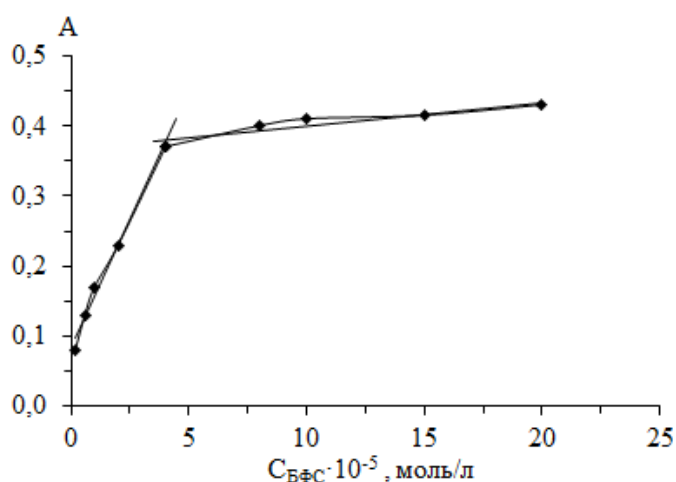


Рис. 3.9. Залежність оптичної густини йонного асоціату FO4990SH-БФС (густина заряду 95%) від $C_{\text{БФС}}$. рН 3,6, $C_{\text{FO4990SH}} = 1$ мг/л ($5 \cdot 10^{-6}$ осн-моль/л), $l = 1$ см, $\lambda = 590$ нм, розчин порівняння – вода

На кривій залежності оптичної густини від концентрації полімеру (рис. 3.10) аналогічно випадку з ФЧ спостерігаємо точку перегину та ділянку насичення. Отримана залежність до точки перегину має лінійний характер і може використовуватися як градувальний графік для визначення полімеру. Оптимальна концентрація барвника має бути вибрана після точки перегину, яка знаходиться при $C(\text{БФС}) = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

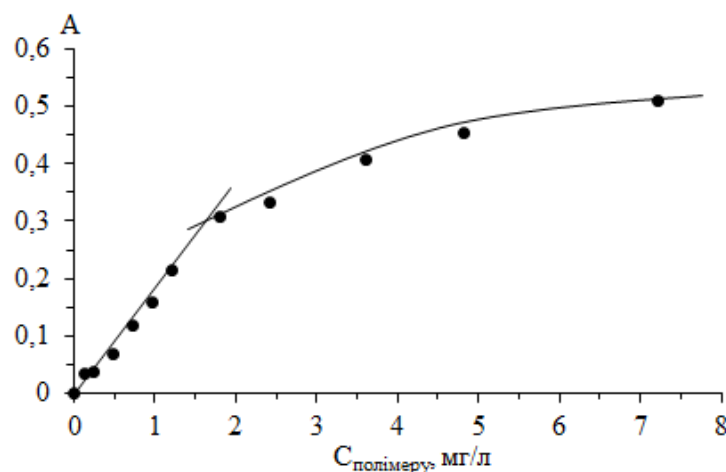


Рис. 3.10. Залежність оптичної густини йонного асоціату FO4990SH-БФС від C_{FO4990SH} . pH 3,6, $C_{\text{БФС}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 590$ нм, розчин порівняння – вода

Перегин на кривій молярних співвідношень знаходиться при мольній долі барвника 0,4, що знаходиться між складом ОБ:Полімер 0,5:1 (мольна частка 0,33) і 1:1 (мольна частка 0,5). Не можна виключати, що барвник може входити до складу ІА як в одно, так і в двозарядній формі.

3.1.1.3. Бромкрезоловий пурпуровий

При введенні КПАА в розчин БКП відбуваються зміни, аналогічні тим, що спостерігалися для БФС (рис. 3.11).

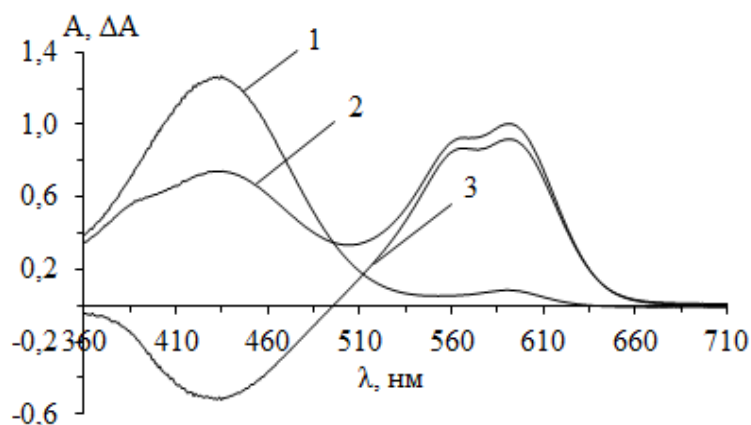


Рис. 3.11. Спектри поглинання БКП (1), ІА FO4990SH-БКП (2), різницевий спектр (3). pH = 4,65, $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

У спектрі поглинання посилюється інтенсивність смуги поглинання двократно йонізованої форми ($\lambda_{\max} = 590$ нм), а також з'являється гіпсохромно зміщена щодо неї смуга при 550 нм. Для смуги поглинання однократно йонізованої форми ($\lambda_{\max} = 432$ нм) також з'являється гіпсохромно зміщена смуга поглинання, яка проявляється у вигляді малопомітного плеча. При агрегуванні для кожної з вихідних смуг барвника, яка відповідає групам, що беруть участь в утворенні делокалізованої хромофорної системи, має відбуватися гіпсо- чи батохромний зсув. Як і у випадку з БФС, в присутності КПАА відбувається зміщення кислотно-основної рівноваги, викликане утворенням ІА і посилене процесами агрегування барвника [121].

Для системи КПАА-БКП є одна істотна відмінність, яка полягає в тому, що в порівнянні з іншими барвниками для БКП є ділянка рН, в якій поглинання контрольного дослідю близьке до нуля (рис. 3.8). Це дозволяє використовувати великий надлишок барвника для повного зміщення рівноваги у бік ІА і збільшувати товщину поглинаючого шару без втрати чутливості і відтворюваності методики визначення КПАА. [122]

На кривій залежності ΔA від рН для ІА КПАА-БКП відмінності в світлопоглинанні барвника за відсутності та у присутності полімеру спостерігаються в області рН від 3,7 до 5,5 (рис. 3.12). Надалі в якості оптимального обраний рН 4,65.

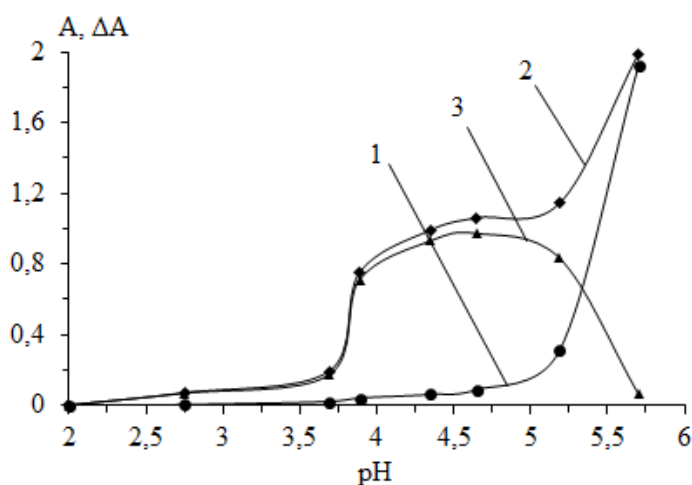


Рис. 3.12. Залежність оптичної густини БКП (1), ІА FO4990SH-БКП (2) та ΔA від рН середовища (3). $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 4,8$ мг/л, $l = 5$ см, $\lambda = 595$ нм

Низьке поглинання контрольного досліду пояснюється великим розходженням $pK_2^{БКП}$ та $pH_{1/2}$. Оптимальні значення pH утворення ІА для БКП і ФЧ знаходяться значно далі від pK , ніж для БФС. У зазначеному інтервалі pH концентрація двозарядної форми БКП незначна. Можна припустити, що чим більше зміщення $pH_{1/2}$, тим міцніше взаємодія. Але якщо оцінювати стійкість ІА по руйнуванню хлорид-йонем, то виявляється, що залежність скоріше зворотна, і разом зі збільшенням різниці між pK і $pH_{1/2}$ стійкість зменшується.

На кривій залежності оптичної густини від концентрації БКП спостерігаємо перегин при концентрації барвника $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 3.13). При подальшому збільшенні концентрації БКП оптична густина залишається майже незмінною. Як оптимальну вибрали концентрацію БКП $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

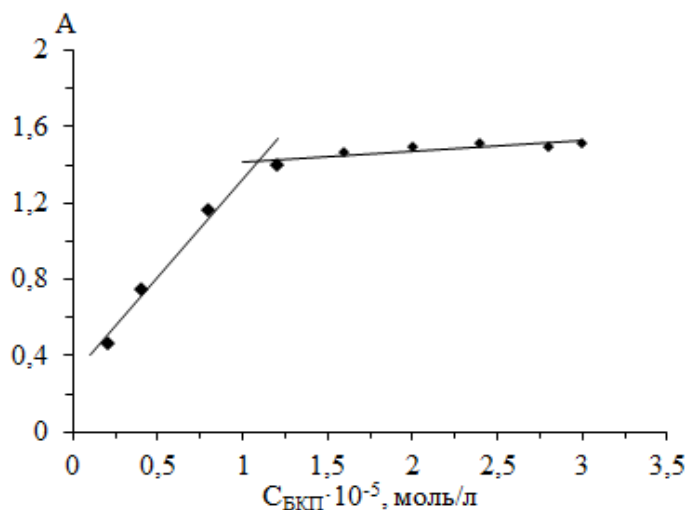


Рис. 3.13. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-БКП (густина заряду 95%) від $C_{БКП}$. pH 4,6, $C_{FO4990SH} = 1$ мг/л ($5 \cdot 10^{-6}$ осн-моль/л), $\lambda = 595$ нм, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

На кривій залежності оптичної густини від концентрації полімеру (рис. 3.14) спостерігаємо лінійну ділянку в області концентрацій полімеру від 1 до 14 мг/л, яку можна використовувати як градувальний графік. [123]

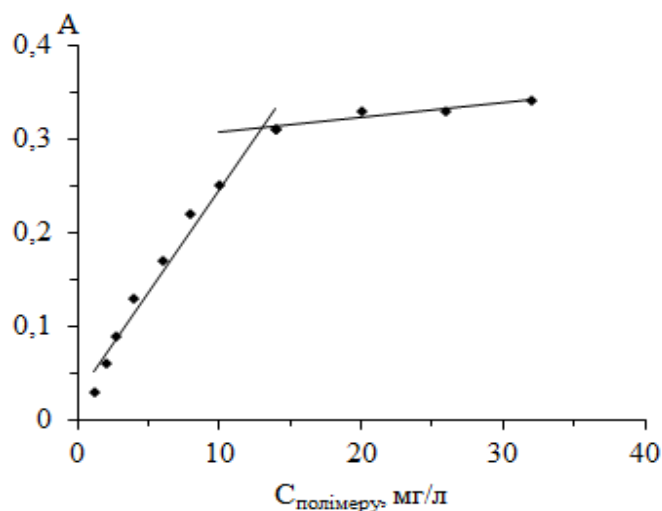


Рис. 3.14. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-БКП від C_{FO4990SH} . рН 4,65, $C_{\text{БКП}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 595$ нм, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

3.1.1.4. Хлорфеноловий червоний

При введенні КПАА до розчину хлорфенолового червоного спостерігаємо зменшення смуги поглинання однократно йонізованої форми барвника ($\lambda_{\text{max}} = 430$ нм) з одночасним збільшенням смуги поглинання двократно йонізованої форми барвника ($\lambda_{\text{max}} = 570$ нм) (рис. 3.15) [124].

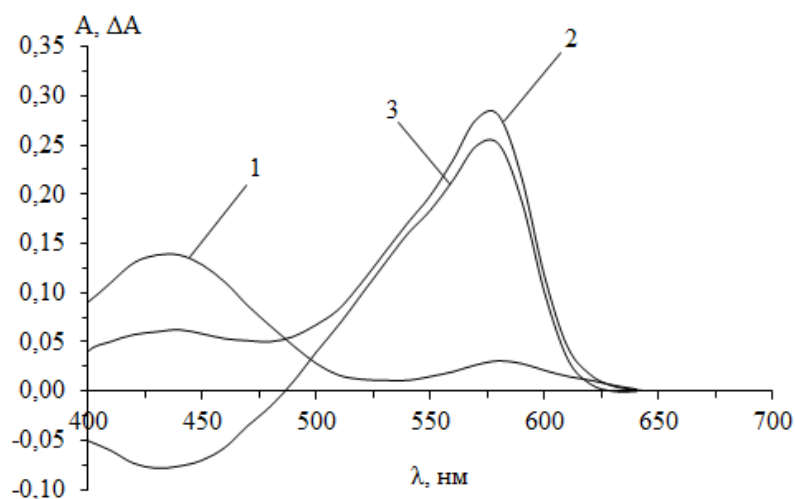


Рис. 3.15. Спектри поглинання ХФЧ (1), ІА FO4990SH-ХФЧ (2), різницевий спектр (3). рН = 5,0, $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

Найбільші зміни в спектрах поглинання хлорфенолового червоного відбуваються в області рН 4,5 – 6 (рис. 3.16). Як оптимальний обрано рН 5,0.

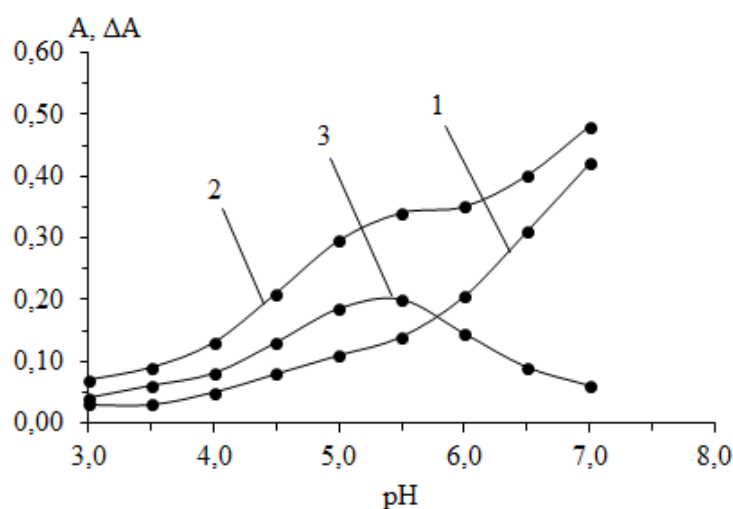


Рис. 3.16. Залежність оптичної густини ХФЧ (1), ІА FO4990SH-ХФЧ (2) і ΔA від рН (3) середовища. $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 4,8$ мг/л, $l = 2$ см, $\lambda = 595$ нм

На кривій залежності оптичної густини від концентрації полімеру (рис. 3.17) як і в попередніх випадках спостерігаємо лінійну ділянку в області концентрацій полімеру від 1 до 12 мг/л, яку можна використовувати як градувальний графік.

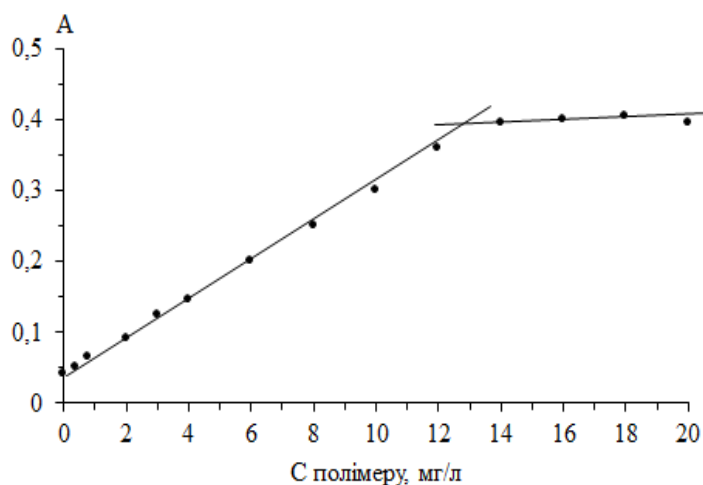


Рис. 3.17. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-ХФЧ від C_{FO4990SH} . рН 5,0, $C_{\text{ХФЧ}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 570$ нм, розчин порівняння – вода

3.1.1.5. Бромтимоловий синій

При введенні КПАА до розчину бромтимолового синього спостерігаємо зменшення смуги поглинання однократно йонізованої форми барвника

($\lambda_{\max} = 430$ нм) з одночасним збільшенням смуги поглинання двократно йонізованої форми барвника ($\lambda_{\max} = 620$ нм) (рис. 3.18).

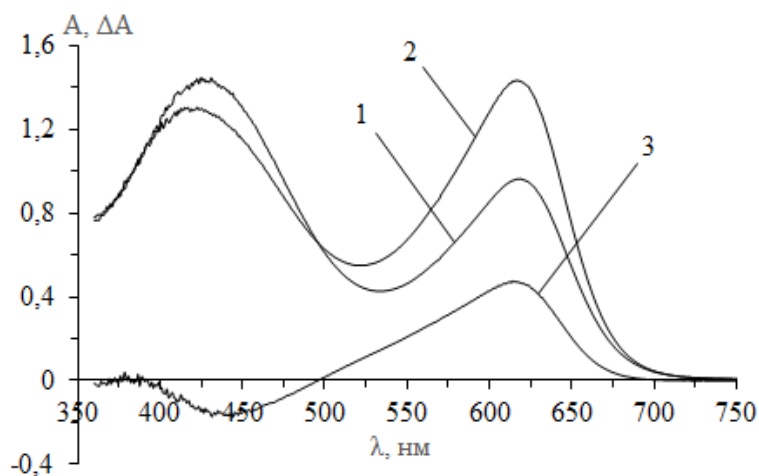


Рис. 3.18. Спектри поглинання BTC (1), ІА FO4990SH-BTC (2), різницевого спектру (3). рН = 6,2, $C_{\text{BTC}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO990SH}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

На кривій залежності ΔA від рН середовища (рис. 3.19) найбільшу різницю між оптичною густиною ІА КПАА-BTC та BTC спостерігаємо в області рН 5,05 – 6,5. Як оптимальний було обрано рН 6,0.

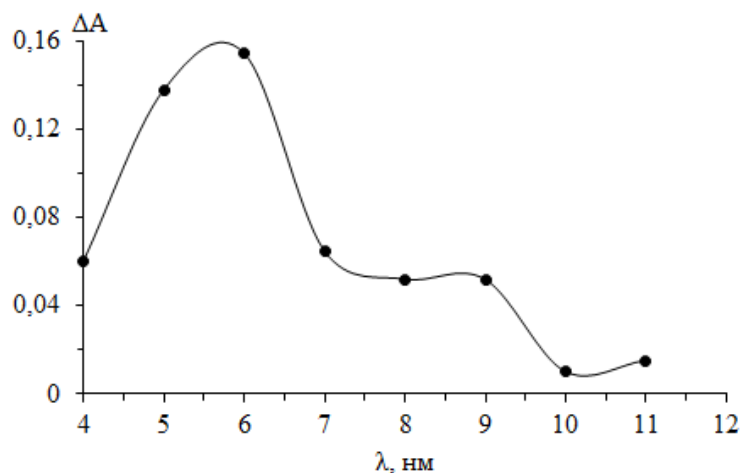


Рис. 3.19. Залежність ΔA ІА FO4990SH-BTC від рН середовища.

$C_{\text{BTC}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 4,8$ мг/л, $l = 5$ см, $\lambda = 595$ нм

На кривій залежності оптичної густини від концентрації полімеру (рис. 3.20) як і в попередніх випадках спостерігаємо лінійну ділянку в області концентрацій полімеру від 1 до 10 мг/л, яку можна використовувати як градувальний графік [125].

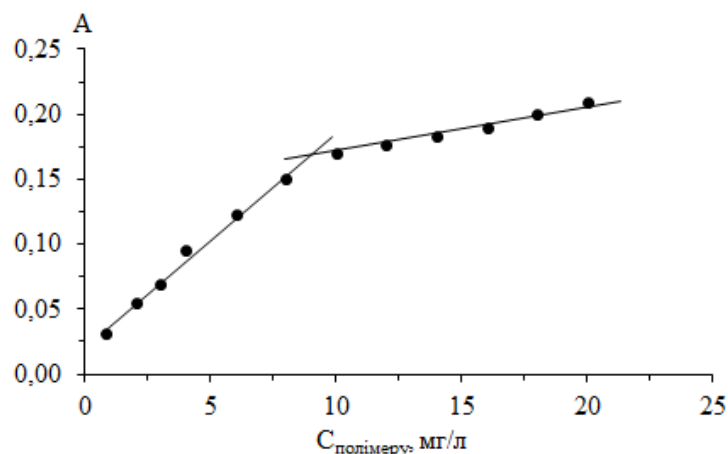


Рис. 3.20. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-БТС від C_{FO4990SH} . рН 6,0, $C_{\text{БТС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 620$ нм, розчин порівняння – вода

3.1.2. Флуоресцеїнові барвники

Флуоресцеїнові барвники мають особливе значення для розробки методик визначення флокулянтів [56]. Методики, які використовують такі барвники як еозин та еритрозин, є єдиними, які прийняті як стандартні методики у Росії та Білорусі для контролю вмісту деяких катйонних флокулянтів, наприклад, хлориду полідіаллілдиметиламонію хлориду [51]. Причиною цього є ряд позитивних характеристик таких методик. Аніонні форми флуоресцеїнових барвників інтенсивно забарвлені і, хоча спектри барвника і ІА в цьому разі сильно перекриваються, аналітичний сигнал (різниця світлопоглинань робочого та контрольного розчинів при аналітичній довжині хвилі) є достатньо великим. Найбільшою перевагою у порівнянні з ІА флокулянтів з іншими аніонними барвниками є набагато більша стійкість ІА флуоресцеїнових барвників по відношенню до сильних електролітів. Додатковою перевагою флуоресцеїнових барвників є їх сильна люмінесценція, що може бути використаним для розробки високочутливих методик визначення флокулянтів за тушінням люмінесценції в умовах, які визначені у цій роботі.

3.1.2.1. Еритрозин

При взаємодії еритрозиу з КПАА в спектрі з'являються дві нові смуги при 510 та 560 нм, які розташовані ліворуч та праворуч від вихідної смуги барвника (рис. 3.21).

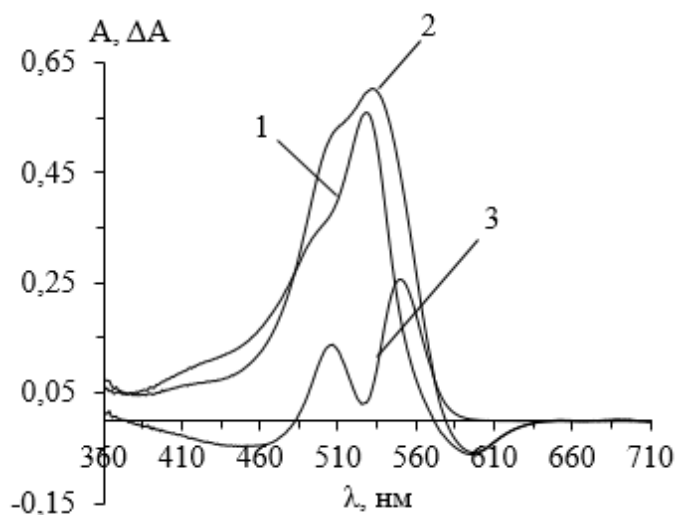


Рис. 3.21. Спектри поглинання ЕР (1), ІА FO4990SH-ЕР (2), різницевого спектра (3).

$\text{pH} = 3,6$, $C_{\text{ЕР}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 5$ см

При інших умовах (при меншій кислотності) на різницевому спектрі домінує тільки нова батохромно зміщена смуга з максимумом при 560 нм. При pH 4,7 максимум відхилення від адитивності при 510 нм практично повністю зникає (рис. 3.22).

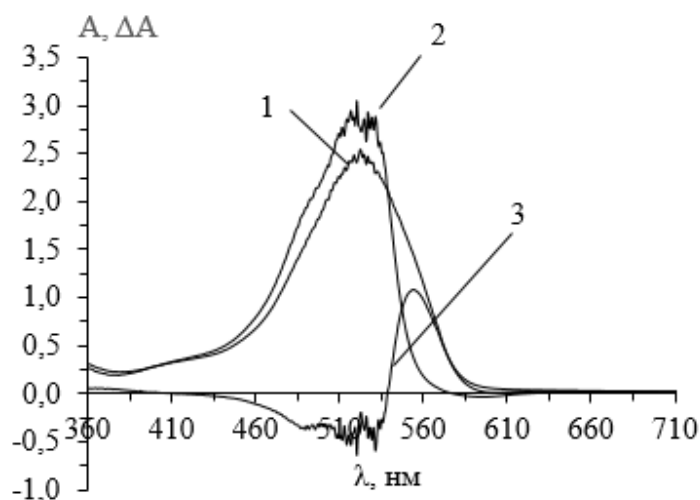


Рис. 3.22. Спектри поглинання ЕР (1), ІА FO4990SH-ЕР (2), різницевого спектра (3).

$\text{pH} = 4,7$, $C_{\text{ЕР}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 5$ см

Оскільки при $pH > 4$ частка моноаніону є дуже малою, можна висунути гіпотезу, що смуга агрегованого барвника при 510 нм належить до гіпсохромно зміщеної смуги однозарядної аніонної форми еритрозину, а смуга при 560 нм відповідає агрегату дианіонної форми барвника.

Світлопоглинання в області смуги, яка відноситься до одно- чи двохзарядної форми барвника, суттєво знижується. Оскільки смуги поглинання обох аніонних форм барвника розташовані в області від 526 до 540 нм [126], нові смуги не відносяться до тієї чи іншої смуги барвника. Ми вважаємо, що поява нових смуг – це прояв π - π дисперсійної взаємодії між ароматичними системами молекул барвника. Як і для сульфоталеїнових барвників агрегації в цьому випадку сприяє локалізація аніонів барвника у певних позиціях полімерного ланцюга. У випадку взаємодії катіонних барвників та великих за розміром аніонів (гетерополіаніони, аніонні галогенідні та псевдогалогенідні комплексні сполуки) агрегація викликається примусовим зближенням хромофорних систем барвника в утворених кристалах малорозчинного ІА. Показово, що при взаємодії еритрозину з катіонами протонованих аміновмісних речовин, коли та ж сама причина – утворення осаду призводить до агрегації йонів барвника, спектри поглинання ІА дуже схожі на ті, що отримані у досліджуваній системі. Тобто причини агрегування є різними, а спектральні прояви є однаковими.

Для еритрозину зміни в спектрах поглинання спостерігаються при $pH > 2$, в області pH , де відбувається перехід молекулярної форми в аніонні [127]. Як і у випадку сульфоталеїнових барвників, утворення ІА відбувається в тому числі і при тих pH , де частка аніонних форм є невеликою. $pH_{1/2}$ знаходиться біля $pH 3$, тобто за рахунок йонно-асоціативної взаємодії формально полегшується дисоціація протонів барвника. Таким чином, утворення ІА впливає на кислотно-основні рівноваги флуоресцеїнових барвників і зміни в спектрах поглинання в тому числі віддзеркалюють йонно-асоціативну взаємодію між катіонами ПЕ та аніонними формами барвника.

При $pH > 3$ сильно зростає поглинання барвника через перехід в сильно забарвлені аніонні форми (рис. 3.23). Тому краще використовувати $pH < 4$. Як

оптимальний був вибраний рН 3,65. При рН < 1,5 утворення ІА вже не в змозі змістити рівновагу у бік одно- чи двошарядної форми, а при рН > 7 ІА руйнуються. Причиною цього може бути більш сильне зв'язування ПЕ з іонами гідроксилу чи перехід барвника у тризарядну форму, яка вже не здатна утворювати ІА.

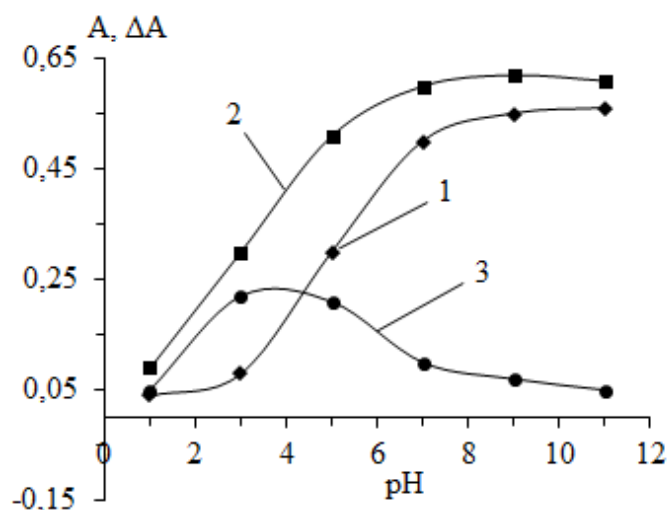


Рис. 3.23. Залежність оптичної густини EP (1), ІА FO4990SH-EP (2) та ΔA від рН (3). $C_{EP} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{FO4990SH} = 4,8$ мг/л, $l = 5$ см, $\lambda = 550$ нм

На кривій насичення за EP точку перегину спостерігаємо при концентрації EP $4 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 3.24).

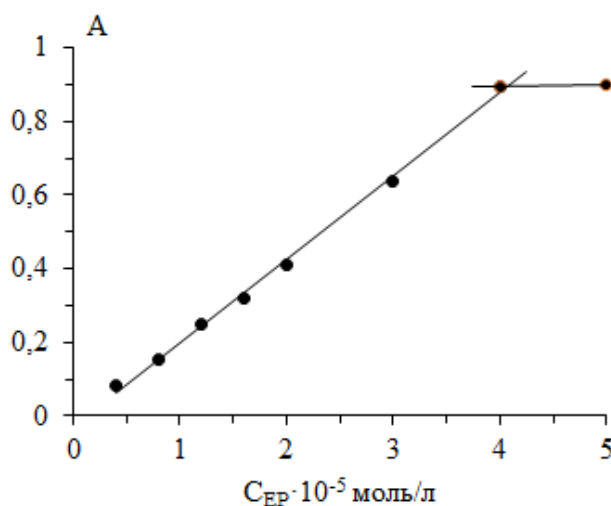


Рис. 3.24. Залежність оптичної густини від концентрації EP. $C_{FO} = 8$ мг/л, рН 3,5, $l = 5$ см, $\lambda = 550$ нм

В іншому експерименті, в якому було застосовано довжину оптичного шляху для розчину аналіту 5 см, ми не отримали на кривій насичення певного перегину (рис. 3.25).

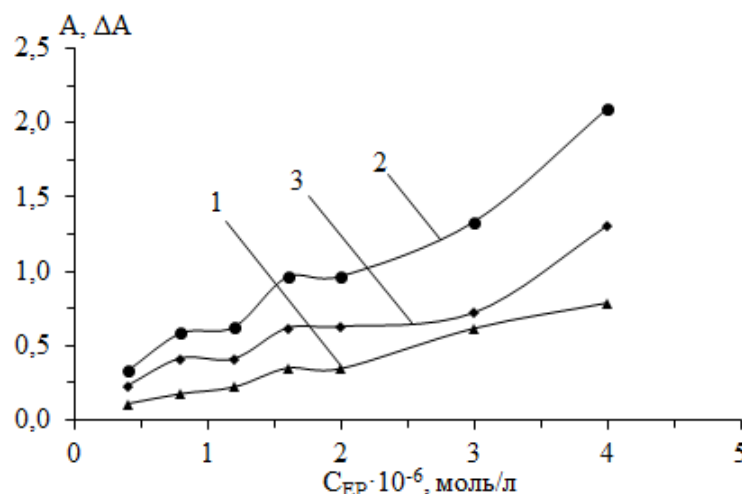


Рис. 3.25. Вплив концентрації ЕР на оптичну густину контрольного розчину (1), ІА з FO4990SH-ЕР (2) і різницеву криву (3). $C_{FO4990SH} = 1.2$ мг/л, рН 3,6, $l = 5$ см, $\lambda = 550$ нм

Аналітичний сигнал постійно зростає. Збільшення концентрації барвника ставало вже недоцільним, оскільки світлопоглинання контрольного розчину досягло 0,79 одиниць, а при таких високих значеннях отримане значення оптичної густини вимірюється вже зі значною погрішністю через високу інтенсивність розсіяного світла і велику довжину спектральної щілини. Тим не менше видно, що чутливість визначення при використанні еритрозину є дуже високою і цей барвник є перспективним для розробки методик визначення флокулянтів марки КПАА ФО.

На кривій залежності оптичної густини від концентрації полімеру (рис. 3.26) в області концентрацій полімеру від 0,8 до 8 мг/л спостерігаємо лінійну ділянку, який можна використовувати як градувальний графік.

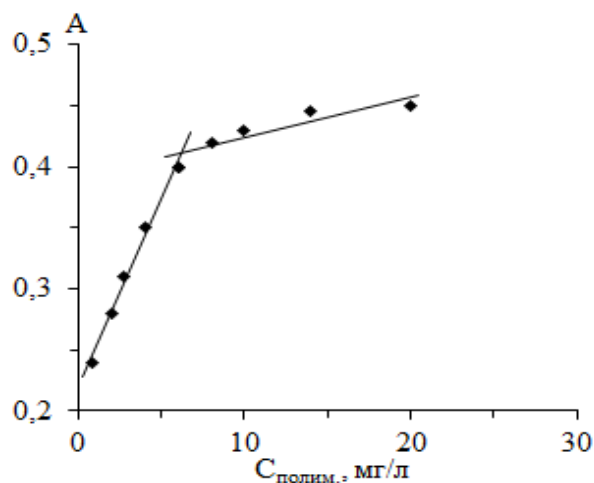


Рис. 3.26. Залежність FO4990SH-EP від C_{FO4990SH} . рН 3,5, $C_{\text{EP}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 550$ нм, розчин порівняння – вода, $l = 1$ см

3.1.2.2. Еозин

Для еозину зміни у спектрах при утворенні ІА є подібними до тих, що спостерігалися для еритрозину. На різницевому спектрі спостерігаються два максимуми, розташовані ліворуч та праворуч від максимуму світлопоглинання вільного еозину (рис. 3.27).

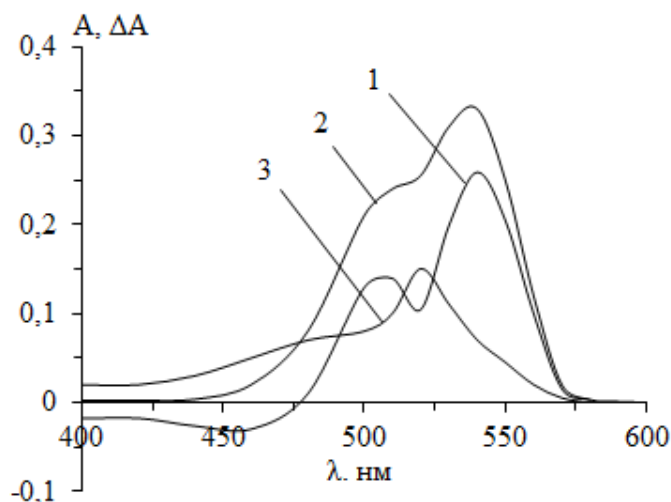


Рис. 3.27. Спектри поглинання ЕО (1), ІА FO4990SH-ЕО (2) та різницевий спектр (3). рН = 3,0, $C_{\text{EO}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4990SH}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

Взаємодія еозину з полімером відбувається в області рН від 2,5 до 4 (рис. 3.28). Як оптимальний обраний рН 3. [128]

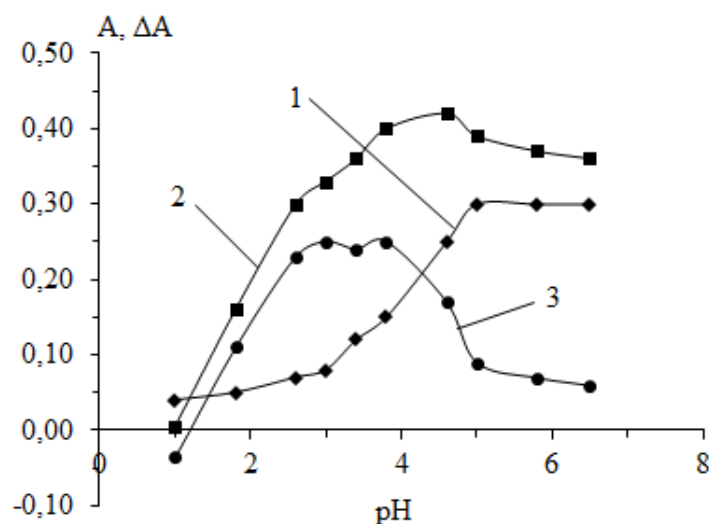


Рис. 3.28. Залежність оптичної густини ЕО (1), ІА FO4990SH-ЕО (2) та ΔA (3) від рН. $C_{EO} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{FO4990SH} = 4,8$ мг/л, $l = 1$ см, $\lambda = 540$ нм

На кривій залежності оптичної густини від концентрації ЕО спостерігаємо чіткий перегин при концентрації барвника $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис. 3.29), при подальшому збільшенні концентрації ЕО оптична густина залишається постійною.

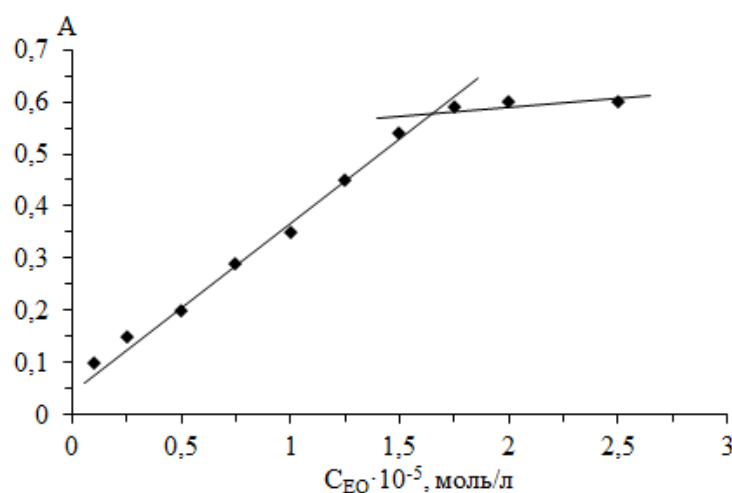


Рис. 3.29. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-ЕО від концентрації ЕО.

$C_{FO4990SH} = 1,2$ мг/л, рН 3, $\lambda = 540$ нм, $l = 1$ см, розчин порівняння – вода

На кривій залежності оптичної густини від концентрації полімеру (рис. 3.30) в області концентрацій полімеру від 0,4 до 6,4 мг/л спостерігаємо лінійну ділянку, яку можна використовувати як градууювальний графік.

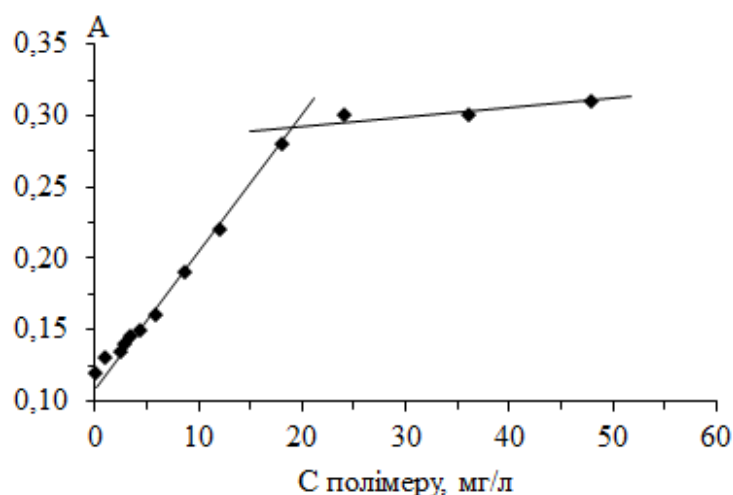
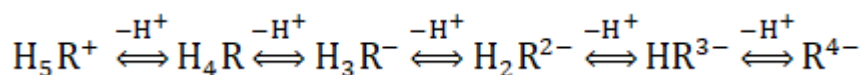


Рис. 3.30. Залежність оптичної густини ІА FO4990SH-EO від C_{FO4990SH} . pH 3,0, $C_{\text{EO}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 540$ нм, $l = 1$ см, розчин порівняння – вода

3.1.3. Хромазуrol S

Окрім сульфоталейових та флуоресцеїнових барвників, які раніше найбільш часто застосовувались при розробці методик визначення катіонних поліелектролітів, певний інтерес представляло дослідження представників інших класів органічних барвників, в яких аніонні форми мали б інший набір функціональних груп, здатних утворювати йонно-асоціативний зв'язок. Одним з таких реагентів є хромазуrol, в якого на першій стадії дисоціює сульфогрупа, а далі відщеплюються протони від двох карбоксильних груп і лише останнім дисоціює фенольний гідроксил.

Кисотно-основні перетворення хромазуrolу в розчині в залежності від pH середовища можуть бути представлені наступною схемою протолітичних перетворень:



У водному розчині Хромазуrol S в залежності від pH може існувати в 6 формах: катіонній, молекулярній і чотирьох аніонних [129, 130].

У сильнокислому середовищі ($C(\text{H}^+) > 1$ М) в розчині переважає молекулярна форма ($\lambda_{\text{max}} = 546$ нм). Катіонна форма існує лише в дуже кислому середовищі (pK $\sim -1,8$). Аніонні форми переважають у розчинах в наступних

інтервалах рН: однократно йонізована форма ($\lambda_{\max} = 455$ нм) від 1 до 2, двократно йонізована форма ($\lambda_{\max} = 490$ нм) від 3 до 4,5, трикратно йонізована ($\lambda_{\max} = 430$ нм) приблизно від 5,5 до 11 і чотирикратно йонізована ($\lambda_{\max} = 600$ нм) при $\text{pH} > 12$ (табл. 2.2)

Спектри поглинання аніонних форм хромазуrolу S представлені на рис. 3.31.

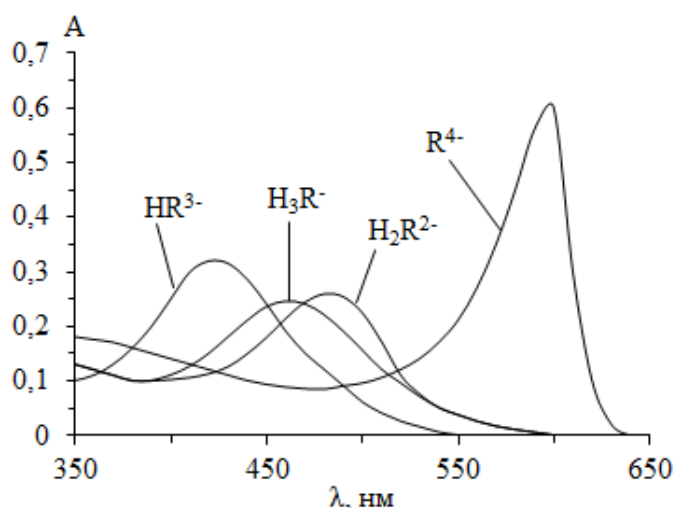


Рис. 3.31. Спектри поглинання форм ХАЗ. рН 1 (H_3R^-), 3 (H_2R^{2-}), 6 (HR^{3-}), 12 (R^{4-}), $C_{\text{ХАЗ}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

У присутності КПАА найбільші зміни в спектрах поглинання ХАЗ спостерігаються в області рН від 2 до 5, причому можна виділити дві області, в яких спектральні зміни носять різний характер. При рН розчину від 2 до 3 спектр однократно йонізованої форми ХАЗ переходить в спектр двократно йонізованої ($\lambda = 490$ нм). Інтенсивність смуги при 455 нм зменшується, а при 490 нм зростає. У той же час ці зміни не контрастні, а максимум смуги двократно йонізованої форми в складі ІА не зовсім точно збігається з максимумом тієї ж форми за відсутності полімеру. Це можна пояснити тим, що утворення ІА супроводжується додатковою взаємодією, а саме агрегуванням йонів барвника. Останнє проявляється в розширенні основної і появі нової смуги поглинання в області 600 нм (рис. 3.32а).

В області рН від 3 до 5 при додаванні полімеру інтенсивність смуги поглинання зменшується для двократно йонізованої форми і збільшується для тріократно йонізованої (рис. 3.32б). Відповідно з цим при збільшенні густини заряду (концентрації

позитивно заряджених ланок) полімеру спостерігається ізобестична точка. Нових смуг поглинання в спектрах не виникає, форма і положення максимумів світлопоглинання не змінюються.

У двох- та трьохзарядних аніонних формах відщеплені протони відповідають дисоціації карбоксильних груп. Як і у випадку сульфоталейнових барвників йоно-асоціативний зв'язок КПАА по сульфогрупі є слабким. Суттєво більш стійким є зв'язування з карбоксильними групами хромазурулу.

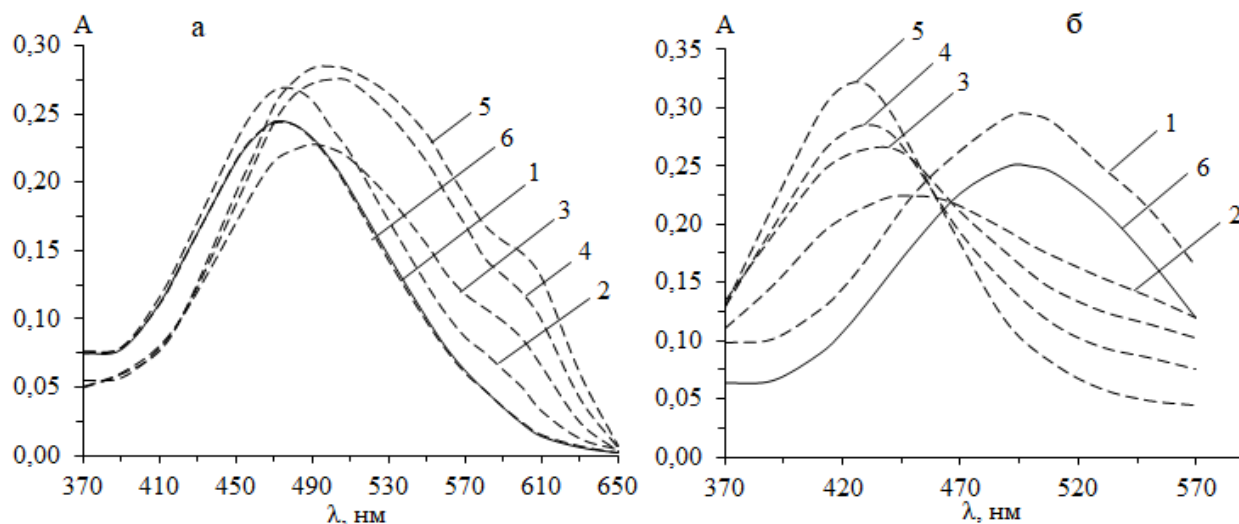


Рис. 3.32. Спектри поглинання ХАЗ за присутності (1 – 5) та відсутності (6) поліелектроліту. Густина заряду поліелектроліту (%): 5 (1), 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5), рН: 2,5 (а), 4,25 (б). $C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 10$ мг/л, розчин порівняння – вода

Збільшення оптичної густини смуги поглинання при 600 нм, яку ми відносимо до смуги агрегованого хромазурулу (рН $\sim 2,5$) і смуги поглинання при 425 нм (рН $\sim 4,25$) є пропорційним збільшенню густини заряду полімеру [131].

Область рН переходу однозарядної форми в двозарядну сильно залежить від густини заряду полімеру (рис. 3.33а). При взаємодії полімеру з густиною заряду 5% максимальні відмінності в спектрах поглинання барвника і ІА спостерігаються в області рН 4, в разі ж полімеру з густиною заряду 95% взаємодія спостерігається вже в області рН 2.

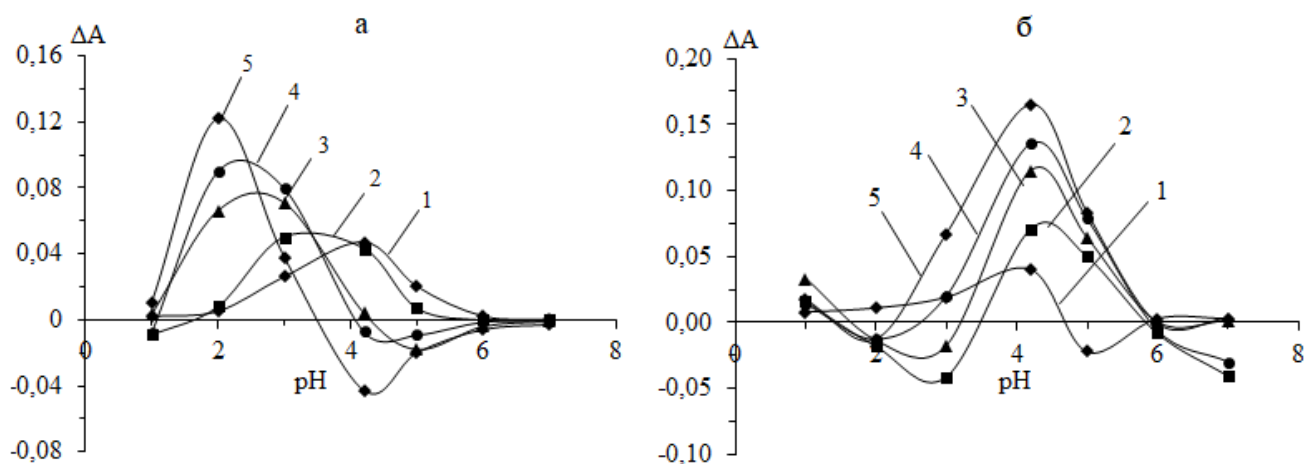


Рис. 3.33. Залежність ΔA від рН для ІА КПАА-ХАЗ. Густина заряду поліелектроліту, %: 5 (1), 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5), $C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 10$ мг/л. $\lambda = 610$ нм (а), 425 нм (б), $l = 2$ см

Область рН переходу двократно іонізованої (H_2R^{2-} , $\lambda_{\text{max}} = 490$ нм) в трикратно іонізовану (HR^{3-} , $\lambda_{\text{max}} = 425$ нм) також залежить від густини заряду флокулянта (рис. 3.33б). Наприклад, при введенні в систему флокулянта FO4140 (5%) ефект спостерігається при рН 5, при введенні флокулянта з густиною заряду 55 і 95% перехід в форму HR^{3-} відбувається, відповідно, при рН 4 і 3 [132].

На кривих залежності оптичної густини від концентрації ХАЗ (рис. 3.34) видно, що при концентрації ХАЗ більше $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л оптична густина залишається майже незмінною. Як оптимальну вибрали концентрацію ХАЗ $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

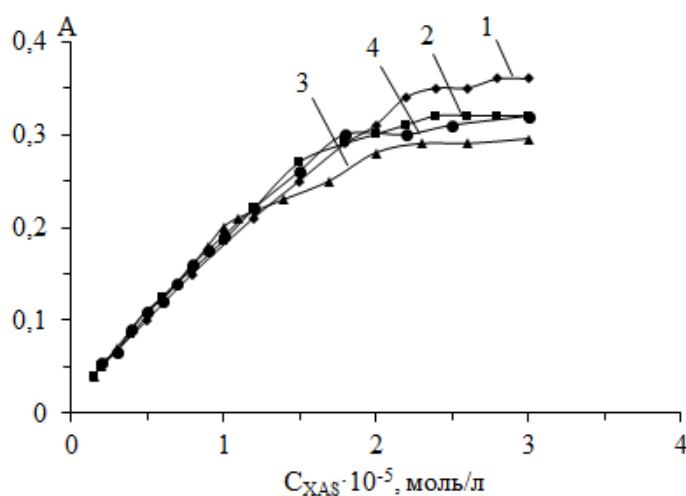


Рис. 3.34. Залежність оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від $C_{\text{ХАЗ}}$. Густина заряду КПАА, %: 30 (1), 55 (2), 70 (3), 95 (4), $C_{\text{КПАА}} = 10$ мг/л, рН 4,25, $\lambda = 425$ нм, $l = 2$ см

На залежностях оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від концентрації полімеру є лінійні ділянки (рис. 3.35), які можна використовувати в якості градувальних графіків. Точка перегину спостерігається при концентрації полімеру 20 мг/л незалежно від його густини заряду. Кут нахилу градувального графіка теж не залежить від густини заряду. Якщо відняти світлопоглинання контрольного розчину, то усі криві будуть майже збігатися, що створює передумови для використання одного градувального графіка для визначення КПАА незалежно від густини заряду.

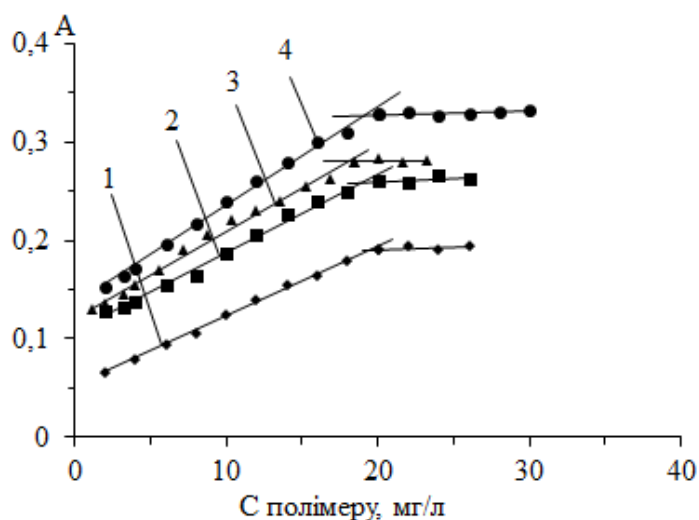


Рис. 3.35. Залежність оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від концентрації полімеру.

Густина заряду КПАА, %: 30 (1), 55 (2), 70 (3), 95 (4), рН 4,25, $\lambda = 425$ нм.

$$C_{\text{ХАЗ}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } l = 2 \text{ см}$$

3.1.4. Бромпірогаллоловий червоний

При переході від сильноокислого до сильнолужного середовища забарвлення розчину бромпірогаллолового червоного змінюється послідовно з жовтого в помаранчеве, червоне, фіолетове та синє. Залежно від кислотності середовища в розчинах цей реагент може перебувати в 6 основних формах [112, 133]. При рН від 0,5 до 2 БПЧ в розчині знаходиться в молекулярній формі H_4R ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм), аніонні форми переважають у наступних інтервалах рН: однозарядна ($\lambda_{\text{max}} = 430$ нм, 530 нм) від 2 до 3, двохзарядна ($\lambda_{\text{max}} = 560$ нм) від 6 до 7,

трьохзарядна ($\lambda_{\max} = 560$ нм) від 10 до 11 и чотирьохзарядна ($\lambda_{\max} = 600$ нм) в середовищі 0,1 М та більше NaOH (рис. 3.36).

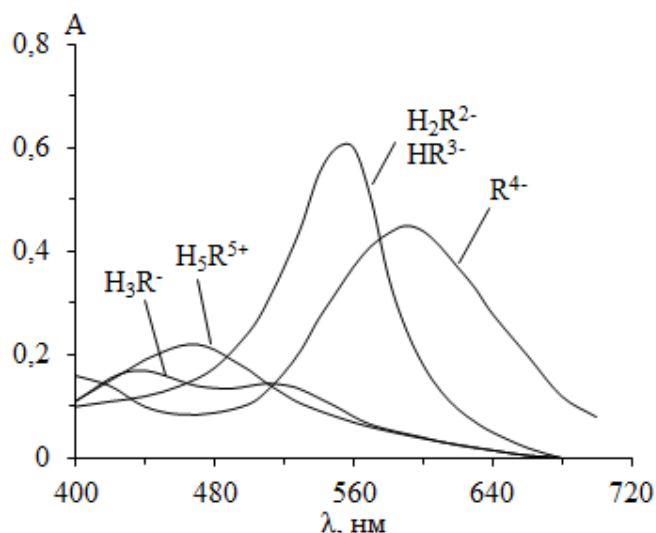


Рис. 3.36. Спектри поглинання різних форм БПЧ. рН 1 (H_4R), 3 (H_3R^-), 7 (H_2R^{2-}), 11 (HR^{3-}), 1М NaOH (R^{4-}) $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

Найбільші зміни в спектрах поглинання в присутності КПАА спостерігаються в області рН 4 для рівноваги $H_2R^- \leftrightarrow HR^{2-} + H^+$ (рис. 3.37) [134].

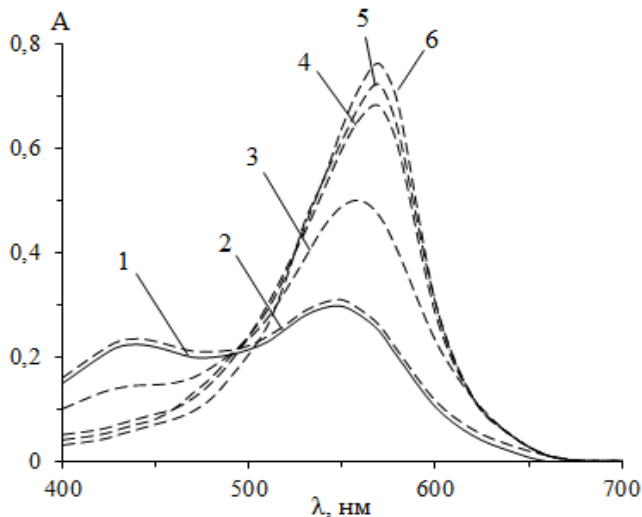


Рис. 3.37. Спектри поглинання БПЧ у відсутності (1) та присутності (2 - 6) КПАА з різною густиною заряду. Густина заряду, %: 5 (2), 30 (3), 55 (4), 70 (5), 95 (6), рН 4,3. $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 20$ мг/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

Однократно йонізована форма барвника має два максимуми світлопоглинання: при 430 і 530 нм, а двократно йонізована один при 560 нм. В області рН 4 при збільшенні густини заряду (концентрації позитивно заряджених

ланок) полімеру зменшується інтенсивність смуги поглинання однократно йонізованої форми. Смуга поглинання двократно йонізованої форми зміщується батохромно на 10 нм та збільшується її інтенсивність. Зміни в спектрах поглинання БПЧ зобов'язані тільки йонно-асоціативній взаємодії двозарядної аніонної форми БПЧ з КПАА. Знову взаємодія по сульфогрупі є слабкою і додавання ПЕ веде до зміщення рівноваги у бік більш стійкого ІА з тією протонованою формою БПЧ, де є депротонований фенольний гідроксил. Це вказує на аналогію у поведінці цього барвника і сульфофталеїнових барвників.

Область рН переходу залежить від густини заряду флокулянта (рис. 3.38).

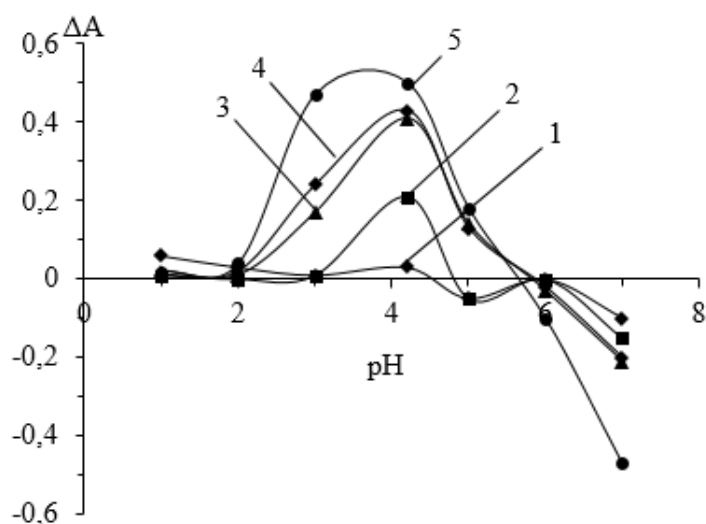


Рис. 3.38. Залежність ΔA від рН для ІА КПАА-БПЧ. Густина заряду поліелектроліту, %: 5 (1), 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5), $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 10$ мг/л, $\lambda = 570$ нм, $l = 2$ см

Наприклад, при введенні в систему флокулянта FO4140 (5%) ефект спостерігається при рН 5, при введенні флокулянта з густиною заряду 55 і 95% перехід в форму H_2R^{2-} відбувається при рН від 2 до 6 (максимально при рН 4,3 для 55% і 3,5 для 95%).

На кривих залежностей оптичної густини ІА КПАА-БПЧ від концентрації полімеру є лінійні ділянки (рис. 3.39), які можна використовувати в якості градувальних графіків. Точка перегину спостерігається при концентрації полімеру 14 мг/л і не залежить від густини заряду ПЕ.

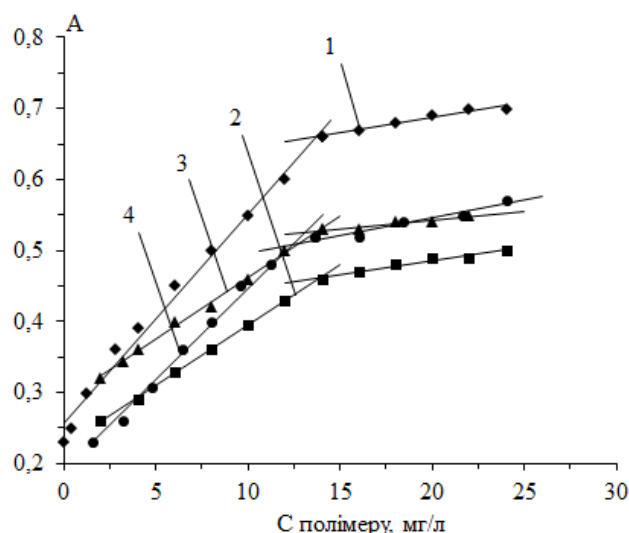


Рис. 3.39. Залежність оптичної густини ІА КПАА-БПЧ від концентрації полімеру.
 $\text{pH } 4,25$, $\lambda = 570 \text{ нм}$. $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, $l = 2 \text{ см}$, розчин порівняння – вода

3.2. Встановлення складу та стійкості ІА КПАА з ОБ

Частіше всього склад ІА визначають методом молярних співвідношень, тобто за кривою насичення одним із компонентів. Але такий метод надійно можна застосовувати для визначення складу стійких ІА. У нашому випадку точка перегину на кривих серій молярних співвідношень знаходиться при співвідношеннях ОБ:КПАА від 1:2 до 1:6 (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Співвідношення компонентів в ІА КПАА-ОБ в точці перегину на кривих серій
 молярних співвідношень

Барвник	ФЧ	ХФЧ	БФС	БТС	БКП	БПК	ХАЗ	ЕР	ЕО
Співвідношення ОБ:КПАА	1:4	1:5	1:2	1:3	1:3	1:3	1:6	1:3	1:2

Це каже про те, що ІА, які утворюються між КПАА та барвниками різних класів мають середню стійкість, і цей метод не дозволяє точно визначати склад ІА.

Наприклад, на кривій залежності оптичної густини від концентрації БКП спостерігаємо перегин при концентрації барвника $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ (рис. 3.13). Для

концентрації КПАА 1 мг/л (або $5 \cdot 10^{-6}$ осн-моль/л) теоретично перегин на кривій молярних співвідношень повинен спостерігатися при концентрації барвника $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, враховуючи, що барвник реагує в двозарядній формі. Фактично перегин спостерігається при співвідношенні БКП:КПАА 2:1. Це свідчить про те, що йонний асоціат КПАА-БКП має середню стійкість і по кривій насичення не можна робити висновки щодо складу ІА. Склад ІА ОБ з КПАА був більш надійно визначений з використанням методу ізомолярних серій.

Для ІА КПАА:БКП крива ізомолярної серії є симетричною і максимум відповідає співвідношенню КПАА: БКП 1:1 (рис. 3.40)

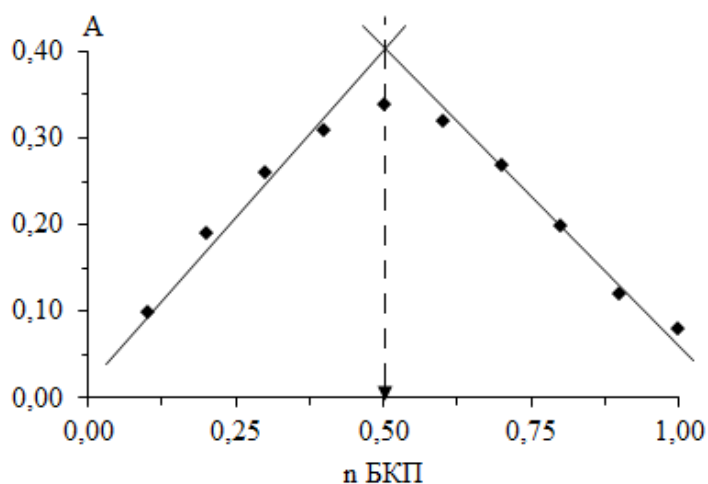
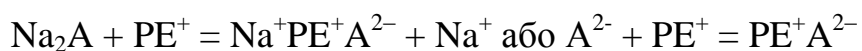


Рис. 3.40. Крива ізомолярних серій ІА FO4990SH-БКП. $C_{\text{ОБ+КПАА}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 4,65, $l = 1$ см

Таким чином, барвник взаємодіє з полімером тільки по одній групі, друга залишається нейтралізованою простим аніоном. Причиною ймовірно є те, що взаємодія з другої групою є стерично ускладненою. Більш вірогідним є друге пояснення. Барвник вступає у взаємодію лише по одній групі, скоріше за все фенольній. Оскільки барвник входить до складу ІА у двозарядній формі, то можна припустити, що друга група, тобто сульфогрупа, залишається зв'язаною більш стійко з катіоном лужного металу. Ми вже з'ясували у попередніх роз'ясненнях, що зв'язок полімеру по сульфогрупі сульфофталеїнових барвників є недостатньо стійким. Полімер набагато сильніше зв'язується з фенольною групою барвника. Реакцію утворення ІА можна представити у наступному вигляді:



Для еритрозину крива ізомолярної серії також є симетричною і максимум відповідає співвідношенню КПАА : ЕР 1 : 1 (рис. 3.41). З цього важко зробити однозначний висновок, одно- чи двохзарядна аніонна форма барвника утворює ІА. Положення максимумів аніонних форм еритрозину, а також рК дисоціації протонованих форм барвника відомі неточно, що не дозволяє провести віднесення.

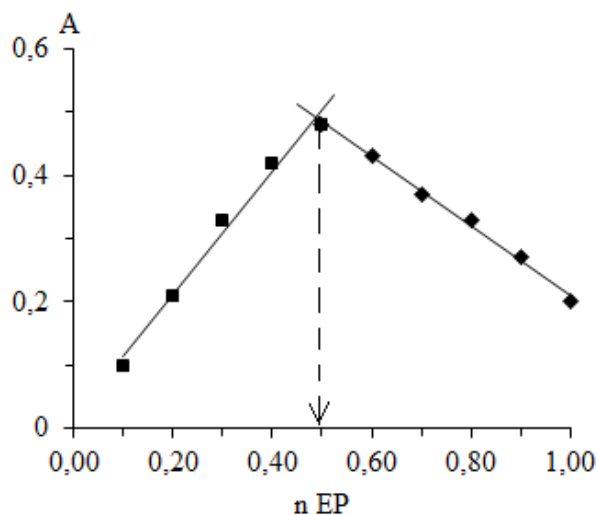


Рис. 3.41. Крива ізомолярних серій FO4990SH-EP (б). $C_{\text{ОБ}+\text{КПАА}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л,
рН 3,5, $l = 1$ см

Ці дані говорять також про обмеженість використання методу фотометричного титрування для визначення концентрації ПЕ. Обов'язковою умовою в цьому випадку є достатньо висока стійкість ІА, яка є передумовою незмінності співвідношення титранту і аналіту у кінцевій точці титрування. Все ж для деяких барвників (зокрема для БФС) вдалося знайти умови (достатньо велика концентрація ПЕ), в яких співвідношення реагуючих компонентів залишається постійним і можна використовувати метод фотометричного титрування для визначення вмісту ПЕ. (рис. 3.42). Титрування можливе для інтервалу концентрацій ПЕ від 2 до 8 мг/л.

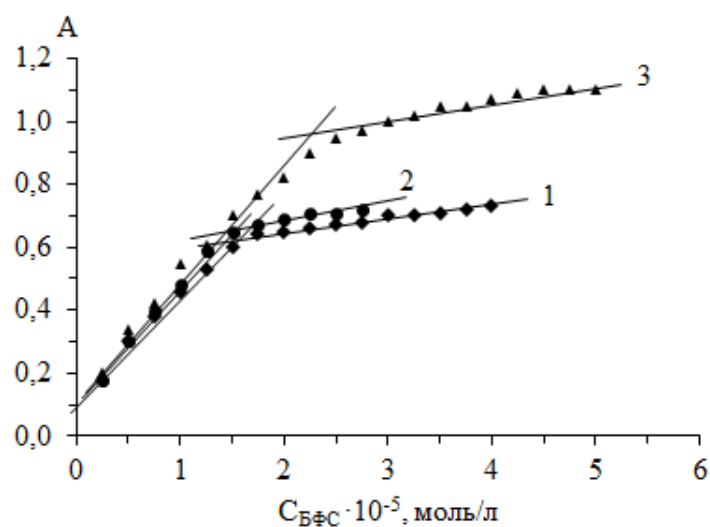


Рис. 3.42. Залежність оптичної густини ІА FO4990-БФС від концентрації барвника
 $V_{FO4990} = 0,2$ мл (1), $0,4$ мл (2) $0,8$ мл (3), pH 3,6, $\lambda = 590$ нм, $l = 5$ см

У випадку БКП, наприклад, співвідношення в ІА КПАА-БКП залежить від концентрації поліелектроліту (рис. 4.43).

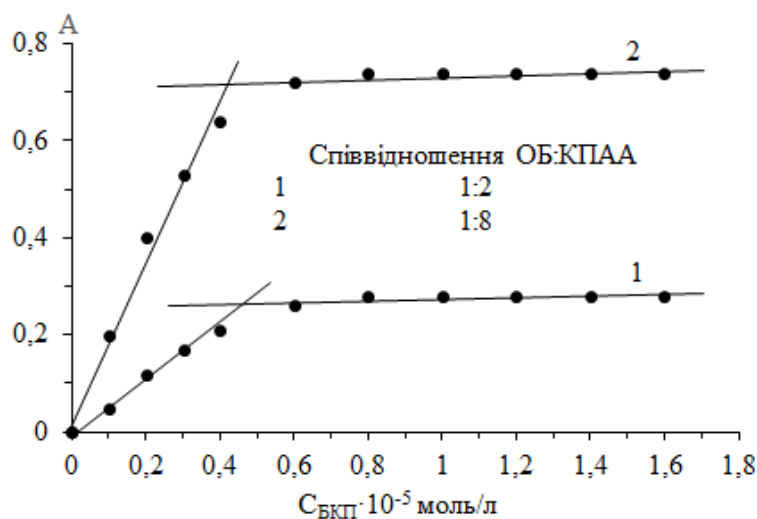


Рис. 3.43. Залежність оптичної густини ІА FO4990-БКП від концентрації барвника
 $V_{FO4990} = 0,5$ мл, (1), 2 мл (2), pH 4,65, $l = 5$ см

Наприклад, для концентрації КПАА 2 мг/л ($2,5 \cdot 10^{-7}$ осн-моль/л) співвідношення ОБ:КПАА складає 1:2, а при концентрації КПАА 8 мг/л ($1 \cdot 10^{-6}$ осн-моль/л) співвідношення ОБ:КПАА складає 1:8.

У цій роботі вперше було запропоновано схему рівноваг при утворенні ІА катіонних полімерів з аніонними органічними барвниками сульфоталеїнового ряду. Опис схеми рівноваг, зроблених припущень та відповідних формул, які

використовувалися при розрахунках, наведений в розділах 2.5.3 та 2.5.4. Приклад розрахунків наведений у Додатку Б.

Показано, що константа зв'язування КПАА з густиною заряду 95% для бромфенолового синього складає $(1,13 \pm 0,19) \times 10^6$, а для бромкрезолового пурпурового $(1,68 \pm 0,38) \times 10^6$. Ці значення кажуть про високу стійкість ІА сульфоталейнових барвників з катіонними поліакриламидами і можливість досягнення високої чутливості при визначенні ПЕ.

Також було вперше розраховано константи зв'язування полімеру з аніонами сильних кислот. Для бромкрезолового пурпурового константа зв'язування з хлорид-йонами склала $2,32 \times 10^3$, в той час як для ІА з сульфат-йонами вона була набагато більше – $1,72 \times 10^5$. По-перше, значення констант зв'язування з аніонами сильних кислот кажуть про те, що при достатньо великих концентраціях аніонів сильних кислот вони здатні вступати у конкуруючу взаємодію з реакцією утворення ІА полімерів з барвниками і руйнувати їх. По-друге, константи зв'язування хлорид та сульфат-йонів відрізняються майже у 100 разів. Цей факт є незвичним, оскільки сила йонного зв'язку не повинна була б так сильно відрізнятися. Тим не менше цей знайдений експериментальний факт є основою для вибіркового визначення сульфат-йонів у присутності хлорид-йонів.

3.3. Протолітичні характеристики органічних барвників в присутності поліелектролітів з різною густиною заряду

Введення КПАА в розчин ОБ призводить до посилення депротонізації ($pH_{1/2}$ ІА КПАА-ОБ зміщується відносно pK барвника в більш кислу ділянку) або навпаки до її уповільнення ($pH_{1/2}$ ІА КПАА-ОБ зміщується відносно pK барвника в більш лужну ділянку). Нами розраховані значення констант депротонізації для досліджуваних органічних барвників у присутності КПАА.

На рис. 3.44 представлені pH -криві для систем ОБ та ІА КПАА-ОБ. Результати розрахунку $pH_{1/2}$ для ІА деяких ОБ з КПАА з різною густиною заряду представлені в таблиці 3.2.

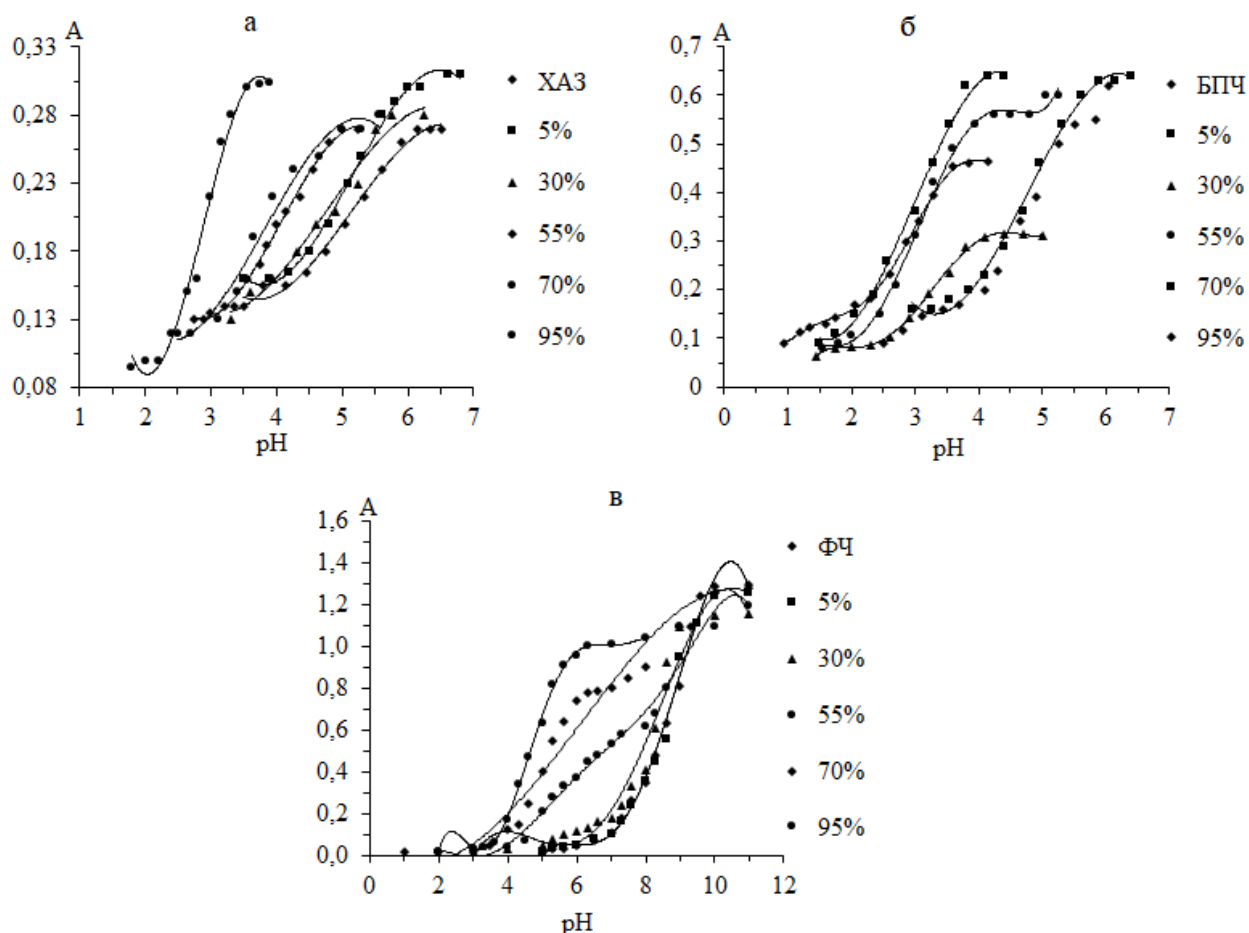


Рис. 3.44. рН криві для ОБ та ІА КПАА-ОБ. ОБ: ХАС (а), БПЧ(б), ФЧ (в). $C_{\text{ОБ}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ (ХАЗ), $1 \cdot 10^{-5}$ (БПЧ, ФЧ) моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 20 \text{ мг/л}$, $l = 2 \text{ см}$, розчин порівняння – вода

Таблиця 3.2

Значення $\text{pH}_{1/2}$ для деяких ОБ та ІА КПАА-ОБ

Флокулянт	$\text{pH}_{1/2}$ (рК)		
	ХАС	БПЧ	ФЧ
-	5,00	4,80	8,27
FO4140	5,16	4,80	8,2
FO4400	4,61	3,20	7,23
FO4650	4,08	3,00	6,17
FO4700	3,57	2,90	5,30
FO4990SH	2,90	2,70	4,76

Введення поліелектроліту FO4140 призводить до незначного зміщення $\text{pH}_{1/2}$ відносно pK_3 ХАЗ в лужну ділянку, у всіх інших випадках відбувається прискорення депротонізації, причому зі збільшенням густини заряду $\text{pH}_{1/2}$

зміщується в більш кислу ділянку відносно рК барвника. Залежність $\Delta pH_{1/2}$ ($\Delta pH_{1/2} = pH_{1/2} - pK_2$) від густини заряду полімеру представлена на рис. 3.45.

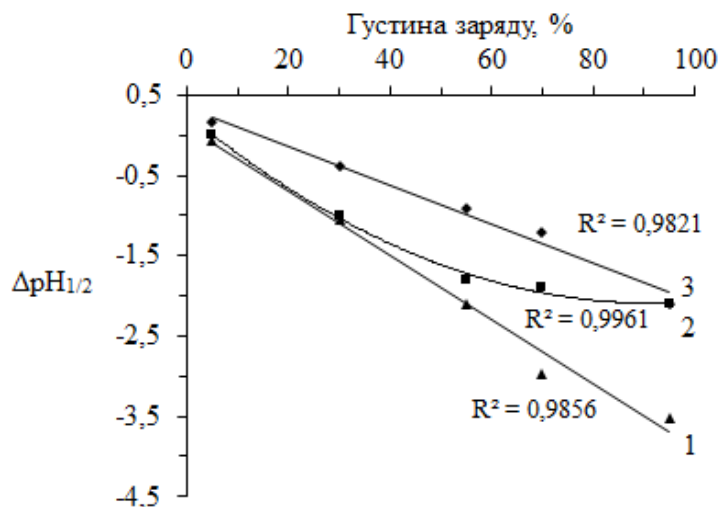


Рис. 3.45. Залежність $\Delta pH_{1/2}$ від густини заряду КПАА. $C_{OB} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{КПАА} = 20$ мг/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

Також ми помітили, що між рК барвника та зсувом $pH_{1/2}$ існує чітка кореляція. 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. 3.46).

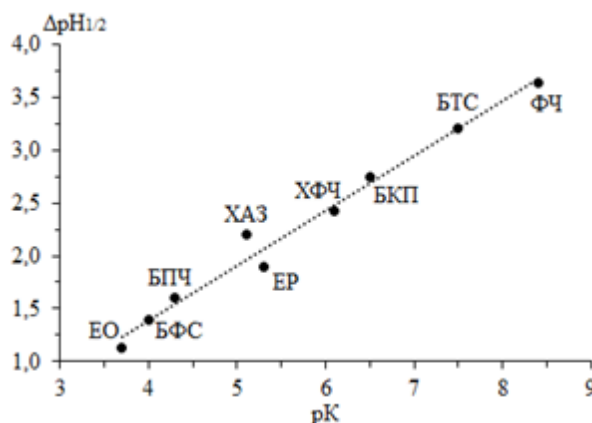


Рис. 3.46. Залежність $\Delta pH_{1/2}$ від pK_2 барвника. $C_{OB} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{FO} = 12$ мг/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода

Як видно з рисунку 3.45, чим більше рК барвника, тим більше значення $\Delta pH_{1/2}$.

Спектральні та протолітичні характеристики досліджених барвників наведені у таблиці 3.3. Умовний молярний коефіцієнт полімеру, розрахований як

відношення тангенсу кута нахилу грабуювального графіка з урахуванням довжини поглинаючого шару та концентрації полімеру в осново-молях, є найбільшим для барвників флуоресцеїнового ряду та БКП і БФС.

Таблиця 3.3

Спектральні та протолітичні характеристики ОБ та ІА КПАА-ОБ

Барвник	$\lambda_{\max}^{\text{ОБ}},$ нм	$\lambda_{\max}^{\text{ІА}},$ $\lambda_{\max}^{\text{агр}}$ нм	pH _{опт}	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	pH _{1/2} (Δ pH _{1/2})	C _{ОБ} · 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

3.4. Дослідження флокулюючої здатності катіонних флокулянтів

Флокулююча дія катіонних флокулянтів нелінійно залежить від кількості заряджених ланок, що автори [38-39] пояснюють мостіковим механізмом флокуляції. Полімери з меншим вмістом ланок в розчині мають більш витягнуту конформацію, що дозволяє їм утворювати більшу кількість «мостічних» зв'язків.

Вплив густини заряду на флокулюючий ефект оцінений за показником каламутності системи ХАЗ-флокулянт (рис. 3.45). Максимальна каламутність системи залежить від осново-моль заряджених ланок флокулянта і не залежить від рН середовища. Такий характер залежності, найімовірніше, обумовлений великим розміром частинок.

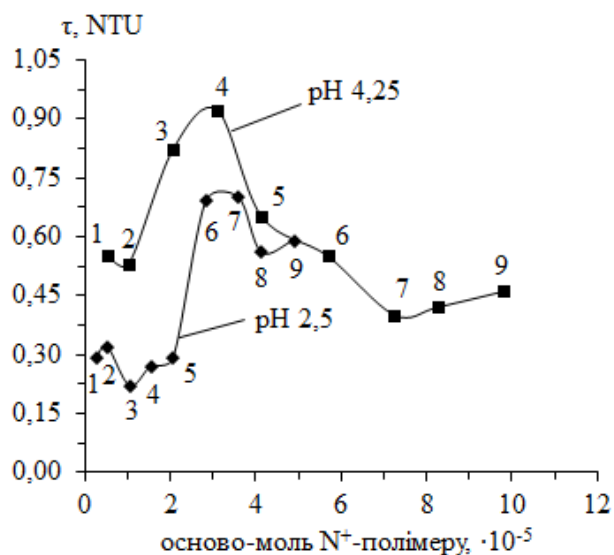


Рис. 3.47. Залежність показника каламутності системи КПАА-ХАЗ від числа осново-моль N^+ поліелектролітів. $C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 10$ (1) та 20 (2) мг/л. Точки на кривих відповідають густині заряду, %: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5); 55 (6); 70 (7); 80 (8); 95 (9)

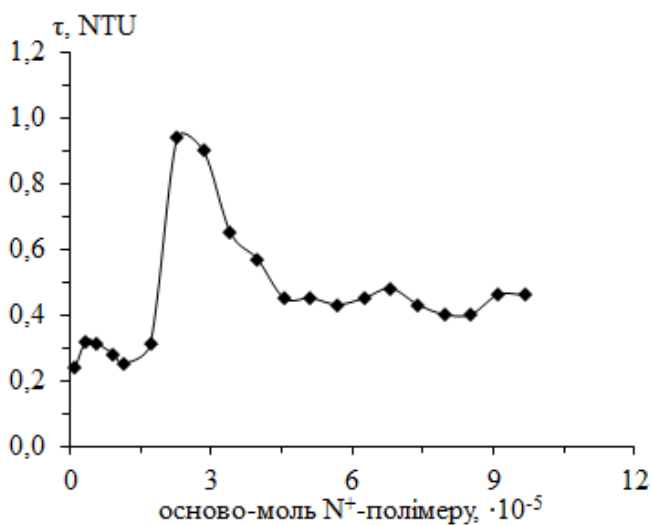


Рис. 3.48. Залежність показника каламутності системи FO4650-XAS від числа осново-моль N^+ -поліелектроліта. $C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH=4,25

Досліджено залежність оптичної густини при однаковому осново-моль N^+ поліелектролітів (рис. 3.47). При pH 4,2 починаючи з густини заряду 30%, оптична густина не залежить від густини заряду полімеру.

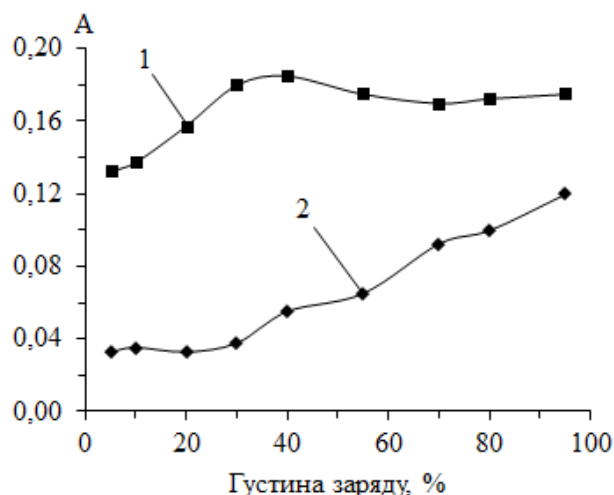


Рис. 3.49. Залежність оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від густини заряду КПАА при постійному значенні осново-моль N^+ -полімеру ($3,1 \cdot 10^{-5}$ осново-моль/л).
 $pH: 4,25$ (1) і $2,5$ (2), $\lambda = 425$ (1) и 600 (2) нм, $C_{\text{хас}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

3.5. Дослідження залежності електропровідності від густини заряду і концентрації катіонних флокулянтів

На рисунках 3.50 – 3.51 представлені залежності електропровідності від густини заряду і концентрації поліелектроліту.

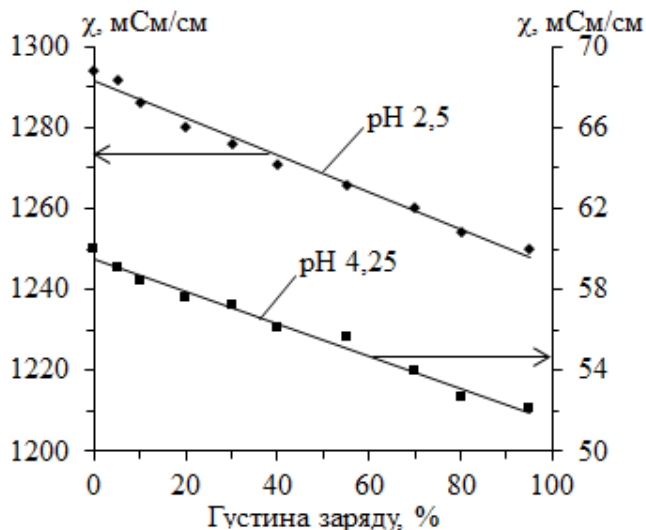


Рис. 3.50. Залежність електропровідності від густини заряду поліелектролітів.

$$C_{\text{хас}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, C_{\text{ПЕ}} = 20 \text{ мг/л}$$

Залежність електропровідності від густини заряду полімеру має ниспадаючий характер. Це найімовірніше пояснюється тим, що зі збільшенням

густини заряду полімеру протийони, що визначають електропровідність, сильніше «притискаються» до ланцюга полімеру. Співвідношення компонентів, розраховане в точці перегину (рис. 3.50), узгоджується з розрахованим раніше за спектрофотометричною залежністю. [135]

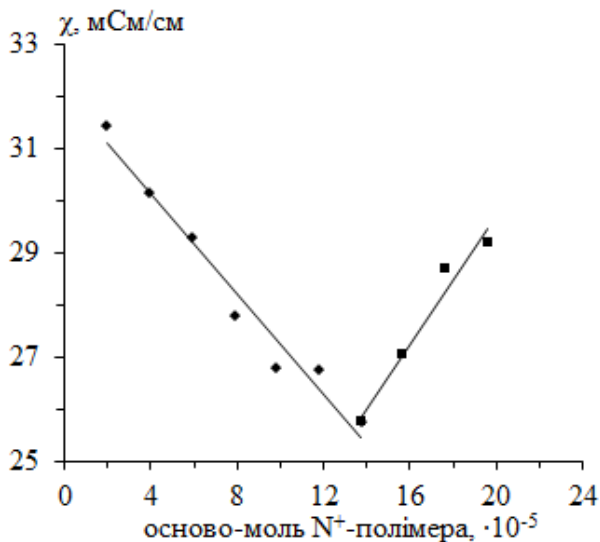


Рис. 3.51. Залежність електропровідності ІА FO4990SH-XA3 від концентрації поліелектроліту. $C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 20$ мг/л

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що головною причиною змін у спектрах поглинання при взаємодії сульфоталеїнових (БФС, БТС, БКП, ФЧ, ХФЧ), флуоресцеїнових (ЕР, ЕО) та інших барвників (БПЧ, ХА3) з КПАА є зсув кислотно-основної рівноваги внаслідок утворення стійких ІА КПАА з двозарядною аніонною формою барвника. Зв'язування ПЕ за сульфогрупою є набагато меншим, ніж за фенольною групою.

2. Для сульфоталеїнових барвників утворення ІА супроводжується агрегацією йонів барвника, ініційованою їх зв'язуванням з полімером. Це явище спостерігається у спектрах як поява додаткової гіпсохромно зміщеної смуги відносно двократно йонізованої форми барвника.

3. Агрегація є більш сильною при реакції КПАА з флуоресцеїновими барвниками внаслідок утворення малорозчинних ІА. У цьому випадку замість вихідної смуги барвника в спектрах з'являються дві нові смуги, зсунуті гіпсо- та батохромно відносно вихідної смуги.

4. Показано, що у присутності ПЕ підсилюються кислотні властивості барвника, в результаті чого $pH_{1/2}$ ІА ОБ-КПАА зміщується в більш кислу ділянку pK_2 барвника. Вперше показано, що $\Delta pH_{1/2}$ лінійно залежить від pK_2 .

5. Криві насичення ІА КПА-ОБ за полімером мають лінійну ділянку, яку можна використовувати як градувальний графік для визначення КПАА.

6. Ступінь взаємодії зменшується при зменшенні густини заряду і для КПАА з густиною заряду 10% різниця в світлопоглинанні барвника та його ІА з полімером відсутня.

7. Знайдені оптимальні умови (рН середовища, концентрація барвника) утворення ІА ОБ-КПАА. Розроблені методики визначення густини заряду полімеру у вигляді ІА ХАЗ-FO, концентрації поліелектроліту у вигляді ІА БФС-FO, БКП-FO, ЕР-FO, ЕО-FO. Методики визначення КПАА за їх ІА з барвниками мають межу визначення для найкращих барвників менше, ніж 0,1 мг/л, що є набагато меншим, ніж допустимий вміст (2 мг/л). Методики з використанням сульфоталеїнових барвників можуть бути використані при аналізі слабкосолоних вод, а методики з ЕО та ЕР для аналізу вод з будь-якою солоністю.

8. Вперше методом ізомольарних серій показано, що співвідношення ОБ:КПАА складає 1:1, показано непридатність методу мольарних співвідношень для цих цілей, запропоновано модель рівноваг, розраховані константи стійкості для ІА КПАА з деякими барвниками та аніонами сильних кислот. Константи стійкості ІА ОБ-КПАА 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 – $1,72 \times 10^5$.

9. Вперше запропоновано ввести поняття умовного мольарного коефіцієнта світлопоглинання за флокулянтном. Знайдено, що, як правило, мольарний коефіцієнт світлопоглинання за флокулянтном тим вищий, чим вищий мольарний коефіцієнт світлопоглинання барвника, але в даному випадку суттєво впливають і інші фактори. Тому вибір барвника повинен здійснюватися емпіричним шляхом.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ КАТІОННИХ ФЛОКУЛЯНТІВ ПОЛІАКРИЛАМІДНОГО ТИПУ НА УТВОРЕННЯ ХЕЛАТНИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ЙОНІВ МЕТАЛІВ ТА КАТІОННИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ

Чутливість спектрофотометричних методик, які ґрунтуються на взаємодії полімеру з органічними барвниками (ОБ) та хелатними комплексними сполуками є співставимою. Але солі, присутні у природних водах, сильніше впливають на утворення ІА з органічними барвниками. Однією з найбільш перспективних систем для визначення ПЕ є йонні асоціати катіонних полімерів з аніонними хелатними комплексними сполуками. Модифікуючий вплив мономерних та полімерних ПАР на реакції утворення комплексів металів з органічними аналітичними реагентами відомий давно [137-146], але він дуже мало застосовувався для розробки методик визначення цих речовин. Вплив йонів металів на ІА ОБ-ПЕ вивчався у роботах Вершиніна В.І. зі співробітниками [58]. У дисертаційній роботі Іваниці Л.О. [147] ця взаємодія вже вивчалась як вплив катіонних (ПГМГ) та псевдокатіонних (ПВПД) ПЕ на утворення комплексів металів з деякими органічними реагентами. Цих даних недостатньо, щоб сформулювати закономірності впливу поліелектролітів на утворення хелатів в аспекті застосування їх для визначення самих ПЕ. Також не проводилось пряме порівняння хіміко-аналітичних властивостей та закономірностей змін у спектрах поглинання полімерних та мономерних катіонних ПАР, що не дозволяє об'єктивно оцінити корисність використання ПЕ як модифікаторів для визначення металів.

4.1. Комплексоутворення бромпірогаллолового червоного з молібденом у присутності поліелектролітів з різною густиною заряду

Бромпірогаллоловий червоний утворює інтенсивно забарвлені сполуки з рядом важких металів, що дозволяє використовувати цей реагент для спектрофотометричного визначення ряду металів: заліза (II, III), олова (IV) і алюмінію (III) [148], свинцю [149], вольфраму (VI) та ванадію (V) [150], міді (II) і титану (IV) [151], молібдену (VI) [152, 153]. Але взаємодія металів з БПЧ без модифікатора не представляє інтересу для фотометричного визначення, оскільки максимуми спектрів поглинання комплексів цих металів з БПЧ практично збігаються з максимумами на спектрах поглинання самого реагенту. Оскільки комплекс Mo(VI) з БПЧ у присутності різного роду модифікаторів є інтенсивно забарвленим, представляло інтерес дослідження цієї реакції з метою визначення флокулянту КПАА.

Для модифікації реакції молібдену з БПЧ запропоновано багато реагентів, як мономерних, так і полімерних. У [154] цю реакцію модифікували за допомогою ЦПХ, в [155] – ПСПМГ. У присутності модифікаторів спостерігається значна зміна контрастності і збільшення світлопоглинання. Модифікуючий вплив мономерних та полімерних ПАР на реакції утворення комплексів металів з органічними аналітичними реагентами дуже мало застосовувався для розробки методик визначення цих речовин. При виборі хелатного комплексу для визначення флокулянтів слід враховувати кілька обставин. Збільшення світлопоглинання при введенні флокулянта має бути якомога більше. Стійкість комплексу повинна бути якомога більша, тому що це дозволяє поліпшити селективність методики. Якщо комплекс має високу стійкість, то його не зможе зруйнувати жоден з присутніх в аналізованому об'єкті йон металу. Ми вважаємо, що необхідно використовувати надлишок металу для того, щоб виключити взаємодію надлишку хелатного реагенту з іншими речовинами. Важливо також, щоб контрастність реакції була якомога більша, тому що в цьому випадку падає

поглинання холостого досліду, зростає різниця між спектрами подвійної та потрійної систем.

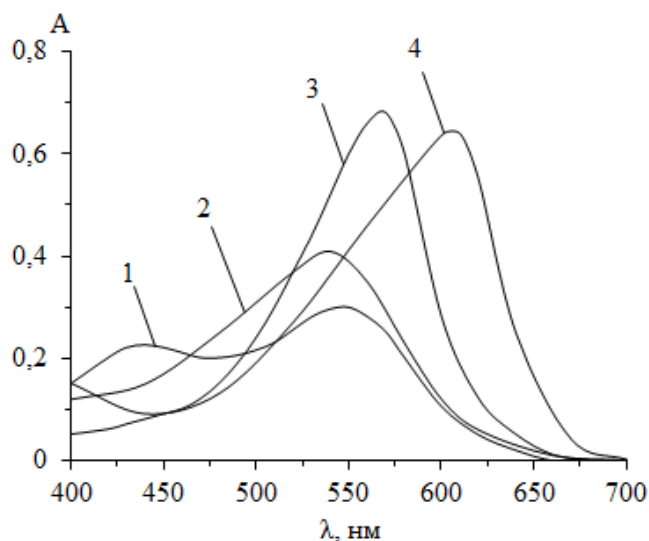


Рис. 4.1. Спектри поглинання БПЧ (1), ІА FO4650-БПЧ (2), комплексу Мо(VI) з БПЧ за відсутності (3) та у присутності КПАА (4). $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{Мо(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{FO4650}} = 16 \text{ мг/л}$; $l = 1 \text{ см}$; рН 4,3

У присутності КПАА максимум світлопоглинання комплексу зсувається з 550 до 605 нм (рис. 4.1.). При використанні в якості аналітичних форм потрібних систем контрастність трохи більша в разі монокатіонного ПАР ($\Delta\lambda = 75 \text{ нм}$) в порівнянні із запропонованою нами аналітичною системою ($\Delta\lambda = 55 \text{ нм}$). При модифікації КПАА досягаються високі значення молярного коефіцієнта світлопоглинання ($\epsilon_{\text{Мо(VI)}} = 5,8 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$). Для системи ЦПХ-Мо(VI)-БПЧ [156] аналогічний молярний коефіцієнт становить $\epsilon_{\text{Мо(VI)}} = 8,0 \cdot 10^4 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$, але, на відміну від цього, в разі КПАА не спостерігається утворення осаду. Також введення КПАА стабілізує систему і не вимагає використання четвертого компонента – нейонного ПАР, як це було запропоновано в [156].

Помітна взаємодія молібдену (VI) з БПЧ за відсутності модифікаторів відбувається в інтервалі рН 2 – 6 (рис. 4.2.). Згідно з літературними даними в цій системі і в відсутності, і в присутності катіонних ПАР утворюється комплекс складу Мо(VI):БПЧ = 1:2 [152]. У присутності ЦПХ комплексоутворення відбувається в широкому інтервалі кислотності від сильнокислої області до рН 6, оптимальний інтервал знаходиться в межах рН від 1,0 до 1,8 [156]. У присутності

полімерного модифікатора рН комплексоутворення відбувається в широкому інтервалі рН від 1 до 7. Як оптимальний для визначення Мо(VI) та флокулянту був вибраний рН 4,5 [157].

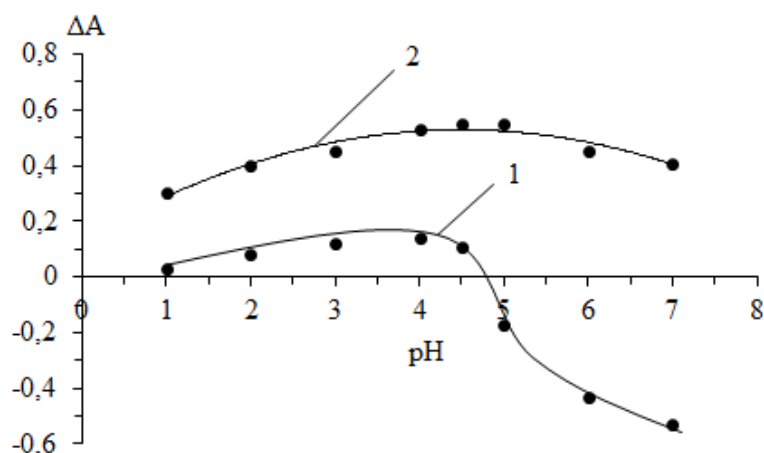


Рис. 4.2. Залежність утворення комплексів Мо(VI) з БПЧ за відсутності (1) та у присутності КПАА (2) від рН середовища. $C_{\text{БПЧ}} = C_{\text{Мо}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 20$ мг/л, $\lambda = 540$ (1) 605 (2) нм. Розчин порівняння БПЧ (1), Мо(VI)-БПЧ (2)

Для з'ясування оптимальних умов визначення Мо(VI) та флокулянтів КПАА марки ФО за комплексом Мо(VI) з БПЧ було досліджено залежність утворення комплексної сполуки від концентрації Мо(VI) та БПЧ. При визначенні флокулянту концентрація БПЧ була вибрана такою, щоб забезпечити компроміс між величиною поглинання контрольного розчину та чутливістю методики. При концентрації БПЧ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л та товщині поглинаючого шару $l = 2$ см поглинання контрольного дослідів $A = 0,1$.

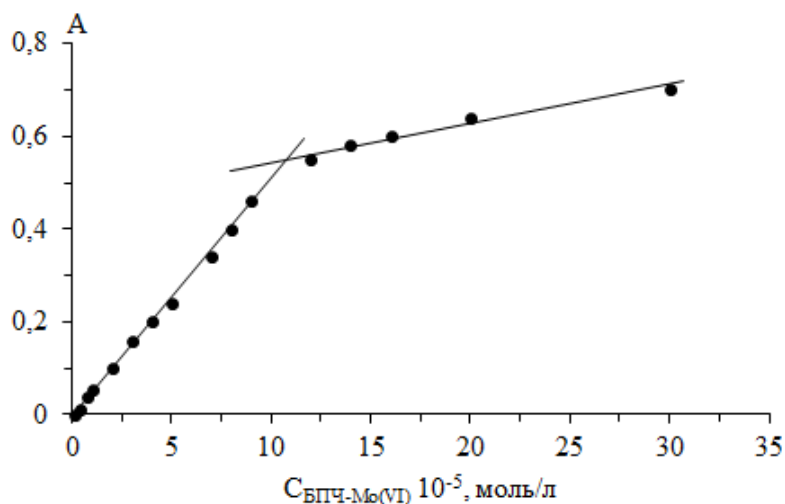


Рис. 4.3. Залежність оптичної густини комплексу Мо(VI) з БПЧ у присутності КПАА від концентрації БПЧ-Мо(VI). рН 4,3, $l = 2$ см, $C_{\text{КПАА}} = 10$ мг/л, $\lambda = 605$ нм

Для з'ясування впливу Мо(VI) були побудовані криві залежності оптичної густини розчинів при 605 нм від концентрації Мо(VI) при постійній концентрації БПЧ (рис. 4.4.). З цього рисунку видно, що на кривих насичення спостерігається чітка точка перегину, і далі оптична густина практично не змінюється. Це свідчить про утворення в даній системі стійкого комплексу, який має склад Мо(VI):БПЧ = 1:2 незалежно від густини заряду поліелектроліту. На кривих є ділянка, яка добре описується лінійним рівнянням, що дозволяє використовувати її як градувальний графік при визначенні Мо(VI) за комплексом з БПЧ, модифікованим КПАА. Щоб забезпечити лінійність градувальної функції до 1 чи більших значень оптичної густини, оптимальну концентрацію БПЧ треба збільшити.

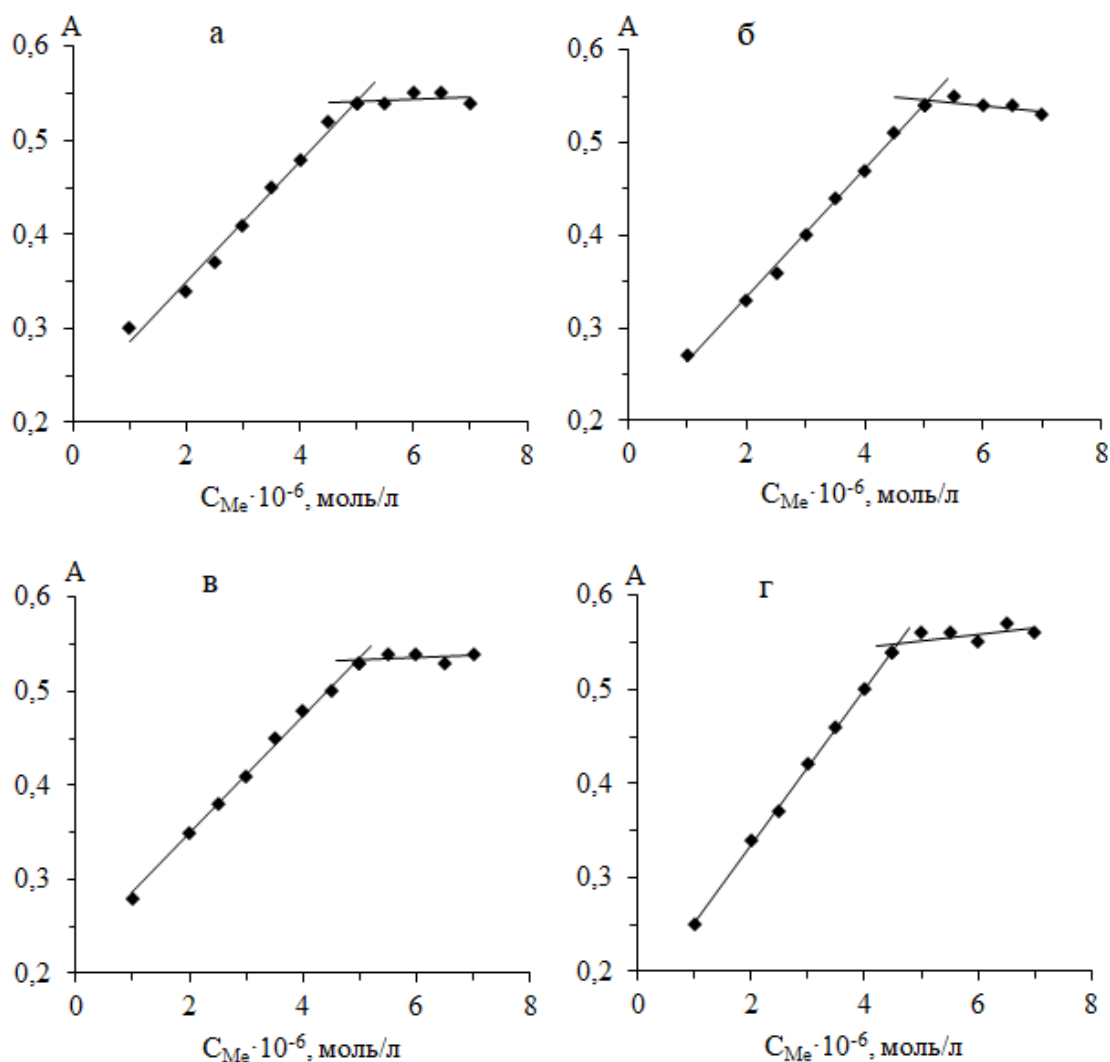


Рис. 4.4. Залежність оптичної густини комплексу Mo(VI) з БПЧ у присутності КПАА від концентрації металу. Густина заряду КПАА: 30% (а), 55% (б), 70% (в), 95% (г). рН 4,3. $C_{БПЧ} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{КПАА} = 16$ мг/л, $\lambda = 605$ нм

Взагалі, у випадку хелатних комплексних сполук вплив густини заряду проявляється значно менше, ніж у випадку ІА КПАА-ОБ.

На рис. 4.5. представлені спектри поглинання комплексу Mo(VI) з БПЧ у присутності КПАА при різній густині заряду КПАА [158]. Починаючи з 20%, густина заряду КПАА практично не впливає на оптичну густину потрібної системи. Відмітимо, що при введенні полімеру з густиною заряду 5% вже з'являється смуга поглинання модифікованого комплексу ($\lambda_{\max} = 605$ нм). У випадку ІА КПАА-ОБ введення полімеру з густиною заряду 5% не призводить до

змін у спектрах поглинання. Це дає змогу за допомогою модифікованого комплексу визначати КПАА з низькою густиною заряду

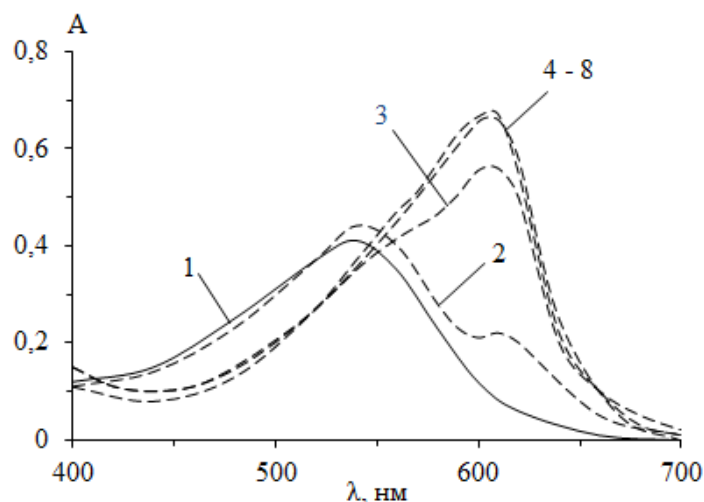


Рис. 4.5. Спектри поглинання комплексів $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$ (1) та $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2:\text{КПАА}$ (2 – 8). Густина заряду поліелектроліту, %: 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5), 55 (6), 70 (7), 95 (8). $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $C_{\text{FO4650}} = 16 \text{ мг/л}$; $l = 1 \text{ см}$; $\text{pH } 4,3$

На рисунку 4.6 представлені залежності оптичної густини від концентрації КПАА з різною густиною заряду.

Дослідження комплексоутворення Mo(VI) з БПЧ в присутності КПАА ФО з різною густиною заряду показало, що незалежно від густини заряду полімеру, залежність світлопоглинання від концентрації полімеру, вираженої в осн-моль/л, має різний нахил (рис. 4.6а), а якщо концентрація полімеру виражена в осн-моль/л – нахил однаковий (рис. 4.6б). Причину цього незвичайного явища ми бачимо в зміні складу ІА, який утворюється між КПАА і комплексними аніонами, в залежності від густини заряду поліелектроліту. Чим більша густина заряду, тим менша частка позитивно заряджених груп полімеру доступна для утворення ІА з об'ємними групами комплексного аніону. Таким чином, середнє число комплексних частинок, яке приєднується до ланки полімеру, залишається приблизно постійним.

На кривих спостерігається чітка точка насичення, є ділянка, яка добре описується лінійним рівнянням. Це дозволяє використовувати їх як в якості градуовального графіка для визначення КПАА.

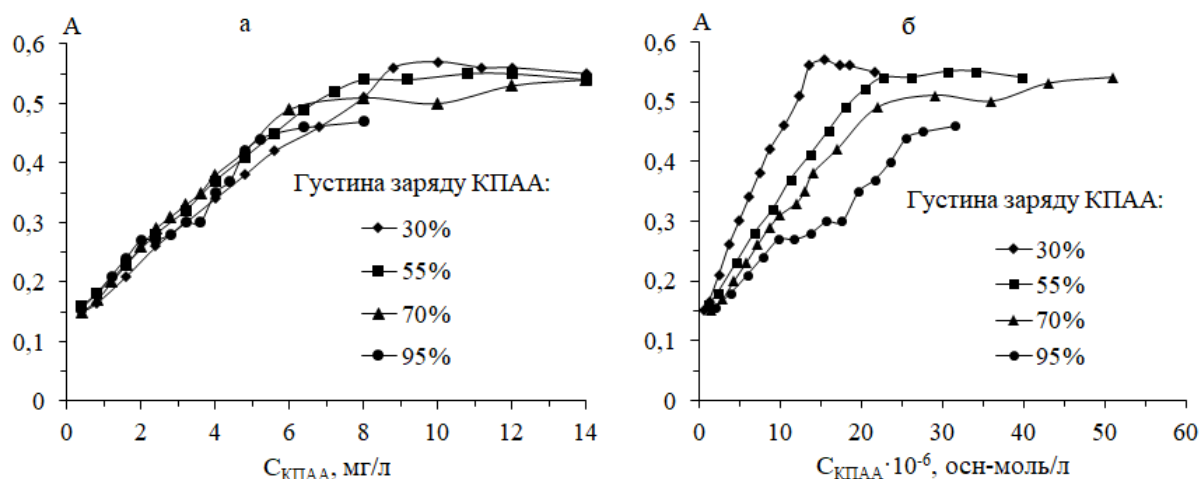


Рис. 4.6. Залежність оптичної густини комплексу Mo(VI) з БПЧ у присутності КПАА від концентрації КПАА, вираженої у осн-моль/л (а) та мг/л (б). рН 4,3.

$$C_{\text{БПЧ}} = C_{\text{Mo}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } l = 2 \text{ см, } \lambda = 605 \text{ нм}$$

Той факт, що залежність світлопоглинання від концентрації полімеру, вираженої в осн-моль/л має однаковий нахил незалежно від густини заряду полімеру, дозволяє застосовувати тільки один градувальний графік, побудований для стандартного зразка з середньою густиною заряду (55%) (рис. 4.7), для визначення вмісту будь-якого полімеру або їх суміші.

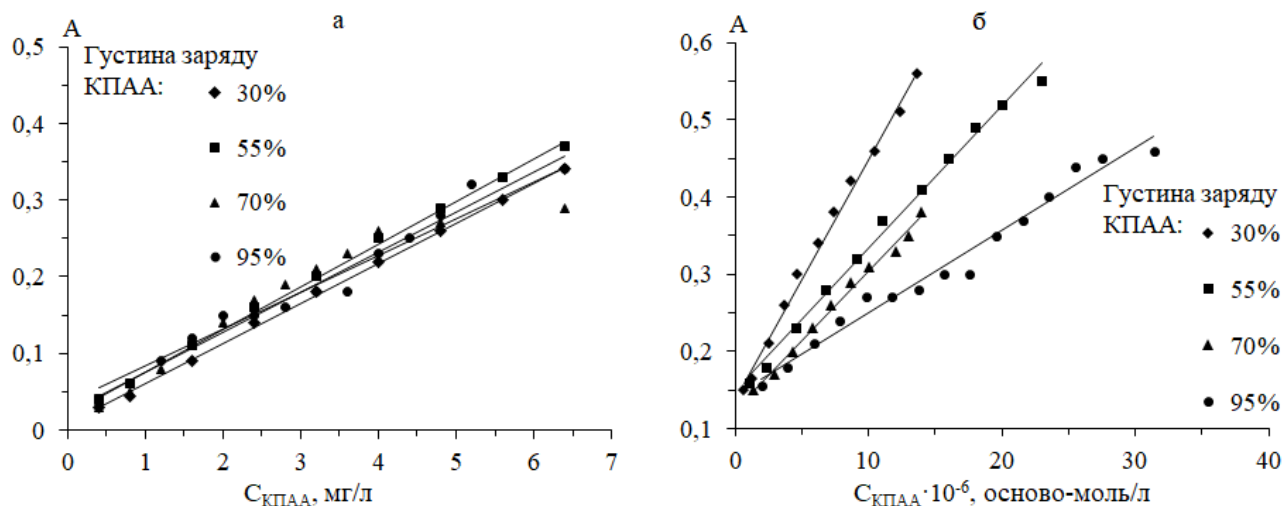


Рис. 4.7. . Градувальні графіки для визначення флокулянтів КПАА у водних розчинах побудовані як залежність оптичної густини від концентрації полімеру у мг/л (а) або осново-моль/л (б). рН 4,3. $C_{\text{БПЧ}} = C_{\text{Mo}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см, $\lambda = 605$ нм

4.2. Дослідження впливу флокулянтів КПАА марки ФО на комплексоутворення Cu (II) з НФФ

За відсутності модифікаторів Cu (II) утворює з НФФ в інтервалі рН 7-10 два комплекси складу 1:1 і 1:2 з $\lambda_{\max} = 540$ і 580 нм відповідно [159]. Зміни в спектрах поглинання НФФ і його комплексу з Cu (II) в присутності ФО 4650 ілюструє рис 4.8а. При рН 5 уведення ФО 4650 в розчин НФФ не призводить до змін у спектрі молекулярної форми барвника. У той же час проведення реакції Cu (II) з НФФ в середовищі ФО 4650 супроводжується появою інтенсивної смуги поглинання комплексної сполуки при 600 нм [160]. Дослідження залежності комплексоутворення від рН показало, що інтервал утворення комплексу розширюється в більш кислу ділянку рН від 4 до 10 (рис. 4.8б).

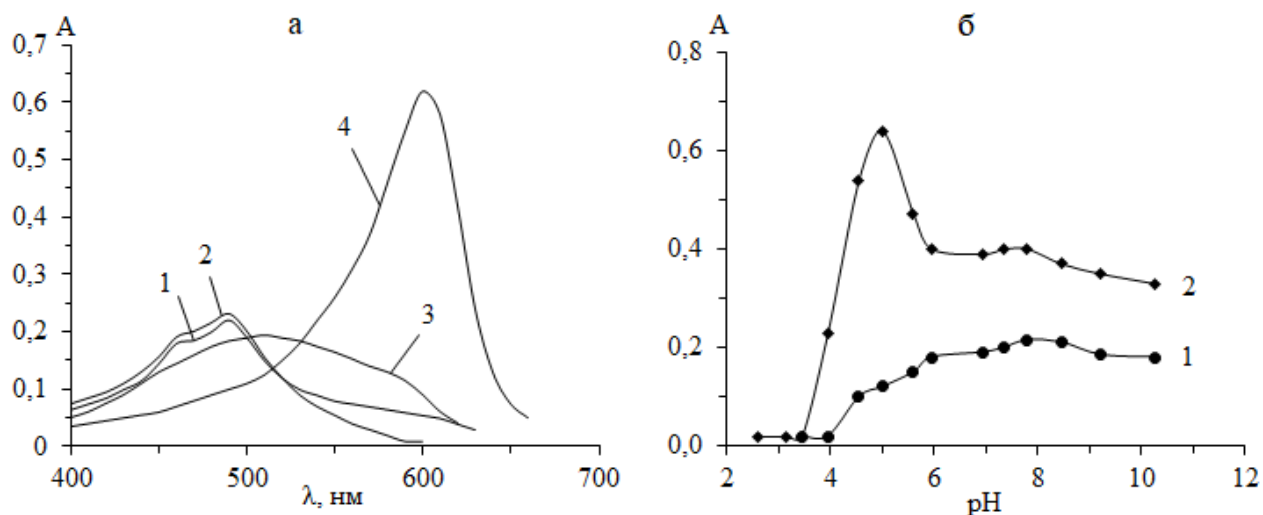


Рис. 4.8. Спектри поглинання НФФ (1), ІА ФО4650-НФФ (2), комплексу Cu(II) з НФФ за відсутності (3) та присутності КПАА ФО (4) (а); вплив рН розчину на оптичну густину комплексу Cu (II) з НФФ за відсутності (1) та присутності КПАА (2) (б). $C_{\text{НФФ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ФО4650}} = 4$ мг/л; рН 5 (а), $l = 1$ см, $\lambda = 600$ нм (б)

При з'ясуванні оптимальних умов визначення флокулянтів КПАА марки ФО за комплексом Cu(II) з НФФ були побудовані криві залежності оптичної густини розчинів при 600 нм від концентрації о-НФФ і Cu (II) (рис. 4.9.) при постійній концентрації Cu (II) і о-НФФ відповідно. З рис. 4.9 видно, що при насиченні

Cu (II) точка перетину відповідає утворенню комплексу з співвідношенням Cu(II):НФФ = 1:2, а при насиченні о-НФФ-комплексу складу 1:1. Тобто в даній системі співіснують комплекси Cu (II) з НФФ складу 1:1 і 1:2. [161]. Точка насичення є чіткою, що говорить про високу стійкість комплексів. Оскільки для кількісного утворення модифікованого ПФ комплексу не потрібен великий надлишок металу або органічного реагенту, оптимальні концентрації реагентів повинні бути такими, щоб, з одного боку, верхня межа градуювального графіка була якомога вище, а, по-друге, поглинання контрольного розчину було б якнайменше.

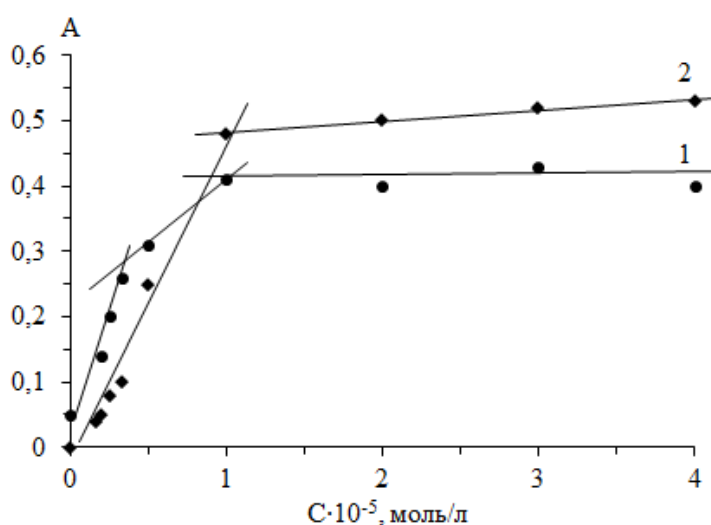


Рис. 4.9. Залежність оптичної густини розчинів комплексу Cu (II) з НФФ в присутності FO4650 від концентрації Cu (II) (1) і НФФ (2). $\lambda = 600$ нм, $C_{\text{FO4650}} = 4$ мг/л, $C_{\text{НФФ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1), $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2), $l = 1$ см, A_{600} контрольного дослід = 0,05

Як видно з кривих насичення, методика визначення КПАА з використанням хелатного комплексу Cu(II) з НФФ є високочутливою. Для товщини поглинаючого шару 1 см оптична густина досягає 0,4 для концентрації КПАА 4 мг/л. Мала величина оптичної густини контрольного дослід дозволяє значно збільшити товщину поглинаючого шару.

4.3. Комплексоутворення скандію з хромазуолом S та еріохромціаніном у присутності КПАА з різною густиною заряду

Сполуки трифенілметанового ряду, в складі яких з функціонально-аналітичних груп міститься тільки ОН-групи і хіноїдний кисень, по відношенню до Sc(III) мають невисоку чутливість і малу вибірковість. Їх взаємодія зі Sc(III) протікає в слабкокислому середовищі рН 4 – 6 з утворенням комплексу складу Sc(III) : L = 1 : 1.

Хромазуол S взаємодіє з йонами тридцяти металів, утворюючи з кожним з них від 1 до 3 – 4 сполук, більшість яких використовується в аналітичній хімії [162]. Хромазуол S використовують для спектрофотометричного визначення Sc(III), Fe(III), Cr(III), Pb(II), Al(III), Os(IV), Pt(IV), слідів Cu(II) [163-164]. Відома методика для тест-визначення алюмінію і берилію з використанням хромазуола S [165].

Аналітичні характеристики комплексу хромазуолу S зі Sc(III) наведені у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Аналітичні характеристики комплексу хромазуола S зі Sc(III)

Співвідношення в комплексі, Sc(III) : L	рН _{опт.}	λ_{\max}		$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Чутливість, мкг Sc(III)/мл	K _{ст}
		L	Sc(III)L			
2 : 1	4,0	460	575-580	5,7		
1 : 1	4,0-5,0	460	560-580	1,23	0,05	$3,2 \cdot 10^6$

Для таких реагентів характерне утворення нейтральних комплексів або комплексів аніонного типу з співвідношенням Sc(III) : L = 2 : 1, а також 1 : 1, причому останній відрізняється істотно меншою стійкістю. Координація ліганду в комплексі складу 1 : 1 відбувається за рахунок фенілкарбоксильної групи з утворенням шестичленних циклів [166].

Хромазуrol S і його похідні координуються як бідентатні ліганди, в слабо кислому середовищі Sc(III) утворює додатковий зв'язок з OH-групами. Комплекс зі складом Sc(III) : L = 1 : 1 може бути виражений наступним чином:

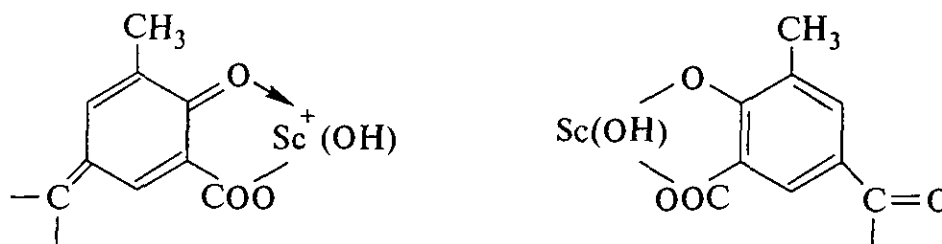


Рис. 4.10. Можливі структури комплексу XA3-Sc(III)

Комплекси Sc з хромазуrolом S складу 1 : 2 стабілізуються катіонними ПАР. У присутності суміші катіонних і неіоногенних ПАР збільшується молярний коефіцієнт поглинання, розширюються інтервали рН реакції і пригнічується гідроліз і полімеризація йонів Sc(III).

Максимуми світлопоглинання комплексів Sc(III)-XA3 і Sc(III)-EXЦ знаходяться при 540 і 535 нм, відповідно [167]. Введення КПАА призводить до утворення модифікованого комплексу Sc(III) з XA3 з λ_{max} при 620 нм. Для комплексу Sc(III) EXЦ модифікація супроводжується появою максимуму поглинання при 590 нм. З рис. 4.11 видно, що в присутності КПАА максимум поглинання зміщується на 70 нм і 50 нм для комплексів Sc(III) з XA3 і EXЦ, відповідно. Також збільшується оптична густина – до 40% і 20% для комплексів Sc(III) з XA3 і EXЦ, відповідно.

Для комплексу Sc(III) з XA3 також видно появу ще однієї смуги поглинання, інтенсивність якої суттєво залежить від густини заряду ПЕ. Відносна інтенсивність такої смуги зростає зі збільшенням густини заряду ПЕ, і для КПАА з густиною заряду 95% є максимальною. Основна смуга комплексу при 620 нм майже повністю щезає. Також з'являється нова смуга при 480 нм. Така поведінка є звичайною для систем, в яких відбувається агрегація барвника. В таких випадках вихідна смуга барвника щезає, а замість неї утворюються одна або дві нових смуги. Для інших досліджених нами комплексів такого явища не спостерігалось. Для КПАА з густиною заряду 95% вірогідність агрегації є

максимальною, оскільки молекули органічного барвника розташовані найбільш тісно у такому випадку.

У цих системах, а також для системи БПЧ-Мо(VI) ми помітили цікаву закономірність. Поява нової смуги задовільно пояснюється, якщо припустити, що у присутності катіонного ПЕ відбувається повна депротонізація органічного барвника (реагента). Положення нової смуги, а також її інтенсивність є дуже близькими до смуги поглинання повністю депротонованого барвника. Утворення йонного асоціату, а також витіснення протонів йонами металу у складі органічного реагента здатне призвести до появи повністю депротонованої форми. Зрозуміло, що утворення координаційного зв'язку має супроводжуватися появою нової смуги поглинання. Але є питання, з якою протонною формою органічного реагенту відбувається ця взаємодія. Різкий зсув смуги поглинання і збільшення інтенсивності світлопоглинання можуть бути пояснені таким же чином, як це ми робили у випадку сульфоталейнових барвників. Такі зміни в спектрах головним чином пояснюються зсувом кислотно-основної рівноваги і тим фактом, що катіонні модифікатори здатні витіснити частину протонів з органічного реагенту. У цьому разі взаємодія і подальші зміни в спектрах вже відбуваються з депротонованою формою реагента.

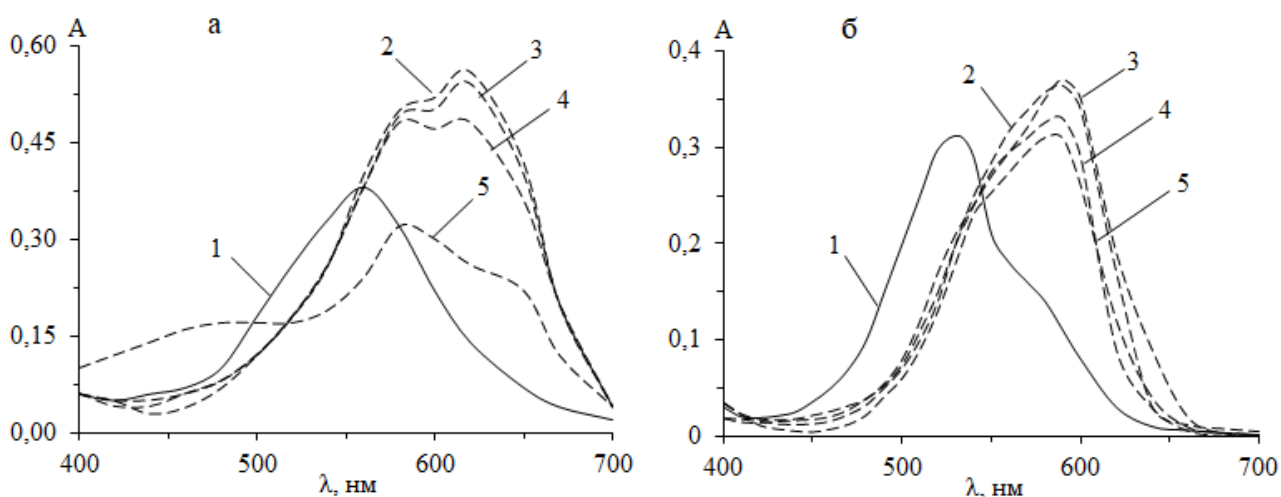


Рис. 4.11. Спектри поглинання комплексу Sc(III) з ХАЗ (а) та ЕХЦ (б) за відсутності (1) та присутності (2 – 5) КПАА. Густина заряду КПАА, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). $C_{\text{EXЦ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ХАЗ}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}}=20$ мг/л, $C_{\text{Sc(III)}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 2$ см, pH = 5.5 (а), 5.0 (б)

Комплекси Sc(III) з ХАЗ і ЕХЦ утворюються принаймні в області рН від 3 до 7. [168]. Уведення модифікатора практично не впливає на інтервал рН існування комплексу. Криві залежності оптичної густини розчинів комплексів Sc(III) з ХАЗ від рН середовища за відсутності та у присутності КПАА (рис. 4.12а) мають максимум при рН 5. При подальшому збільшенні рН, аж до рН 7, оптична густина зменшується на 10 – 16% (у присутності КПАА з густиною заряду від 30 до 70%) і на 40% (при додаванні КПАА з густиною заряду 95%), тому для подальших досліджень вибрали рН 5. Залежності оптичної густини розчинів комплексів Sc(III) з ЕХЦ від рН (рис. 4.12б) виходять на плато в інтервалі рН від 5 до 7 (для середньозаряджених зразків КПАА). Лише при додаванні КПАА з густиною заряду 95% спостерігається незначне зменшення оптичної густини (рис. 4.12б, кр. 5). Оптимальним для комплексоутворення Sc(III) з ЕХЦ вибрали значення рН 5,5.

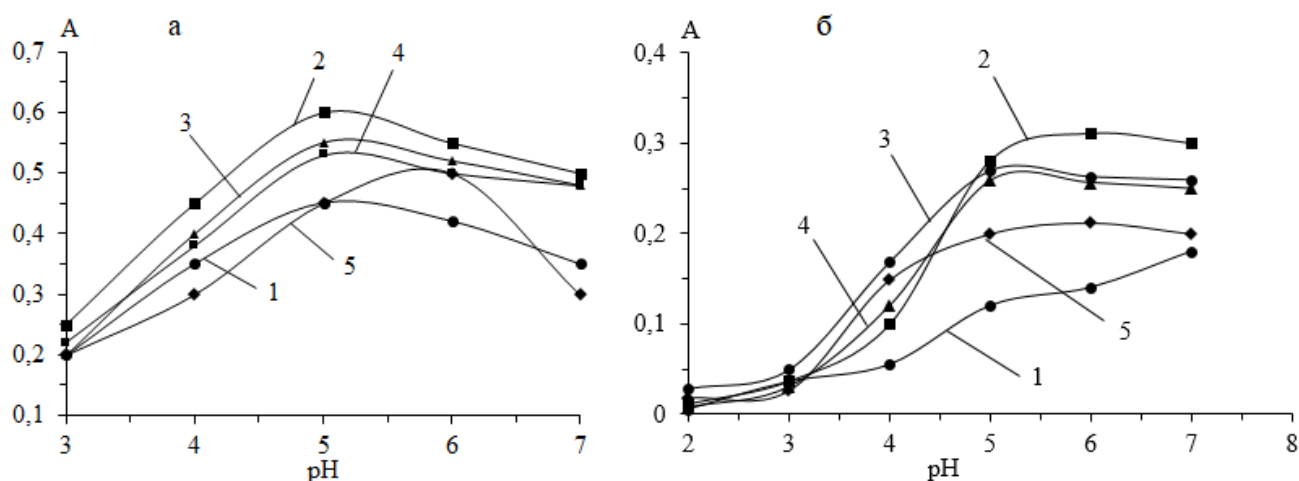


Рис. 4.12. Залежність оптичної густини комплексів Sc(III) з ХАЗ (а) та ЕХЦ (б) у відсутності (1) та присутності (2 – 5) КПАА від рН середовища. Густина заряду КПАА, %: 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95(5). $C_{\text{ЕХЦ}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ХАЗ}}=1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}}=20$ мг/л, $C_{\text{Sc}}=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=2$ см, $\lambda = 540$ нм (кр.1), 620 нм (кр. 2 – 5) (а), 535 нм (кр.1), 590 нм (кр. 2 – 5) (б)

Для комплексів ЕХЦ-FO4650-Sc(III) і ХАЗ-FO4400-Sc(III) побудовані потрібні діаграми співвідношення компонентів, які відображають залежність оптичної густини системи від концентрації трьох компонентів (рис. 4.14). При побудові потрібної діаграми будували ізомольні серії для усіх трьох можливих

подвійних систем, при тому, що концентрацію третього компоненту підтримували постійною. Сумарна концентрація компонентів була постійною. Замикання ізохром на діаграмах свідчить про утворення таких комплексів, як ЕХЦ-FO4650-Sc(III) складу 3:6:1 (рис. 4.13а) і для комплексу ХА-FO4400-Sc(III) складу 1:1:1 і 1:3:1 (рис. 4.13б).

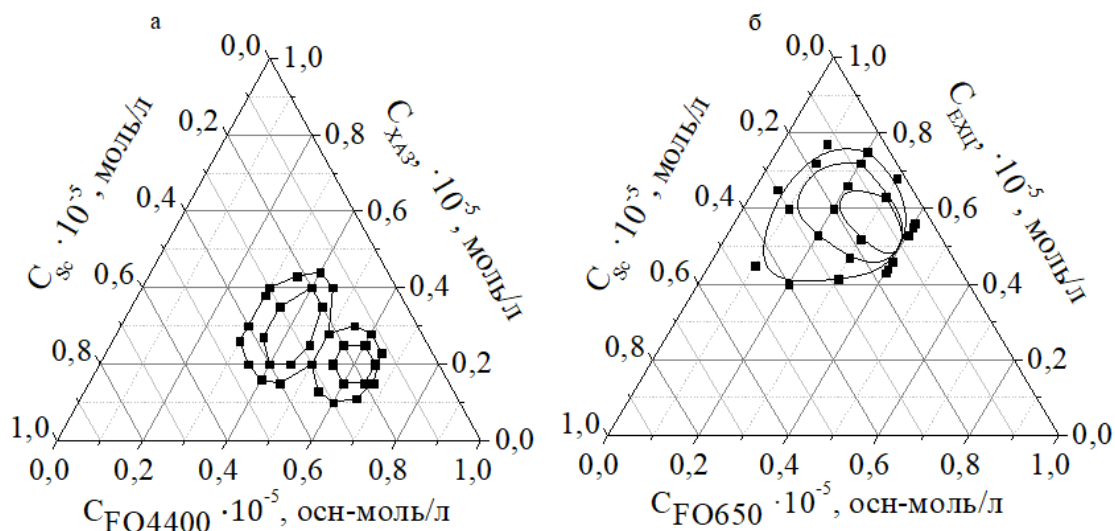


Рис. 4.13. Трикутник співвідношення компонентів в системі ЕХЦ-FO4650-Sc(III) (а) та ХА3-FO4400-Sc(III) (б). рН 5.5; $l=2$ см; $\lambda=620$ нм (а), 590 нм (б)

Для комплексу ХАС зі Sc(III) співвідношення металу до ліганду, а також комплексного аніону до поліелектроліту у надлишку реагенту складає 1:1, що дозволяє запропонувати наступну структуру аналітичної форми. У відповідності з літературними даними Sc(III) утворює координаційний зв'язок по фенілкарбоксильній групі, ПЕ витісняє протон другої карбоксильної групи, утворюючи йонно-асоціативний зв'язок, сульфогрупа залишається зв'язаною з йонами лужного металу, як і у випадку утворення ІА з сульфоталейновими барвниками.

Вивчено вплив концентрації КПАА марки FO на аналітичний сигнал системи барвник-КПАА-Sc(III) (алгоритм приготування комплексу відповідає порядку запису компонентів потрібної системи) (рис. 4.14). Оптична густина розчинів системи ХА3-КПАА-Sc(III) лінійно зростає в інтервалі концентрацій КПАА $(0,5 - 15) \cdot 10^{-6}$ осново-моль/л (у перерахунку на заряджені ланки). При концентрації модифікатора більше $15 \cdot 10^{-6}$ осново-моль/л, оптична густина

практично постійна. Співвідношення компонентів FO:EXЦ відповідає 1:2, а для FO-ХАЗ становить 1:1.

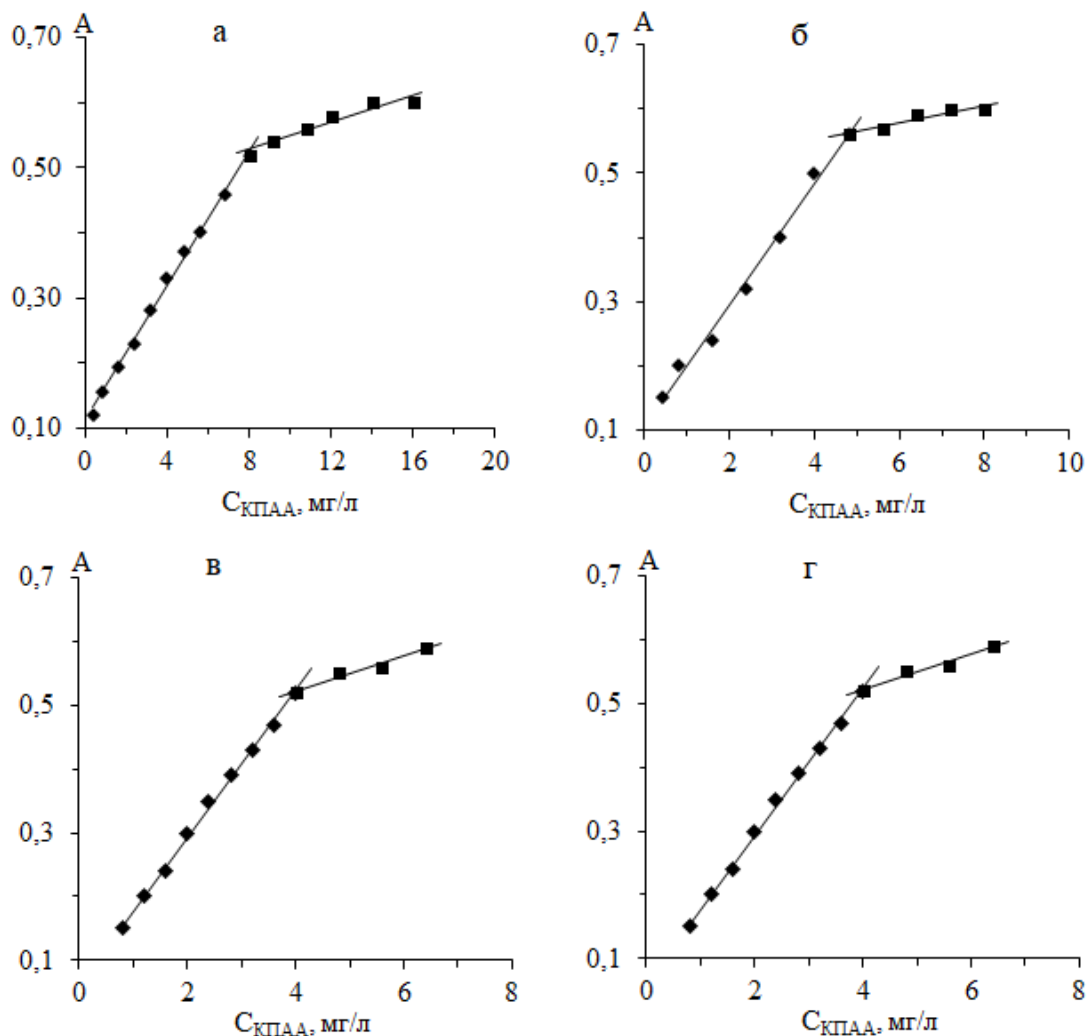


Рис. 4.14. Залежність оптичної густини системи ХАЗ-КПАА-Sc(III) від концентрації полімеру FO4400 (а), FO4650 (б), FO4700 (в), FO4990SH (г). рН 5,5.

$$C_{\text{ХАЗ}} = C_{\text{Sc(III)}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } \lambda = 620 \text{ нм}$$

Для подальшого використання нами обрана система EXЦ-FO4700-Sc(III) як більш чутлива (табл. 4.2).

Таблиця 4.2

Молярні коефіцієнти світлопоглинання комплексів Sc(III) з EXЦ і ХАЗ при модифікації FO з різною густиною заряду

Реагент	$\epsilon, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$			
	FO4400	FO4650	FO4700	FO4990SH
ХАЗ	$5,0 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^4$
EXЦ	$6,3 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^4$

Залежність оптичної густини від концентрації металу можна використовувати як градувальний графік для визначення Sc(III) у вигляді ІА ХАЗ-FO-Sc(III) (Рис. 4.15, табл. 4.3)

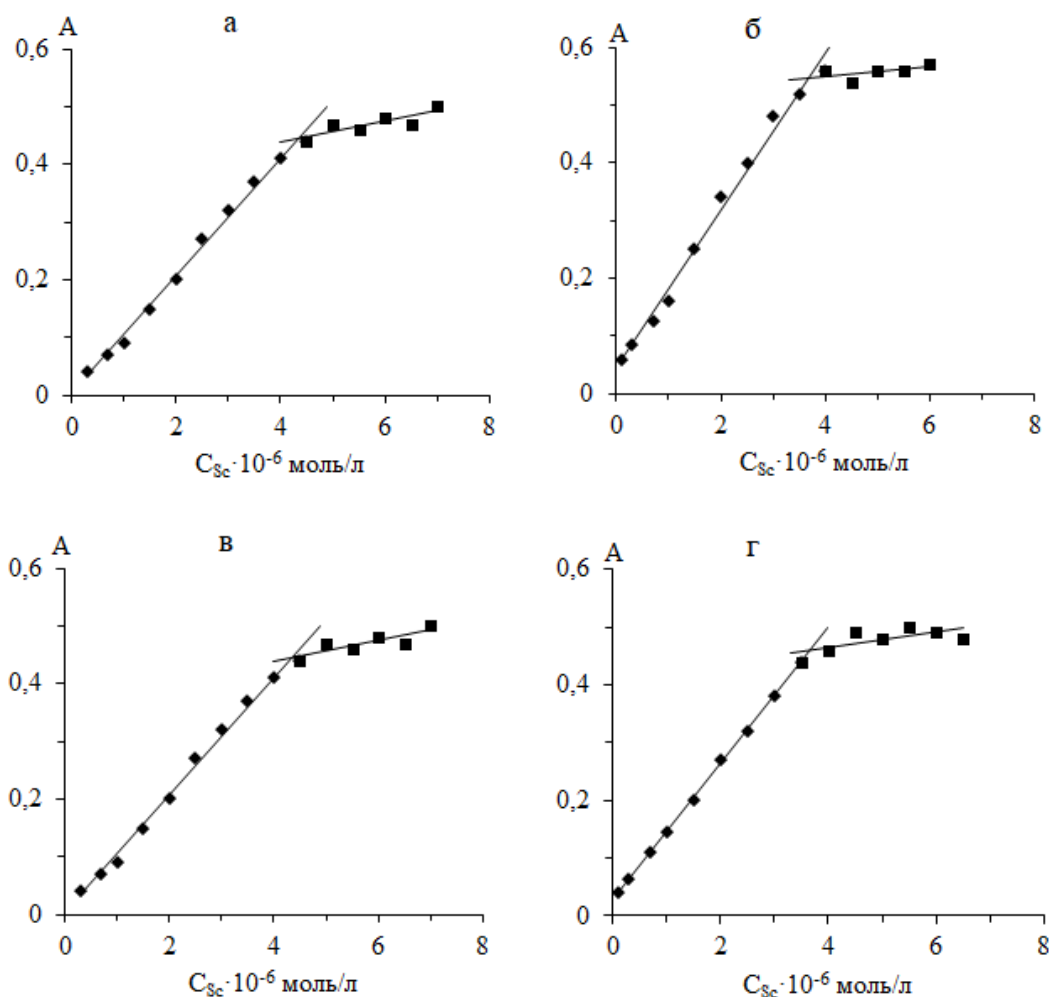


Рис. 4.15. Залежність оптичної густини системи ХАЗ-FO-Sc(III) від концентрації металу. Полімер: FO4400 (а), FO4650 (б), FO4700 (в), FO4990SH (г). pH 5,5. $C_{ХАЗ} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{КПАА} = 16$ мг/л $\lambda = 620$ нм, розчин порівняння – вода

Таблиця 4.3

Характеристики градувальних графіків для визначення скандію(III)

Система	Рівняння градувального графіка	R^2	Інтервал лінійності, мкг/л
XAS-FO4400-Sc(III)	$A = 0,1001C + 0,0071$	0,9939	0,1 – 4,5
XAS-FO4650-Sc(III)	$A = 0,1368C + 0,0435$	0,9906	0,1 – 4,0
XAS-FO4700-Sc(III)	$A = 0,1074C + 0,0399$	0,9901	0,1 – 4,5
XAS-FO4990-Sc(III)	$A = 0,1131C + 0,0130$	0,9934	0,1 – 4,5

Як видно з таблиці, інтервал лінійності не залежить від густини заряду КПАА.

На рисунках 4.16 та 4.17 представлені залежності оптичної густини від концентрації полімеру і металу для комплексу з еріохромціаніном.

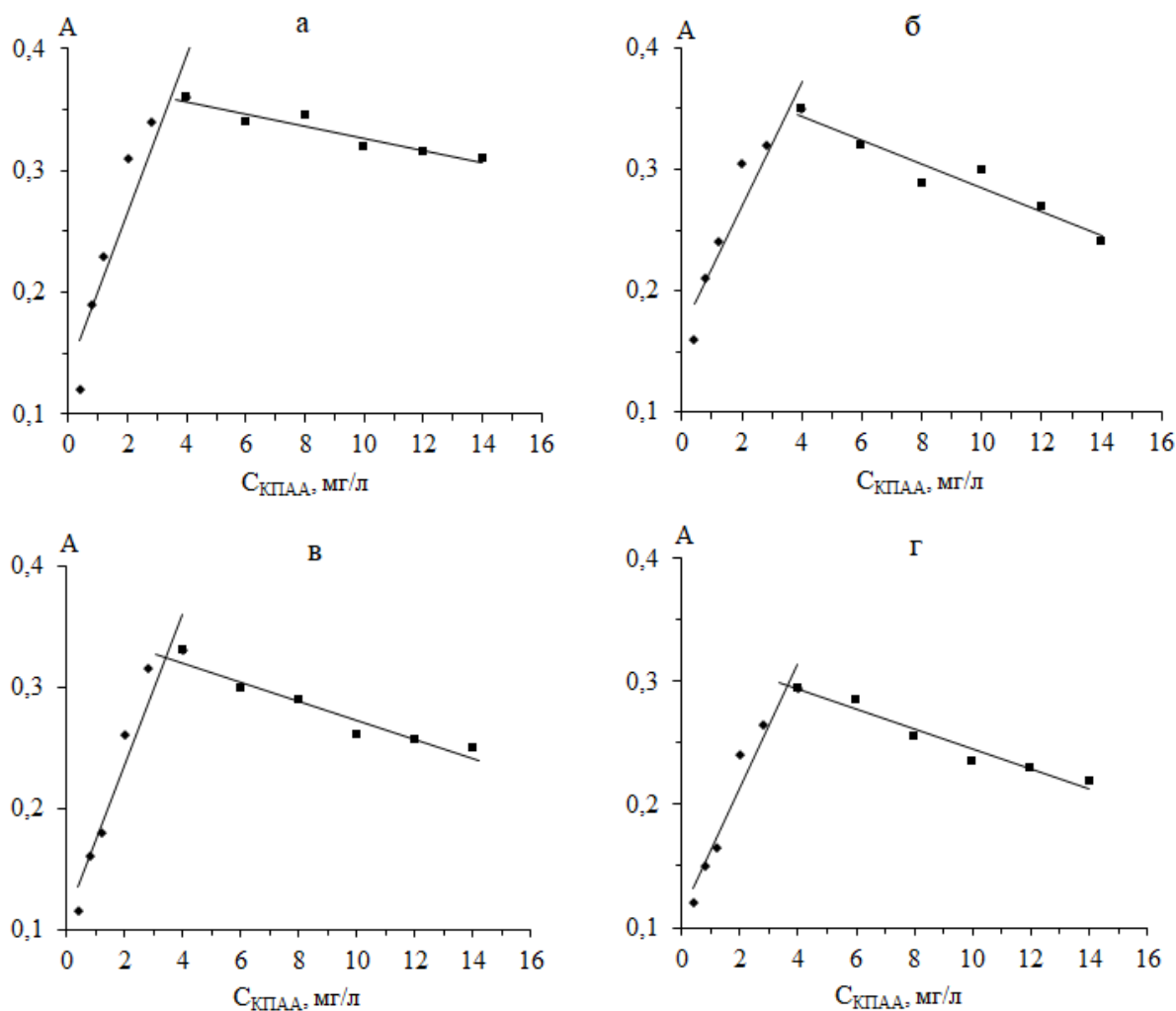


Рис. 4.16. Залежність оптичної густини системи EXЦ-FO-Sc(III) від концентрації полімеру FO4400 (а), FO4650 (б), FO4700 (в), FO4990SH (г). pH 5,5.

$$C_{\text{EXЦ}} = C_{\text{Sc(III)}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } \lambda = 590 \text{ нм}$$

Залежності мають лінійний характер в інтервалі концентрацій КПАА до 8 мг/л. Залежності від концентрації Sc(III) для ІА EXЦ-КПАА-Sc(III) наведені на рис. 4.17.

Залежність оптичної густини від концентрації металу лінійна, її можна використовувати як градувальний графік для визначення Sc(III) системою EXЦ-FO-Sc(III).

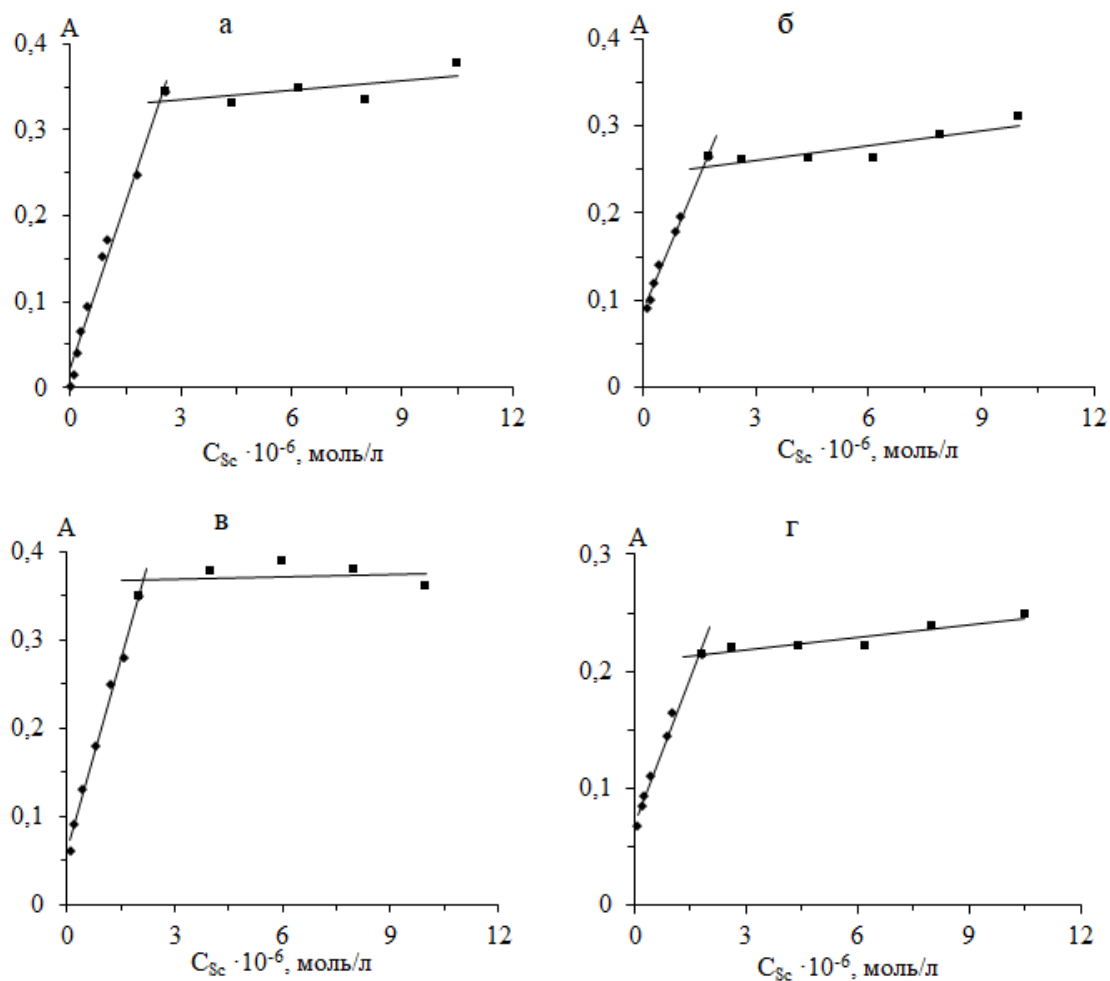


Рис. 4.17. Залежність оптичної густини системи ЕХЦ-FO-Sc(III) від концентрації металу. Полімер: FO4400 (а), FO4650 (б), FO4700 (в), FO4990SH (г). рН 5,5.

$$C_{\text{ЕХЦ}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, C_{\text{КПАА}} = 16 \text{ мг/л}, \lambda = 620 \text{ нм}, l = 2 \text{ см}$$

Характеристики градуювальних графіків наведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Характеристики градуювальних графіків для визначення скандію(III)

Система	Рівняння градуювального графіка	R^2	Інтервал лінійності, мкг/л
ЕХЦ-FO4400-Sc(III)	$A = 4,304C + 0,006$	0,988	4 – 40
ЕХЦ-FO4650-Sc(III)	$A = 3,144C + 0,099$	0,9880	2 – 45
ЕХЦ-FO4700-Sc(III)	$A = 3,39C + 0,059$	0,9890	2 – 72
ЕХЦ-FO4990-Sc(III)	$A = 1,916C + 0,068$	0,9870	2 – 79

Отримані дані, а також літературні дані для деяких систем узагальнені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Спектрофотометричні характеристики комплексів металів у присутності модифікаторів різної природи (чисельник – система з модифікатором, знаменник – без модифікатора).

Аналітична система	pH _{опт}	$\varepsilon \cdot 10^4$ * (pH) моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹	λ_{max} , нм	Межа визначення ПЕ, мг/л
Модифікатор – ПЕ				
<u>Cu(НФФ):ПГМГ [172]</u> CuНФФ [172]	<u>5–9</u> 7–9	<u>6.9 (5.5)</u> 3.5 (5.5)	<u>585</u> 513	0,003
<u>Cu(НФФ):КПАА FO</u> CuНФФ [172]	<u>5–6</u> 7–9	<u>7.3 (5.0)</u> 3.5 (5.5)	<u>600</u> 513	0,12
<u>Cu(ФФ):ПВПД [172]</u> CuФФ [172]	<u>8–10</u> 7–9	<u>8.6 (9.0)</u> 4.3 (9.0)	<u>543</u> 510	–
<u>Co(ДСФФ):ПГМГ [172]</u> Co(ДСФФ) [172]	<u>8–11</u> 10–12	<u>6.6 (9.0)</u> 2.2 (9.0)	<u>535</u> 535	–
<u>Al(СФ):ПГМГ [173]</u> Al(СФ) [173]	<u>4–6</u> 5–6	<u>8.0 (4.6)</u> 4.4 (4.6)	<u>540</u> 530	0,04
<u>Mo(ДСФФ):ПГМГ []</u> Mo(ДСФФ) [173]	<u>1.5–3.0</u> 2.0–3.0	<u>12.5 (3.0)</u> 2.0 (3.0)	<u>570</u> 475	0,03
<u>Mo(БПЧ):ПСПМГ [172]</u> Mo(БПЧ) [151]	<u>1–2</u> 2–6	<u>4.8 (1.5)</u> 0.5 (4.3)	<u>623</u> 550	–
<u>Mo(БПЧ):КПАА FO</u> Mo(БПЧ) [151]	<u>4–5 (1-7)*</u> 2–6	<u>5.8 (4.3)</u> 0.5 (4.3)	<u>605</u> 550	0,1
<u>Sc(XAS):КПАА FO</u> ScXAS [174, 194]	<u>4–5 (2-7)*</u> 3–5	<u>6.8 (5.0)</u> 1.2 (5.0)	<u>620</u> 540	
<u>Sc(XAS):ПСПМГ [174]</u> ScXAS [174, 194]	<u>4–6 (3-8)*</u> 3–5	<u>4.8 (5.0)</u> 1.2 (5.0)	<u>610</u> 540	
<u>Sc(EXI):КПАА FO</u> ScEXI [174, 194]	<u>5–6 (2-7)*</u> 3–5	<u>2.6 (5.5)</u> 2.3 (5.5)	<u>600</u> 535	
<u>Sc(EXI):ПСПМГ</u> ScEXI [174, 194]	<u>5–6 (3-9)*</u> 3–5	<u>1.8 (5.5)</u> 2.3 (5.5)	<u>595</u> 535	
Модифікатор – катіонна ПАР				
<u>Cu(НФФ):ЦПХ [171]</u> Cu(o-НФФ)				
<u>Cu(ДСФФ):ЦПХ [171]</u> Cu(ДСФФ)	<u>6–7</u> 7–10	<u>11 (5.0)</u> 8 (7.0)	<u>595</u> 595	
<u>Co(ДСФФ):ЦПХ [171]</u> Co(ДСФФ)	<u>6–10</u> 7–11	<u>14 (8.0)</u> –	<u>655</u> 560	
<u>Al(ДСФФ):ЦПХ [171]</u> Al(ДСФФ)	<u>3–7</u> 5	<u>6,5</u> –	<u>580</u> 520	
<u>Mo(ДСФФ):ЦПХ [171]</u> Mo(ДСФФ)	<u>3 M H₂SO₄–pH 4</u> 1–7	<u>10 (1.0)</u> –	<u>590</u> 540	

Таблиця 4.5 (продовження)

<u>Mo(БПЧ):ЦПХ [151]</u>	<u>3M H₂SO₄-pH 2</u>	<u>8.0 (1.0)</u>	<u>620</u>	
Mo(БПЧ)	2 – 6	0.5 (4.3)	550	
<u>ScXAS:ЦПХ</u>	<u>4–5 (3-9)*</u>	<u>14 (5.0)</u>	<u>620</u>	
ScXAS	3–5	1.2 (5.0)	540	
<u>ScEXЦ:ЦПХ [170]</u>	<u>5–6 (2-7)*</u>	<u>13 (5.5)</u>	<u>595</u>	
Sc(EXЦ)	3–5	2.3 (5.5)	535	
*Молярні коефіцієнти комплексів розраховані з тангенсу кута нахилу градувального графіку для іону металу				
**Інтервал утворення комплексу				

З табл. 4.5 можна зробити висновок, що модифікуюча дія полімерних і мономерних ПАР на утворення хелатних комплексів є аналогічною. В обох випадках для більшості систем спостерігається батохромний зсув смуги поглинання комплексу, гіперхромний ефект, розширюється інтервал рН комплексоутворення по відношенню до немодифікованого комплексу. Це підтверджує те, що КПАА і інші ПЕ можна з успіхом використовувати для модифікації реакцій йонів металів з органічними реагентами. Проте, молярний коефіцієнт комплексних сполук при визначенні йонів металів при використанні мономерних ПАР вище, ніж для полімерних. Також, як правило, більшою є контрастність реакцій. Істотною перевагою при використанні ПФ є те, що їх оптимальна концентрація в 45 разів менше концентрації ЦПХ (4 мг/л проти 180 мг/л) [175].

Для системи Мо-БПЧ інтервал утворення комплексу при модифікації ПЕ та мономерними ПАР практично співпадає. Проте у випадку мономерного ПАР інтервал оптимальної кислотності зміщений у більш кислу ділянку, більша контрастність реакції, вищий молярний коефіцієнт світлопоглинання. У порівнянні з немодифікованою системою молярний коефіцієнт збільшується в 6 разів, збільшується контрастність реакції ($\Delta\lambda = 55$ нм). При порівнянні з іншим ПЕ (ПСПМГ) можна сказати, що у випадку ПСПМГ оптимальний інтервал рН більш сильно зміщений у кислу ділянку, є трохи вищою контрастність реакції, проте молярний коефіцієнт світлопоглинання є трохи меншим. Тобто, суттєвих переваг чи недоліків при порівнянні не помітили.

Для системи Со-ДСФФ оптимальний інтервал рН комплексоутворення у випадку ЦПХ ширше, удвічі більший молярний коефіцієнт світлопоглинання.

Для системи Мо-ДСФФ у випадку мономерного ПАР оптимальний рН комплексоутворення значно сильніше зміщений у більш кислу ділянку аж до 3М H_2SO_4 , більша контрастність, але молярний коефіцієнт світлопоглинання є вищим для ПЕ (ПГМГ).

Для системи Cu-НФФ при модифікації іншим ПЕ (ПГМГ) у випадку КПАА трохи вищою є контрастність реакції, інші хіміко-аналітичні параметри є подібними.

Підсилення світлопоглинання хелатних комплексів при введенні полімеру використано у даній роботі для розробки простої, високочутливої, експресної методики визначення катіонних полімерних флокулянтів поліакриламідного типу марки ФО. У порівнянні з подвійними системами барвник-флокулянт використання ІА полімерних флокулянтів з аніонними комплексними сполуками $\text{Cu}(\text{НФФ})_2$ та $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$ має ту перевагу, що заважаюча дія багатьох речовин є суттєво меншою, в тому числі сильних електролітів, йонів металів [176]. Це робить можливим визначення цього типу флокулянтів у природних водах, які мають помірний ступінь мінералізації. Чутливість методик є достатньою для визначення флокулянтів на рівні ГДК і менше, але недостатньою для контролю їх вмісту при використанні в якості флокулянтів, що потребує пошуку інших більш чутливих реакцій. Як показано у табл. 4.5, чутливість визначення ПФ сильно залежить від природи полімеру та хелатного комплексу.

Важливо, що при використанні запропонованих аналітичних реагентів кут нахилу градувальної залежності не залежить від густини заряду полімеру, що дало змогу використовувати один графік для визначення усіх типів флокулянтів серії ФО.

У таблиці 4.6 узагальнені спектральні характеристики хелатних комплексів та їх йонних асоціатів з КПАА.

Таблиця 4.6

Вплив КПАА на утворення ІА хелатних комплексних сполук та їх ІА з КПАА

Система	$\epsilon_{\text{Me-OP}} \times 10^4$; $\lambda_{\text{max}}; \text{pH}$	$\epsilon_{\text{Me-KPAA-OP}} \times 10^4$; $\lambda_{\text{max}}; \text{pH}$	$\epsilon_{\text{KPAA}} \times 10^4$; $\lambda_{\text{max}}; \text{pH}$
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
ScХАЗ:КПАА	1,2; 560; 4,0	6,8; 620; 5,5	1,4; 620; 5,5
Sc(ЕХЦ) ₂ :КПАА	2,3; 540; 5,0	2,6; 580; 5,5	1,2; 580; 5,5

У літературі присутні численні дані щодо молярних коефіцієнтів за металом для модифікованих та немодифікованих потрійних комплексів. Ми зробили спробу використати ці дані для передбачення того, якою буде чутливість методики при використанні таких систем для визначення флокулянтів. При дослідженні взаємозв'язку між молярними коефіцієнтами світлопоглинання за флокулянтом та молярними коефіцієнтами світлопоглинання за металом для немодифікованих та модифікованих систем виявився дещо несподіваний факт. Хоча молярні коефіцієнти світлопоглинання для різних подвійних систем відрізняються до 10 разів і більше, молярний коефіцієнт для ПЕ коливається в значно менших границях і повністю відсутня залежність між ними (рис. 4,19, $R^2 = 0,3687$).

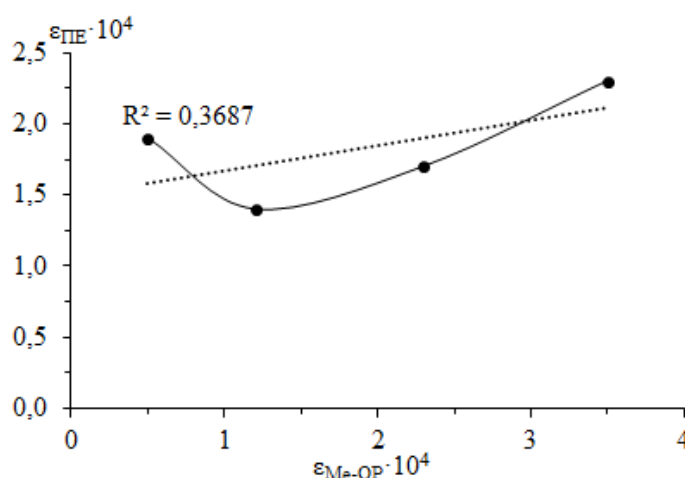


Рис. 4.18. Залежність між молярним коефіцієнтом світлопоглинання за флокулянтом та молярним коефіцієнтом світлопоглинання немодифікованого комплексу

Якщо порівнювати молярний коефіцієнт світлопоглинання для потрібних комплексів за флокулянт та за металом, то у всіх випадках молярний коефіцієнт за флокулянт є значно меншим.

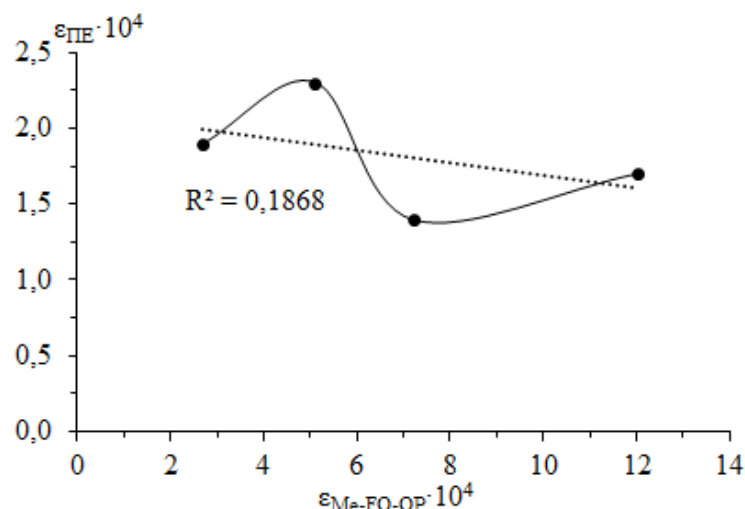


Рис. 4.19. Залежність між молярним коефіцієнтом світлопоглинання за флокулянт та молярним коефіцієнтом світлопоглинання за металом

Видно, що залежність між ними також відсутня ($R^2 = 0,1868$). З цього можна зробити висновок, що для визначення флокулянтів підходить будь-який хелатний комплекс з ϵ більше $3 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹

У таблиці 4.7 наведено оптимальні умови для використання хелатних комплексів з КПАА для визначення КПАА, а у таблиці 4.8 – для визначення йонів металів.

Таблиця 4.7

Оптимальні умови для визначення КПАА за допомогою ІА деяких хелатних комплексних сполук з КПАА

Система	pH _{утворення} (pH _{опт})	C _{Me} , моль/л	C _{OP} , моль/л	Інтервал лінійності, мг/л	МВ _{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

Таблиця 4.8

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

Система	$pH_{\text{утворення}}$ ($pH_{\text{опт}}$)	$C_{\text{КПАА}}$, мг/л	$C_{\text{ор}}$, моль/л	Інтервал лінійності, мкг/л	MB_{Me} , мкг/л
$Mo(BПЧ)_2:КПАА$	3 – 5 (4,5)	10	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,0 – 6,0	0,35
$Cu(HФФ)_2:КПАА$	4 – 6 (5,0)	4	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,0 – 10,0	0,70
$ScXAZ:КПАА$	4 – 6 (5,5)	5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,1 – 4,0	0,04
$Sc(EXЦ)_2:КПАА$	4 – 6 (5,0)	4	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,1 – 2,0	0,04

Висновки до розділу 4

1. Вперше показано, що КПАА є ефективними модифікаторами реакцій визначення металів з органічними реагентами. У порівнянні з немодифікованими системами молярний коефіцієнт світлопоглинання збільшується у 6 – 12 разів, високою є контрастність реакцій ($\Delta\lambda = 65 - 85$ нм). Разом з тим показано, що катіонні ПАР переважають катіонні ПЕ за контрастністю та молярним коефіцієнтом світлопоглинання. Наприклад, при визначенні Молібдену для комплексу $Mo(VI)$ з БПЧ у випадку ЦПХ $\varepsilon = 8 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹, а у випадку КПАА $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹.

2. Знайдені оптимальні умови визначення катіонних поліакриламідів у вигляді ІА КПАА з хелатними комплексними сполуками $Mo(VI)$ з БПЧ, $Cu(II)$ з о-нФФ, $Sc(III)$ з ХАЗ (pH , концентрація КПАА, концентрація барвника, концентрація металу). Розроблені методики визначення катіонного поліелектроліту для інтервалу концентрацій 0,3 – 6 мг/л у вигляді ІА $Mo(BПЧ)_2:КПАА$ та $Cu(HФФ)_2:КПАА$, $Sc(III)$ у вигляді ІА $ScEXЦ:КПАА$ та $ScXAZ:КПАА$ з межею визначення $Sc(III)$ 0,04 мкг/л. Показані переваги таких аналітичних форм для визначення ПЕ. ІА катіонних ПЕ з аніонними хелатними комплексними сполуками мають високу стійкість, в тому числі до дії сильних електролітів. Вони не руйнуються навіть у сильно солоних водах. Чутливість та умовні молярні коефіцієнти методик є співставимими з випадком використання ІА ПЕ з барвниками, але ІА ПЕ з хелатними комплексами мають кращу

селективність по відношенню до сильних електролітів, іонів металів та інших речовин, що потребує подальшого вивчення.

3. Показано, що молярний коефіцієнт світлопоглинання за флокулянтном дуже мало залежить від природи хелатної комплексної і коливається в межах $(1,2 - 2,3) \cdot 10^4$ осн-моль·л⁻¹см⁻¹ і є значно меншим, ніж молярний коефіцієнт потрійної системи за металом. Єдиною вимогою при виборі хелатної комплексної сполуки для визначення ПЕ є те, щоб він мав $\epsilon_{Me} > 3 \cdot 10^4$ моль·л⁻¹см⁻¹.

4. Для ІА Мо(БПЧ)₂:КПАА та Cu(НФФ)₂:КПАА можна використовувати один градувальний графік у межах концентрацій від 0,3 до 6 мг/л для визначення ПЕ з різною густиною заряду.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ АНІОНІВ ТА НІТРОГЕНОВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА ВЗАЄМОДІЮ КПАА З ОРГАНІЧНИМИ БАРВНИКАМИ ТА ХЕЛАТНИМИ КОМПЛЕКСНИМИ АНІОНАМИ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІЗІ

Відомо, що сильні електроліти суттєво впливають на утворення ІА ПЕ з ОБ та в меншому ступені на утворення ІА ПЕ з хелатними комплексними сполуками. До цих пір не були запропоновані способи нівелювання такого впливу. У цій роботі досліджений вплив найбільш характерних для природних вод неорганічних аніонів на реакції утворення ІА ПЕ з ОБ та хелатними комплексними сполуками та запропонований ряд підходів, які дозволяють врахувати вплив сильних електролітів.

Такий вплив було вперше використано для розробки методик визначення аніонів сильних кислот. До цієї роботи вважалося, що такий вплив може бути тільки неселективним. Нами знайдені системи і умови, в яких можливе визначення одного аніону у присутності надлишку інших аніонів. Реакції утворення ІА ПЕ-ОБ раніше не використовувались для розробки методик визначення неорганічних йонів.

Останні два десятиріччя зросла кількість робіт, які присвячені розробці методик визначення активних речовин лікарських препаратів, що мають у своєму складі групи, здатні протонуватися у межах рН переходу моноаніонної форми сульфоталейнових барвників у дианіонну. Такі методики ґрунтуються, як буде показано, на тих же принципах впливу аналіту на кислотно-основні рівноваги барвників, які описані у розділі 3. Як виявилось в цій роботі, ПЕ можуть виступити як ефективні модифікатори реакцій нітрогеновмісних органічних сполук з ОБ. З використанням ПЕ можна значно покращити характеристики цих методик і значно розширити число сполук, які можна визначати.

5.1. Вплив неорганічних аніонів на взаємодію КПАА з органічними барвниками

Однією з найбільш серйозних причин, що стримують більш широке застосування йонних асоціатів барвників з ПЕ в аналізі, є конкуруючі рівноваги з іншими йонами, які можуть бути присутніми в розчині. Стійкість йонних асоціатів ОБ з ПЕ і аніонами простих солей у таких системах виявляється співставимою. Тому введення надлишку сторонніх йонів здатне привести до часткового або повного руйнування ІА ОБ з ПЕ. [177]

Нами оцінено вплив концентрації типових аніонів, присутніх у природних водах (рис. 5.1) на утворення ІА БФС з КПАА, в тому числі хлорид-, сульфат-, нітрат-, карбонат-, та ортофосфат-йонів. Вимірювання проводились при двох довжинах хвиль. 550 нм відповідає максимуму поглинання агрегованої форми барвника, а 590 нм – максимуму двозарядної аніонної форми барвника. Як виявилось, вплив аніонів на оптичну густину розчину суттєво відрізняється в залежності від того, при якій довжині хвилі ми фіксуємо такий вплив.

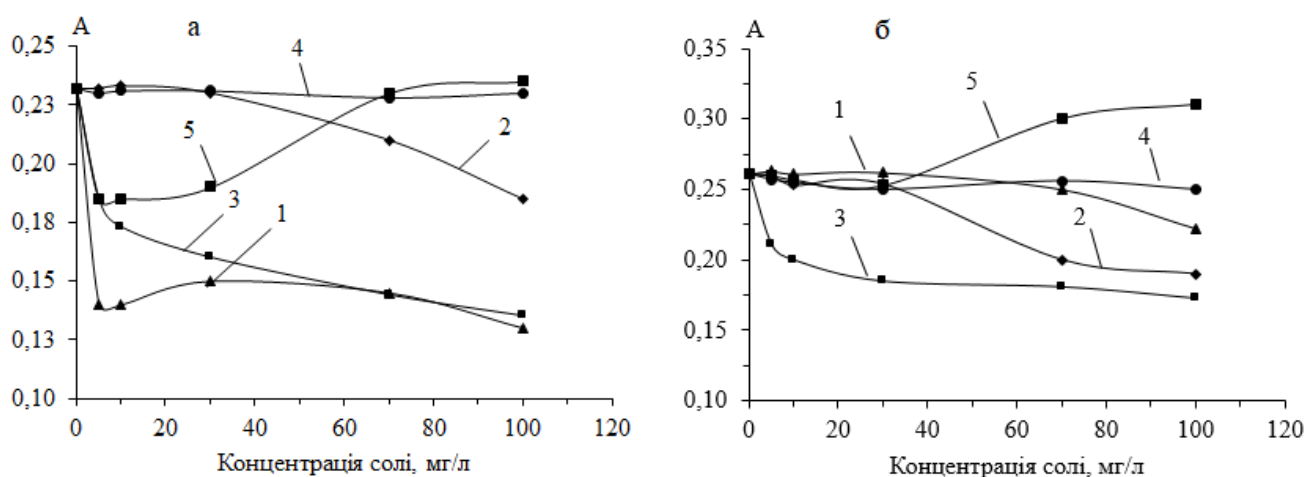


Рис. 5.1 Залежність оптичної густини асоціата БФС-FO4990 в присутності неорганічних солей. $\lambda = 550$ нм (а), 590 нм (б), pH = 3,6, (0,01 М ацетатний буферний розчин), $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{полім}} = 24$ мг/л ($1,2 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л), $l = 1$ см. Солі: 1 – Na₂SO₄, 2 – NaCl, 3 – NaNO₃, 4 – Na₂HPO₄, 5 – Na₂CO₃

В обох випадках фосфат-йони не заважають утворенню ІА ПЕ-БФС в інтервалі концентрацій до 0,1 г/л, а хлорид-йони – до 0,03 г/л. Карбонат-йони не

впливають на світлопоглинання діаніонної форми барвника до концентрації 0,03 г/л, у той час як агрегати барвника руйнується при дуже малих концентраціях карбонат-аніону. Найбільш сильно впливає на утворення ІА ПЕ-БФС введення в розчин нітрат-йонів.

Схожа ситуація спостерігається і для БКП (рис. 5.2.). На світлопоглинання практично не впливають фосфат-йони. Але на відміну від БФС найбільш сильно ІА БКП-КПАА руйнують сульфат-йони. Концентрація натрій сульфату 1 мг/л призводить до руйнування ІА КПАА-БКП на 11%. Хлорид і нітрат-аніони не заважають до концентрацій 20 і 10 мг/л відповідно. Карбонат-аніони заважають починаючи з концентрації 2 мг/л.

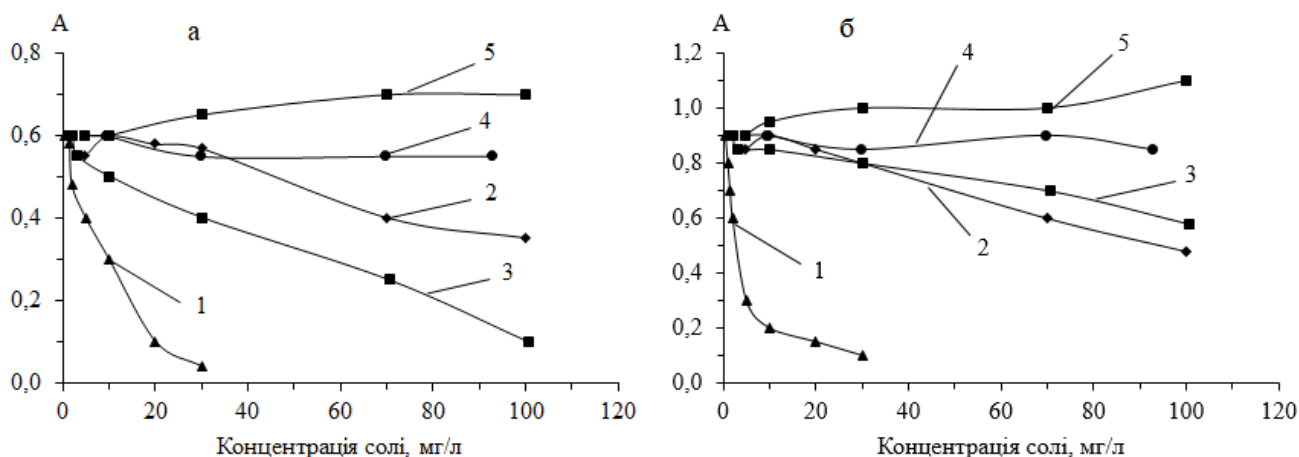


Рис. 5.2. Залежність оптичної густини ІА FO4880-БКП у присутності неорганічних солей. $\lambda = 550$ нм (а), 590 нм (б), рН = 4,65, ацетатна буферна суміш,

$C_{\text{БКП}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{полім}} = 24$ мг/л ($1,2 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л), $l = 1$ см.

Соли: 1 - Na_2SO_4 , 2 - NaCl , 3 - NaNO_3 , 4 - Na_2HPO_4 , 5 - Na_2CO_3



З рисунків 5.1 та 5.2. видно, що неорганічні солі з різною силою впливають на ІА КПАА-ОБ. Вони руйнують ІА ПЕ-ОБ з утворенням однозарядної аніонної форми барвника, тому при вимірюванні поглинання в максимумі діаніонної чи агрегованої форми барвника світлопоглинання зменшується (5.1). Існує область концентрацій солей, коли один аніон призводить до руйнування ІА КПАА-ОБ, а інші ще ні. Так, нітрат-аніони руйнують ІА КПАА-БФС, починаючи з 5 мг/л, тоді як вплив сульфат-, хлорид-, карбонат-аніонів у концентраціях до 30 мг/л не

проявляється (рис. 5.1a). Це дає принципову можливість визначення нітрат-аніонів у природних водах або інших об'єктах аналізу.

Для пояснення руйнуючого впливу неорганічних аніонів ми зробили спробу використати ліотропний ряд Гофмейстера. У цьому ряду за зменшенням енергії гідратації та впливу на властивості розчинника аніони розташовуються в наступному порядку: $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$.

Для БФС порядок розташування аніонів за їх руйнуючою дією на утворення ІА КПАА-ОБ є наступним: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$. Для БКП цей ряд виглядає дещо по іншому: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-}$. За виключенням положення фосфат-аніонів для БКП цей ряд співпадає з рядом Гофмейстера, а от у випадку БФС послідовність аніонів зворотня. Складається враження, що велику роль відіграє стійкість КПАА з великими аніонами.

ІА КПАА-БКП найлегше руйнується сульфат-аніонами (починаючи з 0,5 мг/л), при цьому хлорид-, нітрат-аніони не заважають до 10 мг/л. Такий селективний вплив нами запропоновано використовувати для визначення сульфат-йонів у різних типах вод.

На рисунку 5.3 представлений вплив хлорид-аніонів на визначення сульфат-аніонів за зменшенням оптичної густини ІА КПАА-БКП. 20-кратний надлишок хлорид-аніонів ($C_{\text{Cl}^-} = 20$ мг/л) по відношенню до сульфат-аніонів не заважає визначенню.

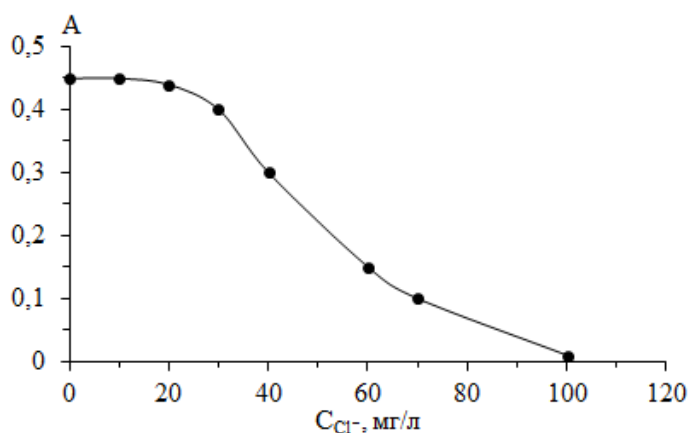


Рис.5.3. Залежність оптичної густини ІА БКП-КПАА від концентрації Cl^- в присутності SO_4^{2-} . $\lambda = 590$ нм, $\text{pH} = 4,65$, $C_{\text{БКП}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 24$ мг/л ($1,2 \cdot 10^{-4}$ осн-моль/л), $C(\text{SO}_4^{2-}) = 0,75$ мг/л, $l = 1$ см, розчин порівняння – вода

Оскільки в природних водах хлорид як правило міститься приблизно у співмірних кількостях, а нітрат – в набагато менших, ніж сульфат аніон, то нівелювати заважаючий вплив хлорид-аніонів можна простим розведенням.

Для визначення сульфат-йонів обрали рН 4,65, при якому спостерігалася максимальна різниця між оптичною густиною розчину барвника за відсутності та присутності КПАА (рис. 3.12). Оптимальна концентрація ІА КПАА-БКП була обрана як компроміс між точністю визначення малих концентрацій (нижня границя градуовального графіка) та величиною діапазону концентрацій (верхня границя градуовального графіка). Концентрація КПАА взята у достатньо великому надлишку для того, щоб гарантувати повне утворення ІА КПАА-БКП.

На рисунку 5.4. представлена залежність оптичної густини ІА КПАА-БКП від концентрації сульфат-аніонів. Дана залежність використана як градуовальний графік для визначення сульфат-аніонів за руйнуванням ІА КПАА-БКП.

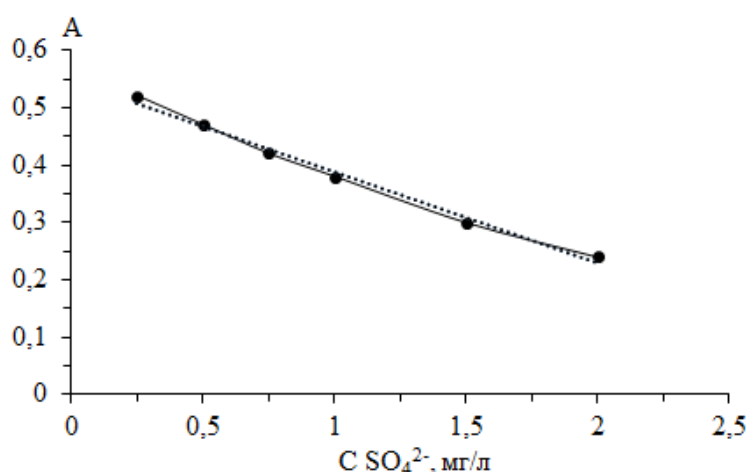


Рис. 5.4. Залежність оптичної густини ІА КПАА-БКП від концентрації SO_4^{2-} .

рН 4,65, $\lambda = 590$ нм, $C_{БКП} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{КПАА} = 14$ мг/л, $l = 2$ см

Характеристики градуовального графіка представлені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Характеристики градуовального графіка для визначення концентрації сульфат-аніонів

Рівняння градуовального графіку	Інтервал лінійності, мг/л	R^2
$A = -0,1718 \cdot C_{\text{сульфату}} + 0,6318$	0,5 – 10,0	0,9858

При введенні в систему КПАА-ХАЗ неорганічних солей (NaCl , KCl , KBr , Na_2SO_4) також спостерігаємо зменшення поглинання форми HR^{3-} при одночасному збільшенні поглинання H_2R^{2-} форми реагента, що вказує на руйнування ІА КПАА-ОБ. На рис. 5.5. та 5.6. представлені залежності оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від концентрації неорганічних солей (NaCl , KBr , KCl , Na_2SO_4). Найбільше руйнування ІА КПАА-ХАЗ спостерігається в присутності Na_2SO_4 .

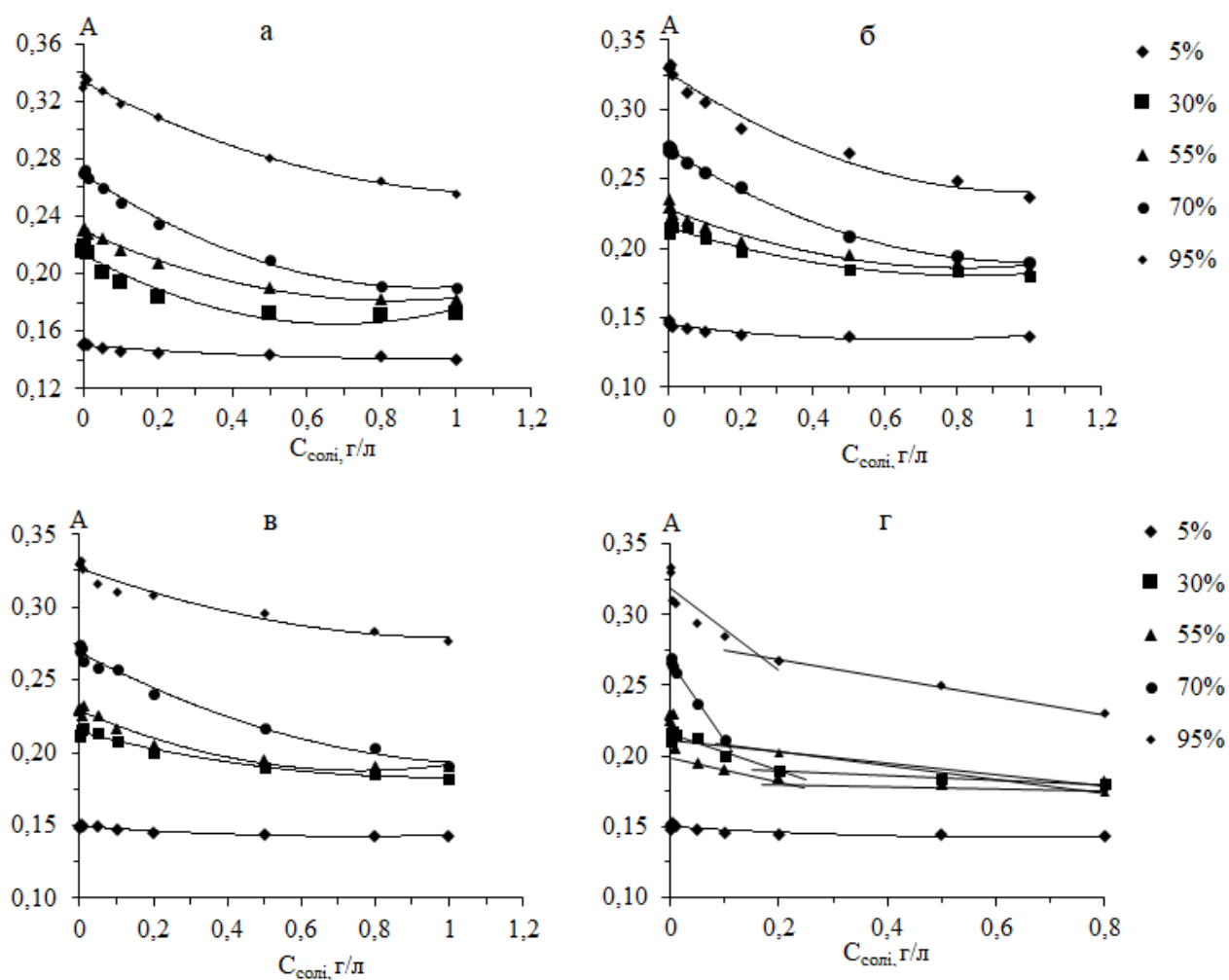


Рис. 5.5. Залежність оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від концентрації неорганічних солей NaCl (а), KBr (б), KCl (в), Na_2SO_4 (г). $\text{pH}=4,25$, $\lambda = 425$ нм.

$$C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, C_{\text{КПАА}} = 20 \text{ мг/л}$$

ІА КПАА-ХАЗ досить легко руйнуються. Концентрація солей, яка призводить до руйнування (NaCl , KCl , KBr , Na_2SO_4), складає біля 10 мг/л.

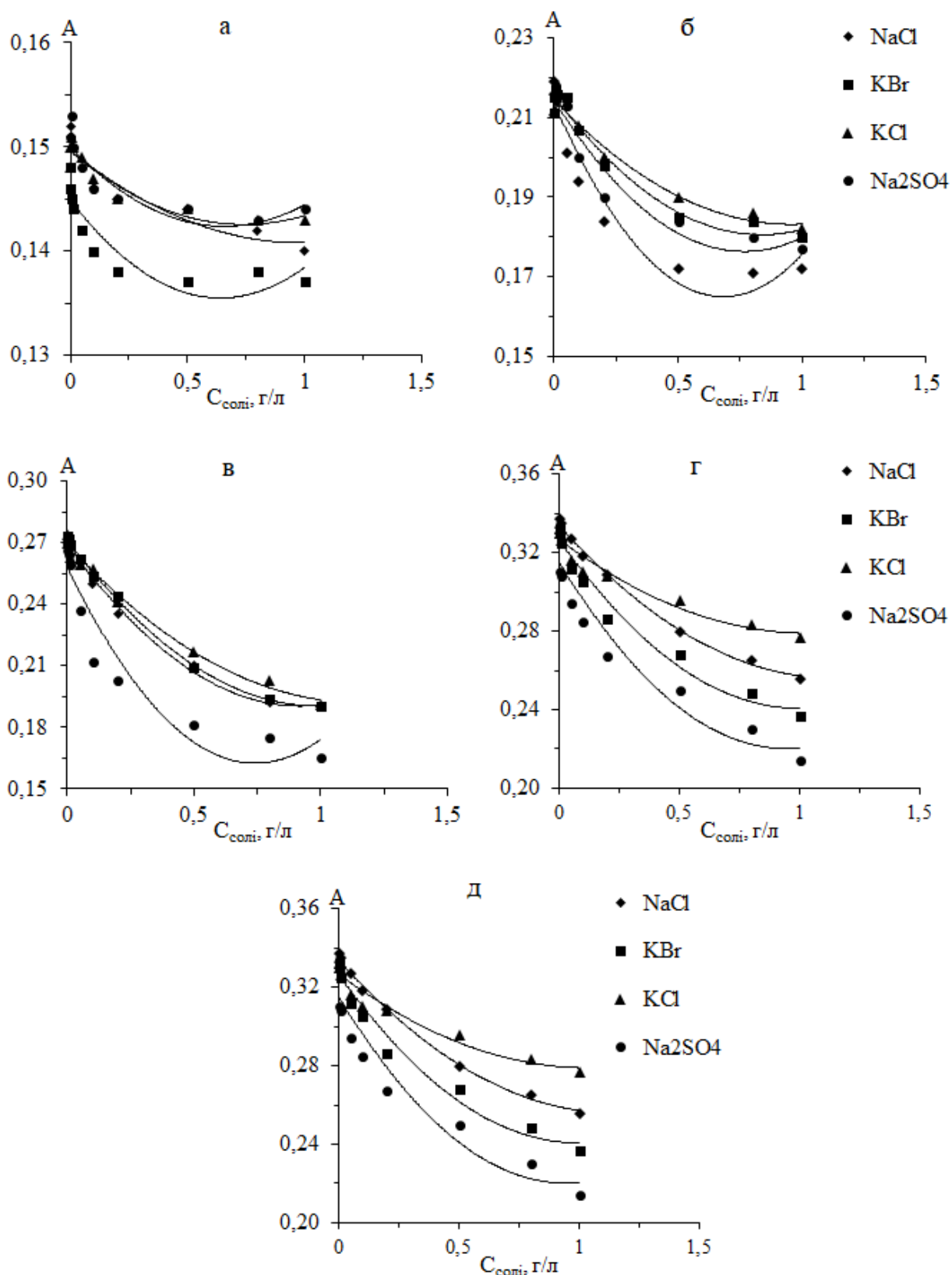


Рис. 5.6. Залежність оптичної густини ІА КПАА-ХАЗ від концентрації неорганічних солей. Густина заряду, %: 5 (а), 30 (б), 55 (в), 70 (г), 95 (д). рН=4,25, $\lambda = 425$ нм. $C_{\text{хаз}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 20$ мг/л

Аналогічно неорганічні солі впливають на ІА КПАА-БПЧ (рис. 5.7).

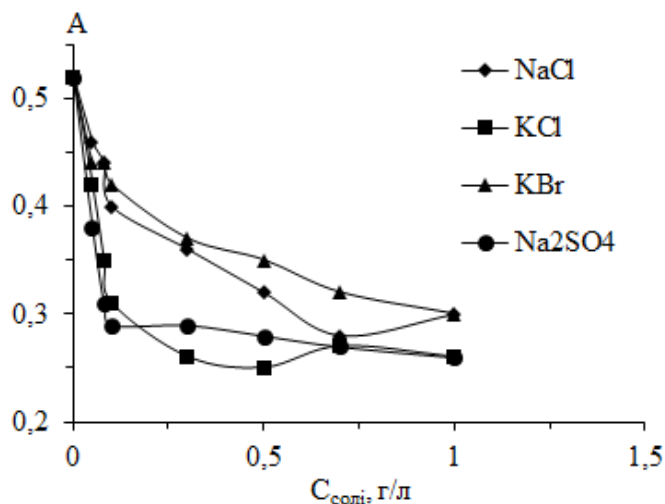


Рис. 5.7. Залежність оптичної густини ІА FO4650-БПЧ від концентрації неорганічних солей. $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{FO4650}} = 16$ мг/л, pH 4,3

У випадку ІА КПАА-БПЧ розташування аніонів за їх руйнуючою дією загалом відповідає ряду Гофмейстера. Оскільки ми використовували і солі Калію, це дозволило побачити вплив катіонів на утворення ІА ПЕ-ОБ. Виявилось, що солі Калію набагато сильніше руйнують ІА КПАА-БПЧ.

У присутності неорганічних солей спостерігаємо зменшення максимуму світлопоглинання при 570 нм (відповідає максимуму світлопоглинання ІА КПАА-БПЧ) і збільшення оптичної густини при 440 нм (відповідає максимуму світлопоглинання барвника) (рис. 5.8).

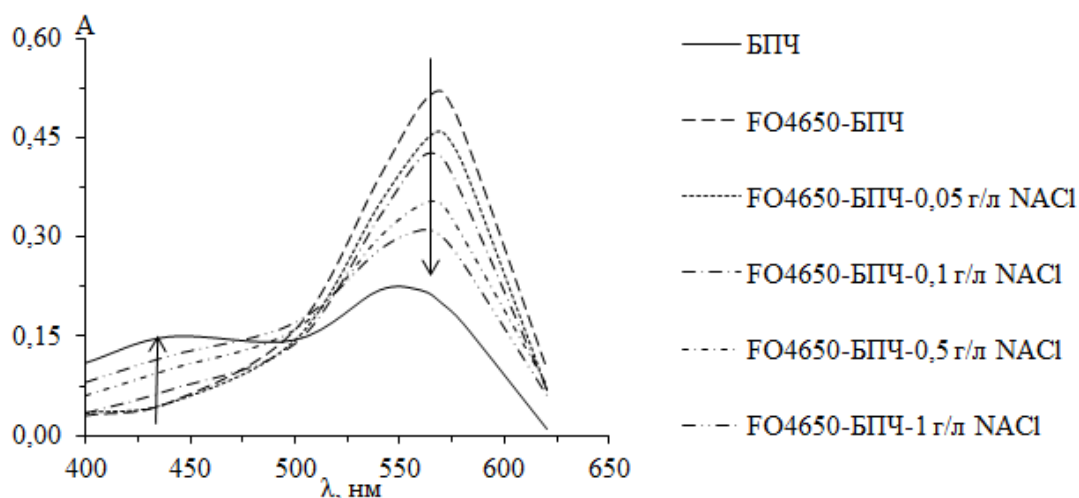


Рис. 5.8. Спектри поглинання БПЧ, ІА FO4650-БПЧ при різних концентраціях NaCl. $C_{\text{БПЧ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 16$ мг/л, pH 4,3

Нами оцінено стійкість деяких ІА КПАА-ОБ за руйнуючою дією хлорид-аніонів (рис. 5.9).

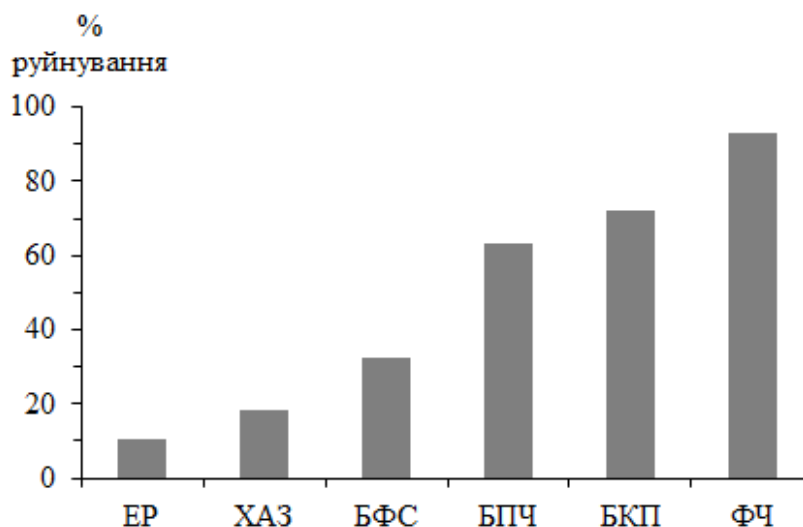


Рис. 5.9. Вплив природи барвника на руйнування ІА ОБ FO4990SH при дії NaCl у концентрації 0,5 г/л. $C_{\text{ОБ}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{КПАА}} = 14$ мг/л, $l = 2$ см

Найбільше руйнується при дії хлорид-аніонів ІА КПАА-ФЧ (майже на 93%), найменше – ІА КПАА-ЕР. Концентрація хлорид-аніонів 0,5 г/л призводить до руйнування ІА КПАА-ЕР лише на 10%.

Оскільки аніони, присутні у природних водах, призводять до руйнування ІА КПАА-ОБ, це викликає проблеми при використанні їх для визначення вмісту КПАА. Для компенсації впливу неорганічних молей можна запропонувати метод багатократних добавок (рис. 5.10).

Якщо вміст неорганічних солей (в даному випадку сульфату) такий, що викликає руйнування ІА ОБ-КПАА до 50%, то метод добавок дозволяє усунути їх вплив (рис. 5.10 а, б), а якщо концентрація солі досить велика, то результати визначення із застосуванням даного підходу виявляються завищеними.

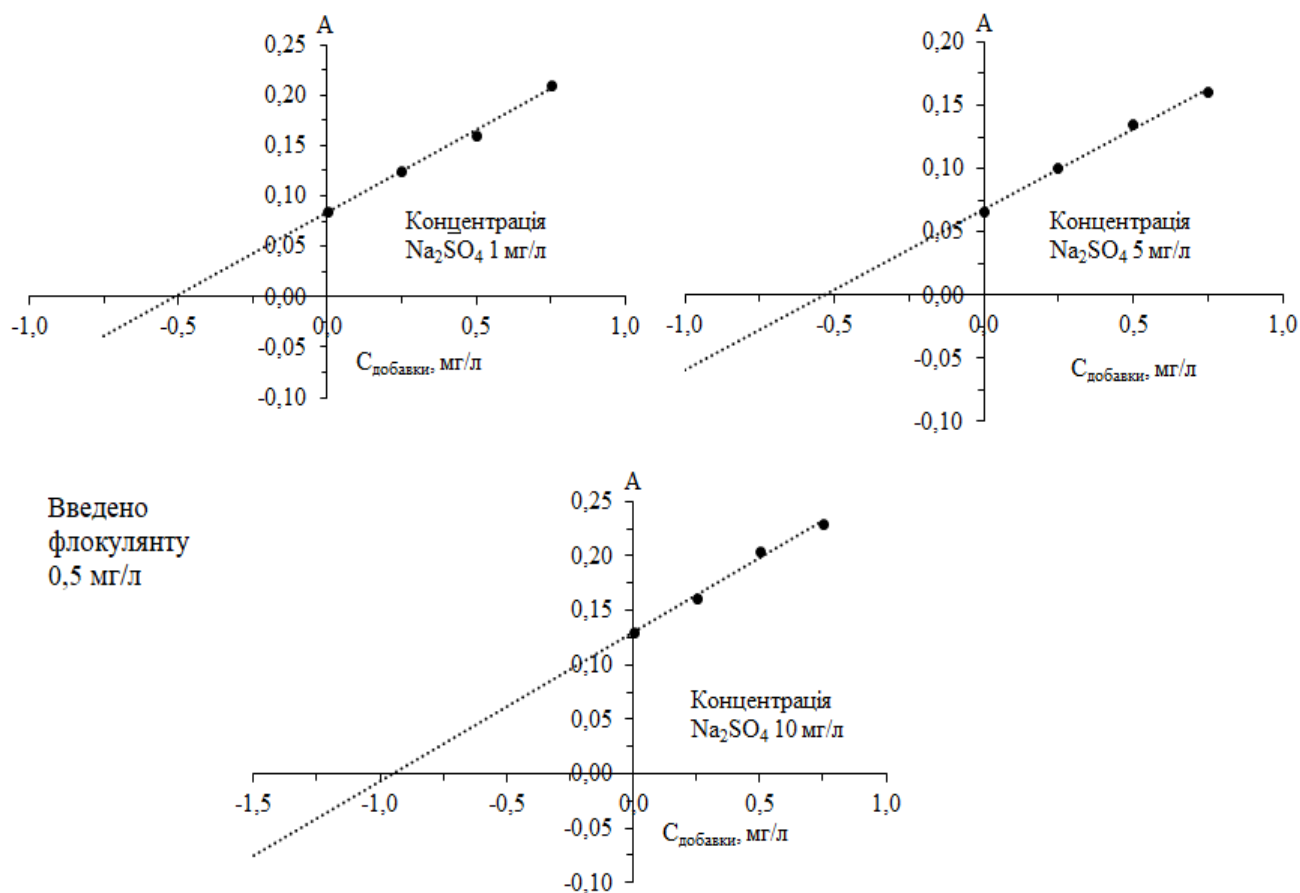


Рис. 5.10. Визначення КПАА у вигляді ІА КПАА-БКП за методом багатократних добавок. Вміст КПАА у модельному розчині– 0,5 мг/л

5.2. Вплив неорганічних аніонів на взаємодію КПАА з хелатними комплексними сполуками

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 у концентраціях як мінімум до 0,5 г/л не чинить помітного впливу на утворення ІА КПАА з хелатними комплексами. На рис. 5.11 проілюстровано вплив деяких неорганічних солей у концентрації 0,5 г/л на утворення ІА КПАА з $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$. Досліджені солі у концентрації до 0,5 г/л у межах похибки не змінювали оптичну густину ІА КПАА- $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$.

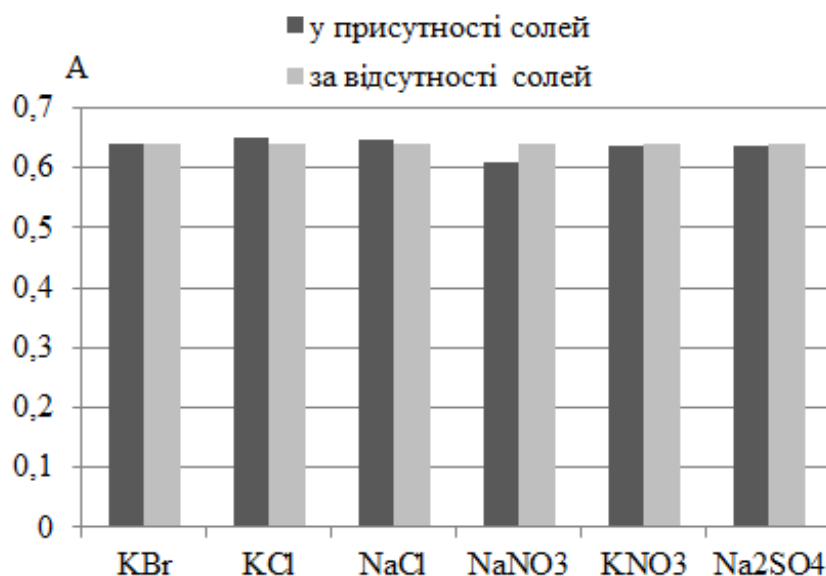
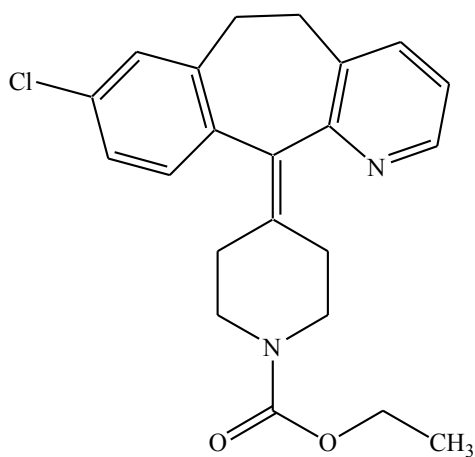


Рис. 5.11. Світлопоглинання ІА КПАА-Мо(БПЧ)₂ за відсутності та в присутності неорганічних солей. $C_{\text{БПЧ}} = C_{\text{Мо}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ПЕ}} = 16$ мг/л, $C_{\text{соли}} = 0,5$ г/л, $\lambda = 610$ нм, рН = 4,3

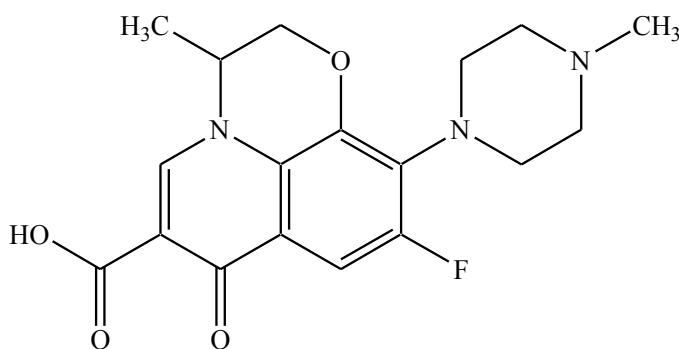
Можливим поясненням відсутності впливу неорганічних солей є різниця в поведінці аніона барвника і комплексного аніону по відношенню до взаємодії з полімером. Хелатний аніон є набагато більшим у порівнянні з аніоном барвника, має гідрофобні групи, що полегшує гідрофобну взаємодію. Ці фактори призводять до того, що йонно-асоціативний зв'язок з хелатним аніоном є набагато міцнішим, ніж з аніонами кислот [178].

5.3. Вплив нітрогеновмісних органічних сполук на взаємодію КПАА з органічними барвниками

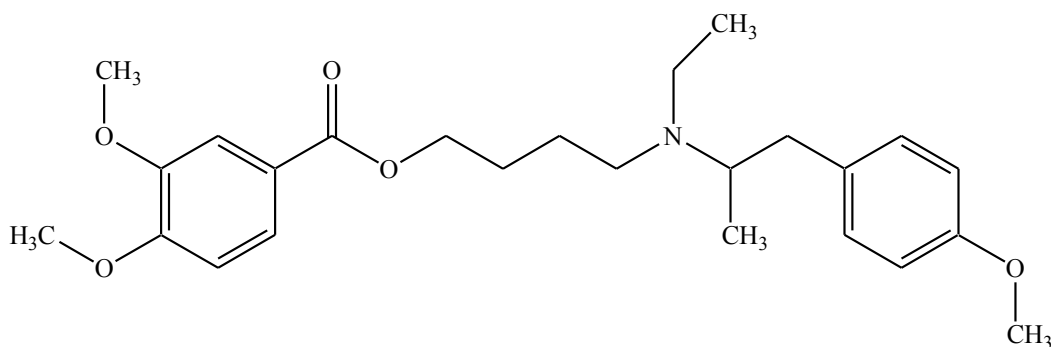
До складу лікарських препаратів часто входять активні речовини, які мають у своєму складі вторинні, третинні, первинні аміногрупи, або інші групи, здатні протонуватися у слабкокислому середовищі. Прикладом таких сполук є лоратадин, мебеверин, левофлоксацин.



Лоратадин



Левофлоксацин



Мебеверин

Такі речовини можуть досить легко перетворюватися у заряджені позитивно частинки. Це обумовлює їх здатність до утворення стійких іонних асоціатів з певними аніонними формами органічних барвників. Дана взаємодія була успішно застосована при розробці простих і експресних спектрофотометричних методик аналізу лікарських препаратів, які містять речовини з аміногрупою.

Втім при застосуванні цих аналітичних форм виникають певні проблеми. Частина з них полягає в тому, що передумовою таких реакцій є наступне. При тому рН, який є обраним для визначення, аміногрупа повинна бути протонованою. У той же час це повинен бути такий рН, при якому більша частина барвника (якщо ми кажемо про сульфоталеїнові барвники) має знаходитися в дианіонній формі, тому що більш стійкий ІА утворюється з однозарядною формою і тільки при цій умові при додаванні катіонної форми лікарської речовини відбудеться перехід дианіонної форми у моноаніонну і у спектрі відбудуться відчутні зміни. Якщо барвник буде в моноаніонній формі, то змін у спектрах не буде. Як була моноаніонна форма, так вона й залишиться. Можна,

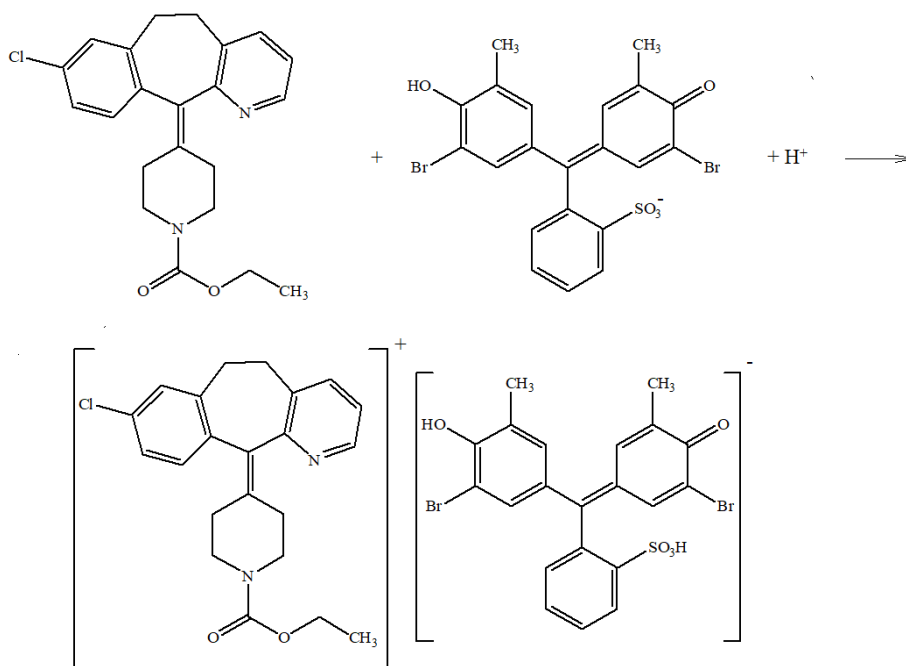
зрозуміло, підвищити рН, щоб надійно гарантувати перехід барвника у двохзарядну форму. Але при цьому, по-перше, не є гарантованим, що при такому високому рН аміногрупа є протонованою, а по-друге, якщо рН знаходиться далеко від pK_2 барвника у лужній ділянці, тоді рівновага вже не зміститься у бік однозарядної форми і ІА не буде утворюватися.

Враховуючи, що pK протонування аміногрупи знаходиться при pK від 4 до 7, а відповідні константи дисоціації барвників за другим ступенем мають pK теж від 4 до 7, ця передумова не виконується для більшості пар барвник-речовина з аміногрупою.

Наприклад, феноловий червоний має pK 7, тоді бажаним є рН 8, при якому концентрація дианіонної форми у 10 разів більша за моноаніонну однозарядну аніонну форму цього барвника. Але ж якщо лікарська речовина протонується повністю тільки при рН 4, 5 і т.п., то вона при рН 8 знаходиться у нейтральній формі і аж ніяк не може реагувати з аніоном барвника і змішувати рівновагу барвника у бік депротонованої форми за рівнянням:



Для БКП з Лоратадином можна зобразити наступну структуру йонного асоціату:



ПЕ утворюють з аніонними барвниками іонні асоціати, в яких відбувається полегшення дисоціації протонів і умовний рК барвника зміщується у кислу область на 1 – 4 одиниці рК. Тобто той же феноловий червоний має рК 4 і можна вибрати як оптимальний рН 5 чи 6, при якому лікарська сполука вже є надійно протонованою, що призведе до утворення ІА і зміщення рівноваги у бік однозарядної форми, яка є інтенсивно забарвленою.

Прикладом вказаних взаємодій є зміни у спектрах поглинання, які відбуваються при взаємодії між лоратадином та барвником бромкрезоловий пурпурний у присутності поліелектроліту FO 4800.

На рис. 5.12 представлені спектри поглинання БКП та БКП-ЛОР у присутності та відсутності КПАА FO4800.

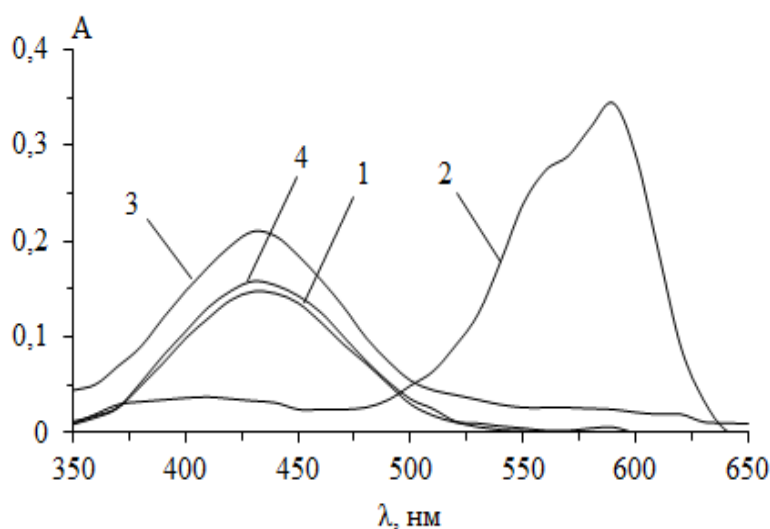


Рис. 5.12. Спектри поглинання розчинів БКП (1), FO4800-БКП (2), БКП-Лоратадин (3), БКП-FO4800-Лоратадин (4) при рН 4,0. $C_{\text{ЛОР}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{FO4800}} = 20$ мг/л, $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l = 1,0$ см

У спектрі БКП (крива 1) при рН 4 переважає смуга моноаніонної форми барвника, оскільки його рК дорівнює 6,23. Лоратадин при рН 4 знаходиться у протонованій формі, оскільки його рК дорівнює 5,25. Якщо до цього розчину додати лоратадин, то суттєвих змін у спектрі ми не побачимо (крива 3). Тобто в спектрі знову домінує смуга моноаніону з максимумом при 430 нм.

Треба було б проводити реакцію при рН 7, але там вже лоратадин знаходиться у непротонованій формі.

Інша справа, якщо взаємодія БКП та Лоратадину відбувається у присутності ПЕ FO4800.

Тоді у вихідному розчині барвника домінує вже смуга двозарядної форми барвника з максимумом при 590 нм (крива 2). Барвник має умовну константу дисоціації біля рК 4, і при рН 4 більша його частина вже є дисоційованою. При додаванні лоратадину до такого розчину утворюється йонний асоціат між протонованою формою лікарської сполуки та моноаніоном барвника. Рівновага зміщується у бік моноаніону, і у спектрі ми бачимо смугу цієї форми (крива 4). Зміни в спектрах вже є контрастними, і можна розробити просту і ефективну методику визначення лоратадину.

На рисунку 5.13 наведена залежність оптичної густини ІА FO4800-БКП та FO4800-БКП ЛОР від рН середовища.

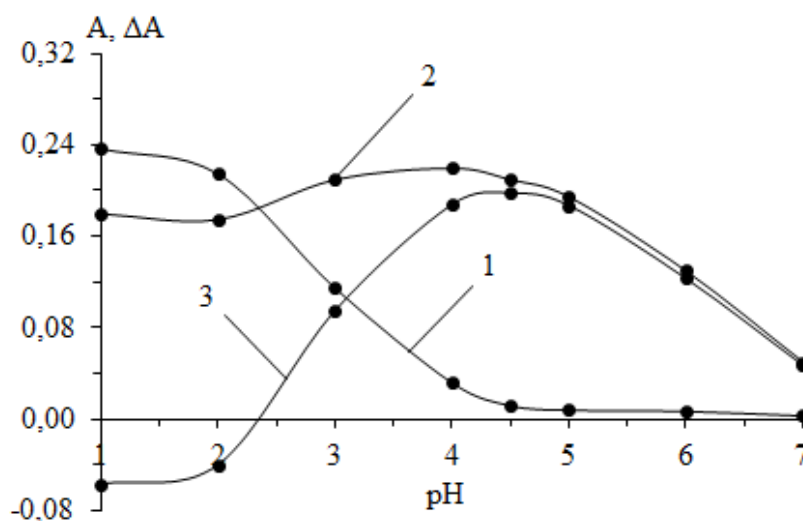


Рис. 5.13. Залежність оптичної густини ІА FO4800-БКП (1), FO4800-БКП-Лоратадин (2) та ΔA (3) від рН середовища. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ЛОП}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4800}} = 20$ мг/л, $l = 1,0$ см, $\lambda = 430$ нм

Оптимальним для взаємодії БКП з лоратадином у присутності КПАА є значення рН 4,0 – 5,0.

На рисунку 5.14 наведено залежність оптичної густини ІА БКП-КПАА-ЛОП від концентрації КПАА.

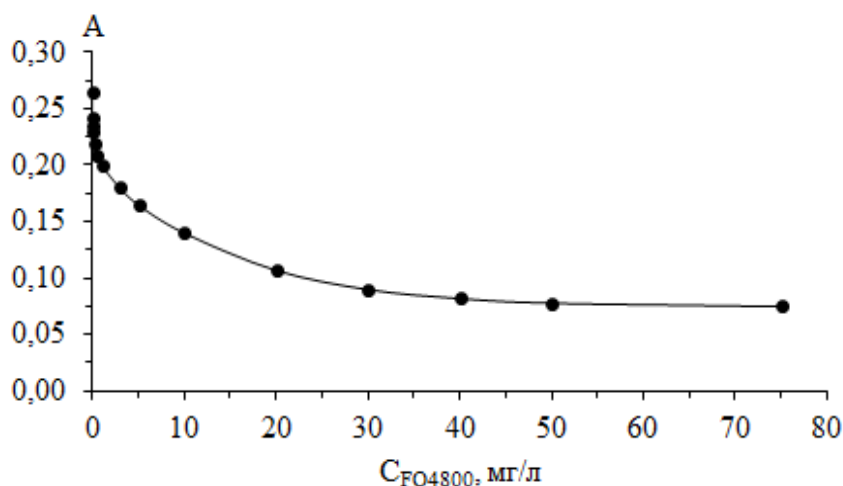


Рис. 5.14. Залежність оптичної густини системи FO4800-БКП-Лоратадин від концентрації FO4800, мг/л. $C_{БКП} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{ЛОР} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН 4,0, $l = 1$ см, $\lambda = 430$ нм

Оптимальна концентрація КПАА складає 40 мг/л.

На рисунку 5.15 наведено залежність оптичної густини від концентрації лоратадину.

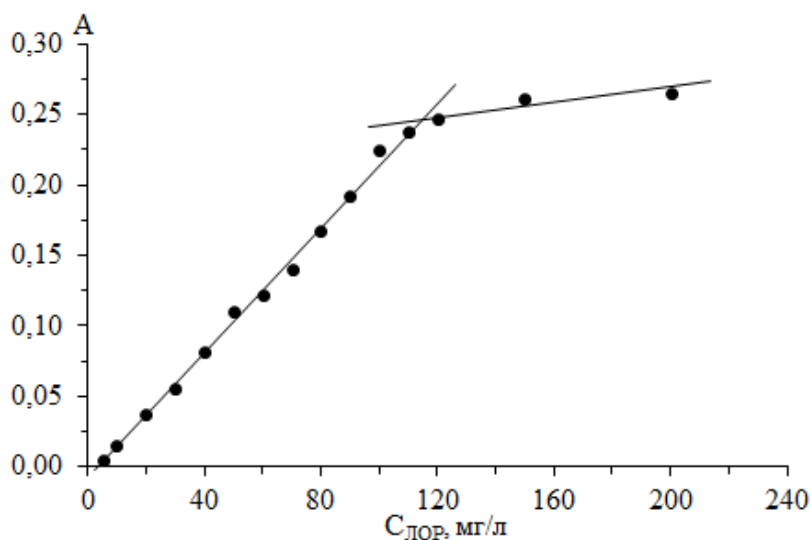


Рис. 5.15. Залежність оптичної густини системи БКП-Лоратадин-FO4880 від концентрації ЛОР, рН 4,0; $C_{БКП} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{FO4800} = 20$ мг/л, $l = 1$ см, $\lambda = 430$ нм

Залежність має лінійну ділянку, яку можна використовувати як градувальний графік для визначення лоратадину. Характеристики градувального графіка наведені у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Характеристики градуювального графіка для визначення концентрації лоратадину

Система	Рівняння градуювального графіка	Інтервал лінійності, мг/л	R ²
БКП-ФО-ЛОР	$A = 0,0021 \cdot C_{\text{ЛОР}} + 0,0043$	0,1 – 120,0	0,9976

Слід сказати, що пряма немодифікована реакція з аміносполуками є можливою тільки для третинних амінів. Для вторинних амінів вона є можливою тільки для певних барвників, а первинні аміни в цю реакцію не вступають. При модифікації можна без проблем використовувати для визначення вторинних амінів майже всі барвники, а також є можливість визначати і сполуки з первинною аміногрупою.

Другою системою, на якій ми продемонстрували можливості використання ПЕ, як модифікаторів реакцій визначення нітрогеновмісних лікарських препаратів, була реакція мебеверину з бромкрезоловим пурпуровим.

Як і у випадку лоратадину, ІА утворюється з однократно йонізованою формою барвника (рис. 5.16).

За відсутності КПАА різниця у спектрах БКП та БКП – мебеверин відсутня (рис. 5.17, криві 1 і 3), оскільки барвник існує у вигляді монаніону. При проведенні реакції з додаванням КПАА барвник при рН 4,5 існує переважно у дианіонній формі, і при реакції з мебеверином рівновага, хоч і не повністю, зміщується у бік моноаніону. У якості аналітичного сигналу можна застосовувати як зменшення світлопоглинання при 590 нм (максимум дианіону), так і збільшення оптичної густини при 430 нм (максимум моноаніону).

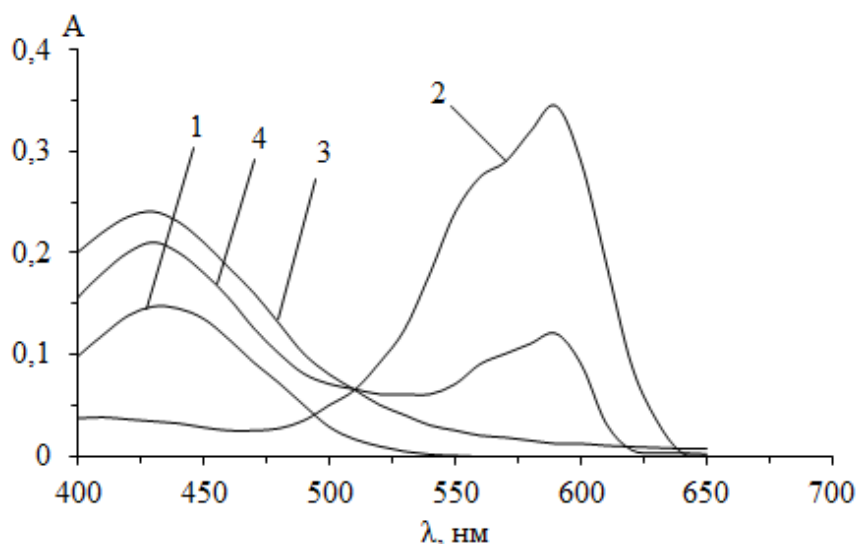
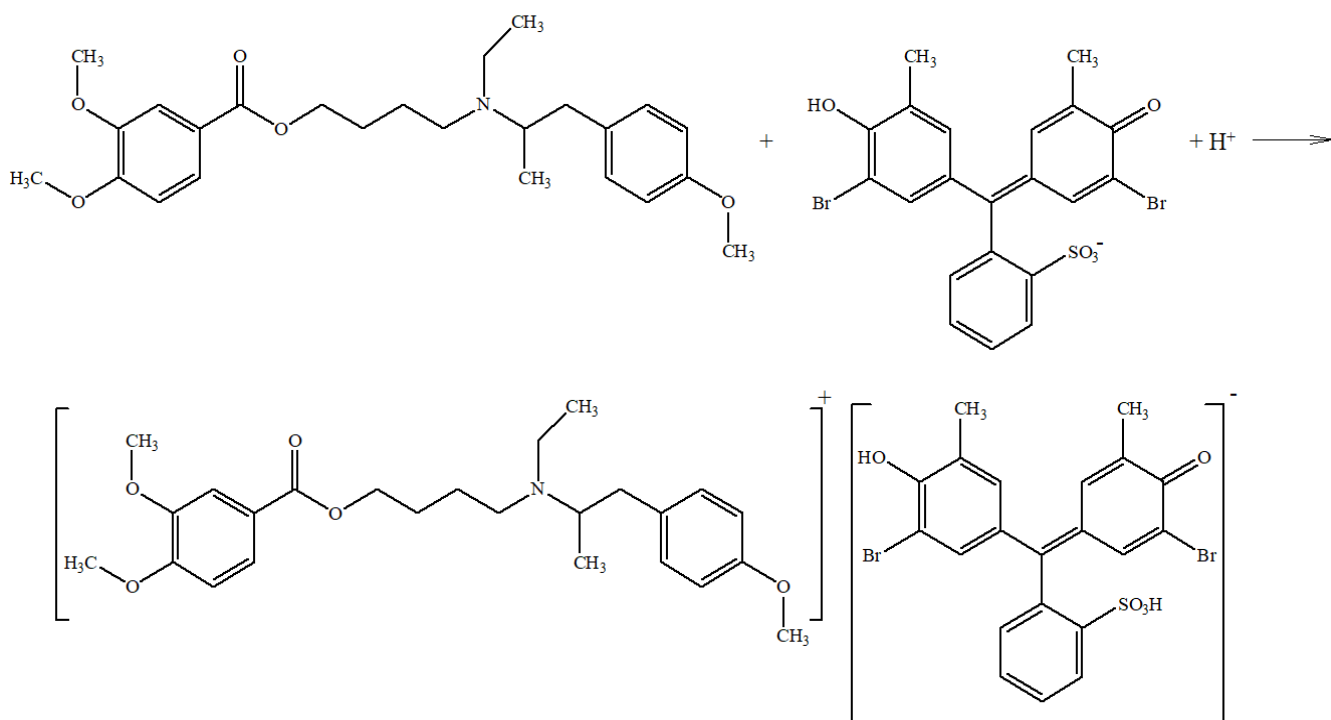


Рис. 5.16 Спектри поглинання БКП (1), БКП-FO4800 (2), БКП-Мебеверин (3) та БКП-FO4800-Мебеверин (4) при рН 4,5. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{МЕБ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4800}} = 20$ мг/л; $l = 1,0$ см

Схематично взаємодію БКП з мебеверином можна зобразити наступним чином:



Можна запропонувати наступну структуру іонного асоціату БКП з Мебеверином:



У присутності КПАА:



Мебеверин має третинну аміногрупу, яка легко протонується в кислому середовищі з утворенням позитивно зарядженого катіону. БКП має pK_2 6.5. Тому він повністю переходить у дианіонну форму при $\text{pH} > 7.5$. Ми бачимо, що оптимальний інтервал для проходження реакції є вузьким. Введення поліелектроліту за рахунок зміщення pK барвника дозволяє розширити інтервал pH для визначення таких сполук у більш кислу область (рис. 5.17). При модифікації КПАА умовна константа протонування БКП зміщується з 6,5 до 3,75. Тобто інтервал домінування дианіону розширюється приблизно до pH 4,75.

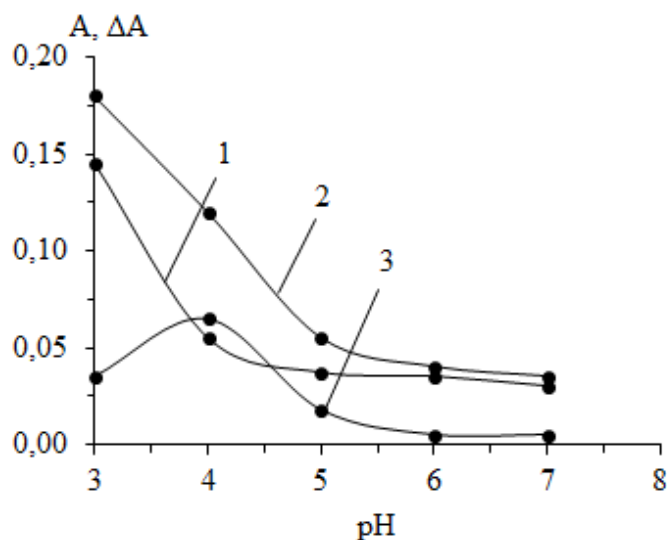


Рис. 5.17. Залежність оптичної густини ІА БКП-FO4880 (1), БКП-FO4880-Мебеверин (2) та ΔA (3) від pH середовища. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{МЕБ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4880}} = 15$ мг/л; $l = 1,0$ см. $\lambda = 430$ нм

На рисунку 5.18 наведено залежність оптичної густини ІА БКП-КПАА-Мебеверин від концентрації КПАА.

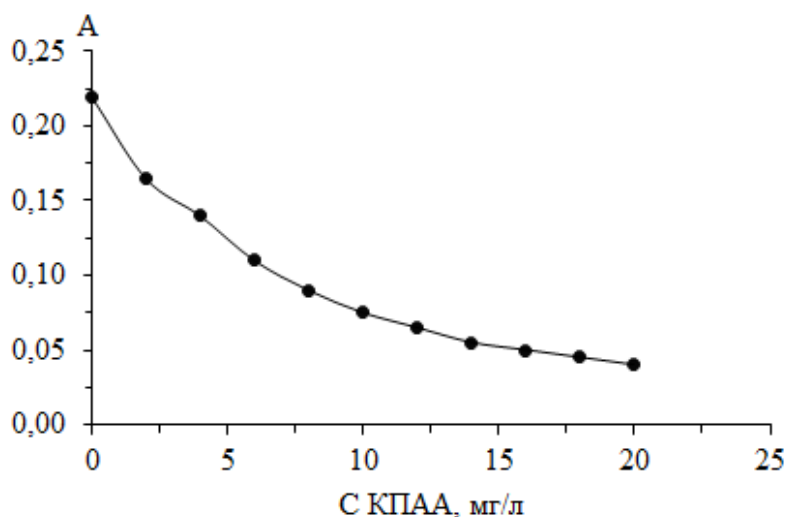


Рис. 5.18. Залежність оптичної густини системи БКП-Мебеверин-FO4800 від концентрації FO4800, мг/л. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{МЕБ}} = 5 \times 10^{-5} \text{ моль/л}$, pH 4,5, $l=1 \text{ см}$, $\lambda=430 \text{ нм}$

Оптимальна концентрація КПАА становить 15 мг/л.

На рис. 5.19 представлена залежність оптичної густини від концентрації мебеверину.

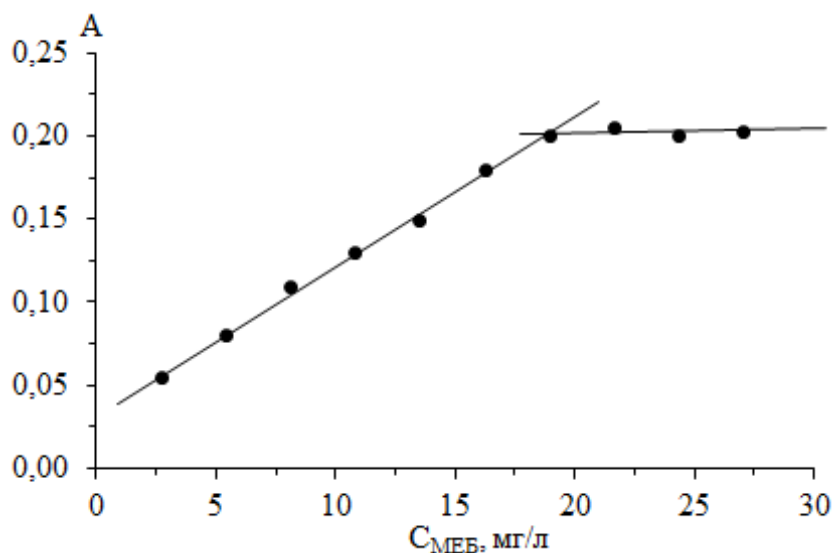


Рис. 5.19. Залежність оптичної густини системи БКП-Мебеверин-FO4800 від концентрації МЕБ, pH 4,5; $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{FO}} = 15 \text{ мг/л}$, $l=1 \text{ см}$, СФ-26, $\lambda=430 \text{ нм}$

Залежність має лінійну ділянку, яку можна використовувати як градувальний графік для визначення мебеверину. Характеристики градувального графіка наведені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Характеристики градуовального графіка для визначення концентрації
мебеверину

Система	Рівняння градуовального графіка	Інтервал лінійності, мг/мл	R ²
БКП-ФО-МЕБ	$A = 0,0482 \cdot C_{\text{МЕБ}} + 0,0329$	2,0 – 20,0	0,9970

Для левофлоксацину зміни у спектрах поглинання схожі на ті, що відбуваються у випадку лоратадину та мебеверину, а саме зникає смуга поглинання при 590 нм і збільшується при 430 нм (рис. 5.20).

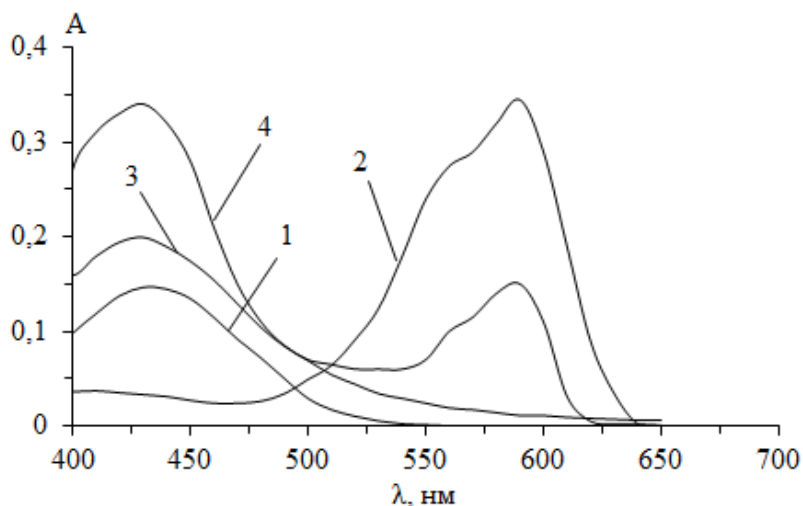
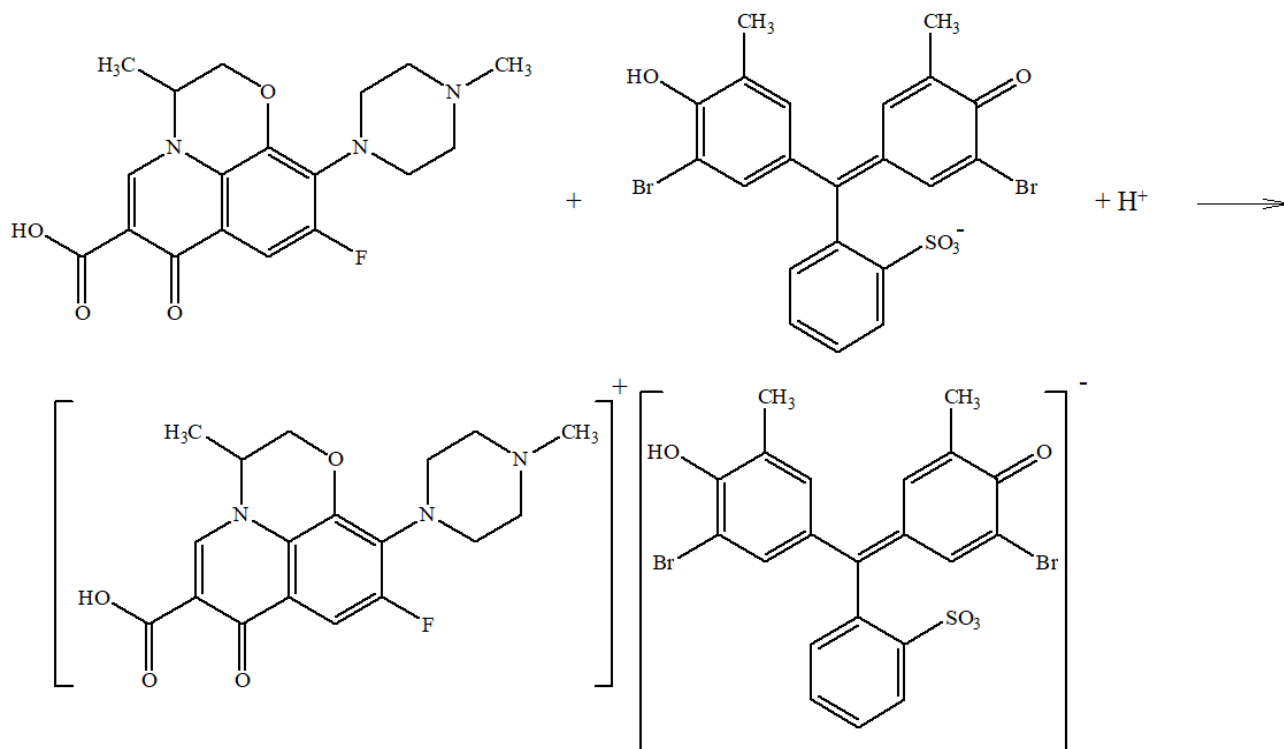


Рис. 5.20. Спектри поглинання БКП (1), БКП-ФО4880 (1), БКП-левофлоксацин (3) та БКП-ФО4880-Левофлоксацин (4) при рН 4,5. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

$$C_{\text{левофлокс}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } C_{\text{ФО4880}} = 20 \text{ мг/л; } l = 1,0 \text{ см.}$$

Схематично взаємодію БКП з левофлоксацином можна зобразити наступним чином:





Як оптимальний рН для взаємодії обрано рН 4 (рис. 5.21)

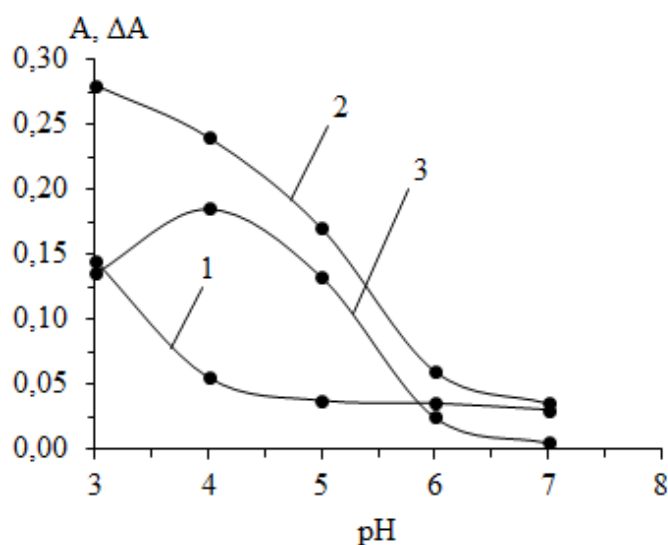


Рис. 5.21. Залежність оптичної густини ІА БКП-FO4880 (1), БКП-FO4880-левофлоксацин (2) та ΔA (3) від рН середовища.

$C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{левофлокс}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO4880}} = 15$ мг/л; $l = 1$ см, $\lambda = 590$ нм.

На рисунку 5.22 представлена залежність від концентрації КПАА. Як оптимальну обрано концентрацію 5 мг/л. (рис. 5.23). Для успішного проходження аналітичної реакції потрібно, щоб, по-перше, величина контрольного дослідження була якомога менша, а по-друге, щоб рівновага була якомога більше зміщена у бік

двозарядної аніонної форми (відповідно доля однозарядної і світлопоглинання при 430 нм було якомога меншим).

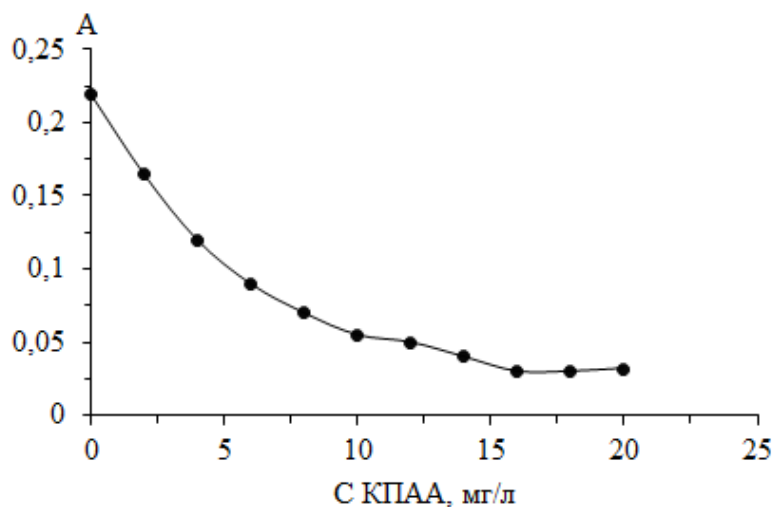


Рис. 5.22. Залежність оптичної густини системи БКП-левофлоксацин-FO4880 від концентрації FO4880. $C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Левофлокс}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$, pH 4,5, $l=1 \text{ см}$, $\lambda = 430 \text{ нм}$

На графіку залежності оптичної густини від концентрації левофлоксацину спостерігаємо лінійну ділянку, яку можна використовувати як градувальний графік для визначення левофлоксацину (рис. 5.23).

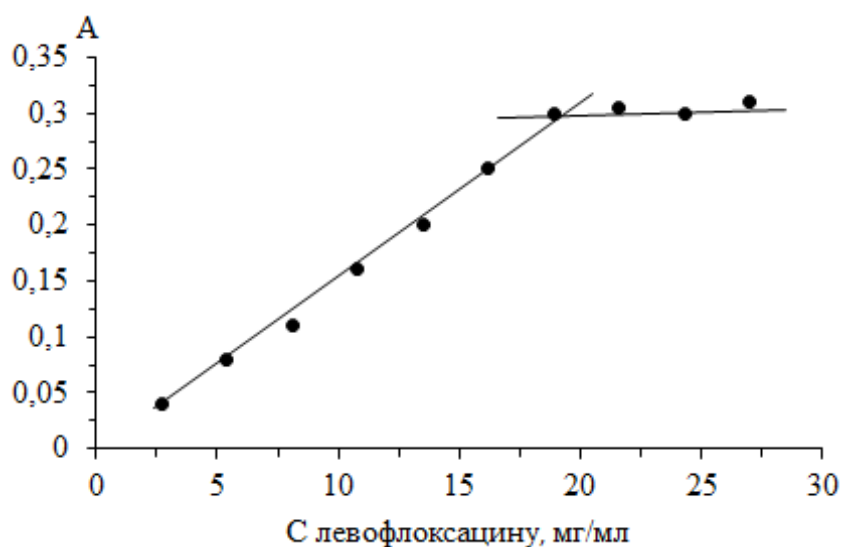


Рис. 5.23. Залежність оптичної густини системи БКП-Левофлоксацин-FO4880 від концентрації левофлоксацину, pH 4,0;

$$C_{\text{БКП}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, C_{\text{FO4880}} = 15 \text{ мг/л}, l=1 \text{ см}, \lambda = 430 \text{ нм}$$

Характеристики градувального графіка представлені у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Характеристики градувального графіка для визначення концентрації
левофлоксацину

Система	Рівняння градувального графіка	Інтервал лінійності, мг/мл	R ²
БКП-ФО-левофлокс	$A = 0,0864 \cdot C_{\text{левоф}} - 0,01$	2,0 – 20,0	0,9952

Узагальнені хіміко-аналітичні характеристики систем, які використовувались для визначення нітрогеновмісних органічних сполук наведені у таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

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

ІА	$\lambda_{\text{max}}^{\text{ІА}}, \text{нм}$	рН	$\varepsilon \cdot 10^{-4}, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$
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

Висновки до розділу 5

1. З'ясовано вплив типових для природних вод неорганічних аніонів на утворення ІА ОБ та хелатних комплексних аніонів з КПАА. Неорганічні солі руйнують ІА ОБ-КПАА, починаючи приблизно з 20 мг/л. Для окремих аніонів їх вплив є набагато більшим (сульфат, нітрат-йони), що дозволяє визначати їх селективно у присутності більшості інших солей. Руйнуючий вплив аніонів на утворення ІА барвник-ПЕ залежить від природи барвника. Для слабомінералізованих вод вплив солей можна компенсувати методом добавок.

2. ІА ПЕ з флуоресцеїновими барвниками є суттєво більш стійкими до дії неорганічних аніонів у порівнянні з сульфогфталейновими, що робить можливим використання методу градувального графіка для визначення КПАА.

3. Аніони сильних електролітів майже не впливають на оптичну густину ІА ОБ з хелатними комплексними аніонами. Підтверджено, що ці ІА є одними з найкращих аналітичних форм для визначення катіонних полімерних флокулянтів.

4. Побудовано модель рівноваг у системах КПАА-ОБ та неорганічний аніон-ОБ-КПАА. Розраховані константи зв'язування ОБ з КПАА, які характеризуються величиною 10^6 . Константа зв'язування хлорид-йонів з КПАА має порядок 10^3 , а з сульфат-йонами – 10^5 .

5. Вперше показано, що визначення нітрогеновмісних органічних сполук, здатних протонуватися при $\text{pH} < 4-5$, може відбуватися за рахунок зміщення кислотно-основної рівноваги сульфоталейнових барвників. В основі нового методу лежить здатність протонованих форм нітрогеновмісних сполук утворювати стійкі ІА лише з моноаніонною формою барвників. Тому створення умов, у яких одночасно барвник знаходиться в діаніонній формі, а лікарська сполука залишається протонованою, здатне призвести до контрастних змін у спектрах поглинання. Показано, що ПЕ здатні позитивно впливати на утворення ІА ОБ з нітрогеновмісними органічними сполуками. Модифікація ПЕ призводить до зміщення pK барвника в більш кислу область, де нітрогеновмісна сполука вже є протонованою. Це створює умови для більш контрастної зміни забарвлення та дозволяє використовувати набагато більше барвників для визначення нітрогеновмісних органічних сполук, значно розширити число нітрогеновмісних сполук, які можна визначати таким чином.

6. Розроблені методики визначення сульфат-аніонів у питних водах та нітрогеновмісних органічних сполук лоратадину, мебеверину та левофлорсацину у лікарських препаратах за руйнуванням ІА КПАА-БКП.

РОЗДІЛ 6

ЗАСТОСУВАННЯ АНАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ЙОННИХ АСОЦІАТИВ КПАА-ОБ ТА МЕ-ОР-КПАА В АНАЛІЗІ

КПАА широко використовуються для очищення природних і промислових вод. Це потребує контролю їх вмісту. На даний час в Україні відсутні регламентовані методики визначення КПАА. Тому існує гостра необхідність у розробці відповідних методик аналізу.

Зміна хіміко-аналітичних характеристик ОБ та хелатних комплексів при утворенні ІА з КПАА використана для розробки методик спектрофотометричного визначення густини заряду та концентрації катіонного КПАА. Непрямий вплив, який чинять неорганічні солі та нітрогеновмісні органічні сполуки на ІА ОБ-КПАА, запропоновано використовувати для розробки методик їх визначення.

6.1. Спектрофотометричне визначення густини заряду катіонного флокулянта

Катіонні флокулянти, використані в роботі, характеризуються різною густиною заряду, тобто різним співвідношенням заряджених та незаряджених ланок. Для визначення густини заряду використовують колоїдне титрування. Але такий метод можна надійно застосовувати для полімерів з високою густиною заряду.

У даній роботі запропоновано методику визначення густини заряду катіонного поліелектроліта, яка заснована на утворенні ІА КПАА-ХАЗ. Методика дозволяє визначати густину заряду в інтервалі від 5 до 95%.

Методика спектрофотометричного визначення густини заряду катіонного флокулянта.

Для побудови градуювального графіка (рис.6.1.) і проведення аналізу в колбу ємністю 25 мл відбирали 1 мл $3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л ХАЗ, 5 мл 0,1 г/л розчину флокулянта з різною густиною заряду, встановлювали рН 4,25 (HCl), доводили

об'єм до мітки бідистильованою водою і вимірювали оптичну густину при довжині хвилі 425 нм. Густину заряду розраховували за рівнянням градувального графіка [179].

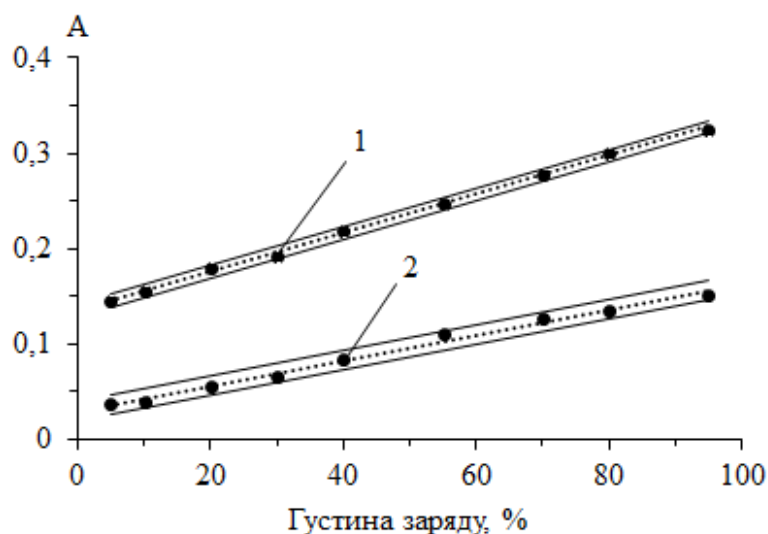


Рис.6.1. Градувальні графіки для визначення густини заряду катіонних поліелектролітів

Градувальні характеристики методики оцінені по [180 - 182]. Оцінка проводилася за залишковим середньоквадратичним відхиленням S_y , середнім квадратичним відхиленням методики S_{x_0} , коефіцієнтом варіації V_{x_0} , межею виявлення X_{DL} , мінімальним визначуваним значенням X_{MDV} і межею визначення X_{LQ} . Лінійність градувального графіка оцінювали за значимістю розбіжності дисперсій лінійної і нелінійної градувальних характеристик, для цього розраховували величину PG і порівнювали з F -критерієм (якщо $PG \leq F$ градувальна характеристика лінійна). Градувальні характеристики в інтервалі густини заряду 5 - 95% лінійні ($PG < F$), описуються рівняннями $y = 0,0020x + 0,1355$, $R^2 = 0,9986$, і $y = 0,0013x + 0,0294$, $R^2 = 0,9922$, для $\lambda = 425$ і 600 нм відповідно. При проведенні аналізу рекомендується використовувати градуваний графік при довжині хвилі 425 нм, так як він володіє кращими статистичними характеристиками, наприклад, S_{x_0} , V_{x_0} , нижчими мінімальним визначеним значенням X_{MDV} і межею визначення X_{LQ} (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Результати розрахунку градувальної характеристики для визначення густини заряду КПАА марки FO.

λ , нм	s_y	DS^2	PG	$F_{(f1, f2, \alpha)}$	S_{xo}	V_{xo} , %	X_{DL} , %	X_{MDV} , %	X_{LQ} , %
425	0,0025	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,57	$12,25_{(1, 6, 0.01)}$	1,27	2,81	3,49	6,99	10,34
600	0,0041	$4,0 \cdot 10^{-5}$	3,74	$12,25_{(1,6, 0.01)}$	3,03	6,74	8,37	16,73	24,31

Методика визначення густини заряду перевірена методом «введено-знайдено», результати представлені в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2

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	$92,7 \pm 1,2$

6.2. Спектрофотометричне визначення концентрації катіонного флокулянта КПАА

Існуючі методики визначення концентрації поліакриламідів засновані на повному його гідролізі і подальшому визначенні мономерів акриламідів. Але такі методики складні, довготривалі, гідроліз може відбуватися не повністю, його ступінь важко контролюється.

У даній роботі запропоновані прості, чутливі спектрофотометричні методики визначення вмісту КПАА, засновані на утворенні ІА ОБ або хелатних комплексних сполук з КПАА. Методики дозволяють визначати вміст КПАА на рівні ГДК. Методики апробовані на модельних розчинах та водах різного типу.

6.2.1 Методика спектрофотометричного визначення катіонного флокулянта КПАА в розчині для водопідготовки

Для побудови градувального графіка (рис. 6.2) в колбу ємністю 25 мл вводили 1 мл $3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л ХАЗ, х мл розчину флокулянта FO4650 з концентрацією 0,1 г/л, встановлювали рН 4,25 (HCl), доводили об'єм до мітки бідистильованою водою і вимірювали оптичну густину при довжині хвилі 425 нм.

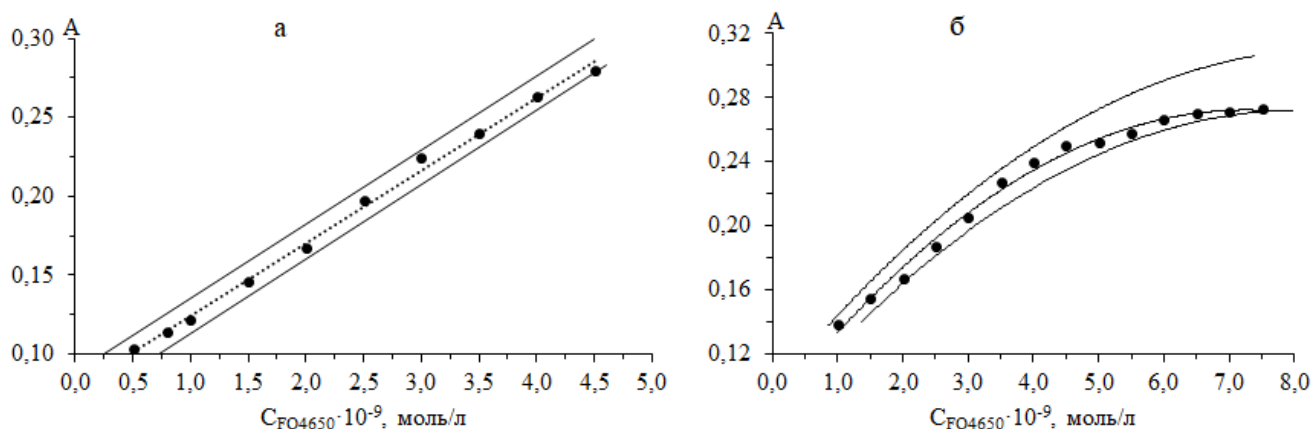


Рис. 6.2. Градувальний графік для визначення концентрації катіонного поліелектроліту FO4650 з ХАЗ, а - лінійний, б - поліноміальний. рН = 4,25, $\lambda = 425$ нм, $C_{\text{ХАЗ}} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 2$ см, розчин порівняння – вода.

Градувальні характеристики методики оцінені по [180-182] аналогічно викладеному вище, результати представлені в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3

Результати розрахунку градувальної характеристики для визначення концентрації катіонного флокулянта FO 4650.

Вид градуїровки	s_y	DS^2	PG	$F_{(f1, f2, \alpha)}$	S_{xo}	V_{xo} %	X_{DL} 10^9	X_{MDV} 10^9	X_{LQ} 10^9
Лінійна	0,0051	$9,0 \cdot 10^{-5}$	6,11	$11,26_{(1,5)}$	0,11	4,11	0,37	0,75	1,07
Нелінійна	0,0043	$2,3 \cdot 10^{-3}$	-	-	0,19	4,69	0,79	1,58	2,38

В інтервалі $(1,0 - 7,5) \cdot 10^{-9}$ моль/л значення PG перевищує F ($127,13 > 9,75$), тому градувальна характеристика не лінійна, описується рівнянням $A = -0,004c^2 + 0,052c + 0,085$, $R^2 = 0,9930$. В інтервалі концентрацій

$(1,0 - 4,5) \cdot 10^{-9}$ моль/л залежність описується лінійним рівнянням $A = 0,0458c + 0,0788$, $R^2 = 0,9956$.

Методика перевірена методом "введено-знайдено". Концентрацію розраховували за відповідним рівнянням градувального графіка. Результати представлені в таблиці 6.4.

Таблиця 6.4

Результати визначення концентрації поліелектроліту FO4650, $n=3$, $P=0.95$.

Вид градувального графіку	Введено, C , 10^9 моль/л	Знайдено, C , 10^9 моль/л	$(C \pm \Delta) 10^9$ моль/л
Лінійна	1,00	1,05; 1,14; 1,08	$1,09 \pm 0,24$
Лінійна	3,00	3,08; 3,04; 3,02	$3,05 \pm 0,19$
Нелінійна	5,70	5,65; 5,56; 5,8	$5,68 \pm 0,96$

Методика апробована на розчинах флокулянта FO4650 з робочою концентрацією, рекомендованою фірмою-виробником 5 г/л ($1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/л): для цього вихідний розчин розбавляли в 50 раз (0,5 мл вихідного розчину поміщали в колбу на 25 мл і доводили до мітки бідистильованою водою) і за значення оптичної густини брали середнє значення трьох вимірів. При розрахунку концентрації використовували лінійний градувальний графік. Результати представлені в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5

Результати визначення концентрації катіонного флокулянта FO4650 в комерційному зразку, $n = 3$, $P = 0.95$.

Заявлено, C , моль/л	Знайдено, $C \pm \Delta$ моль/л
$1,25 \cdot 10^{-6}$	$(1,27 \pm 0,24) 10^{-6}$

6.2.2. Спектрофотометрична методика визначення вмісту катіонного флокулянта FO4990SH у вигляді його ІА з БФС

Спектрофотометрична методика визначення вмісту катіонного флокулянта FO4990SH методом градувального графіка.

У колбу на 25 мл відбирають 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л БФС, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 3,6 (концентрація буфера 0,05 моль/л), 10 мл аналізованої води, доводять дистильованою водою до мітки і вимірюють оптичну густину при $\lambda = 590$ нм в кюветі з $l = 1$ см. Вміст КПАА FO розраховують за рівнянням градувального графіка або визначають графічно.

Спектрофотометрична методика визначення вмісту катіонного флокулянта FO4990SH методом фотометричного титрування. Для титрування в кювету на 5 см поміщають 10 мл досліджуваної води, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 3,6, доводять загальний об'єм до 15 мл дистильованою водою і титрують $5 \cdot 10^{-5}$ М розчином БФС.

Результати визначення катіонного флокулянта FO4990 в різних зразках представлені в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6

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 із артезіанської скважини, м. Дніпро, вул. Рівна (введено флокулянту 0,75 мг/л)	Фотометричне титрування	$0,72 \pm 0,10$ (0,05)
	з використанням як аналітичної форми йонного асоціата КПАА-БФС	$0,71 \pm 0,13$ (0,07)

Таблиця 6.6 (продовження)

Вода із артезіанської скважини, м. Дніпро, вул. Рівна (введено флокулянту 0,75 мг/л)	з використанням як аналітичної форми йонного асоціата КПАА-Мо(VI)-БПЧ	0,70±0,1 (0,06)
---	---	-----------------

6.2.3. Спектрофотометрична методика визначення КПАА у вигляді його ІА з ЕР методом градуувального графіка

Для побудови градуувального графіку у колбу на 25 мл відбирають 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЕР, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 3,5, від 0,2 до 2 мл полімеру з вихідною концентрацією 100 мг/л з кроком 0,2 мл, доводять дистильованою водою до мітки і вимірюють оптичну густину при $\lambda = 580$ нм в кюветі з $l = 1$ см.

Характеристики градуувального графіка представлені в табл. 6.7.

Таблиця 6.7

Характеристики градуувального графіка для визначення КПАА у вигляді ІА
КПАА-ЕР

Аналітична система	Інтервал концентрацій, мг/л	Рівняння	R^2	Межа визначення, мг/л
КПАА-ЕР	0,8 – 8,0	$A = 0,1243C + 0,1275$	0,9981	0,60

Визначення флокулянту FO4400 у питній воді

Для побудови градуувального графіка у колбу на 25 мл відбирають 1 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЕР, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 3,5, 10 мл аналізованої води, доводять дистильованою водою до мітки і вимірюють оптичну густину при $\lambda = 580$ нм в кюветі з $l = 1$ см. Вміст КПАА FO розраховують за рівнянням градуувального графіка або визначають графічно.

Результати вимірювання прелставлені в таблиці. 6.8.

Результати визначення КПАА у питній воді

Зразок	Метод	Знайдено, $X \pm \Delta X$, (Sr)
Питна вода (введено флокулянту 0,9 мг/л)	Фотометричний, з використанням як аналітичної форми ІА КПАА-ЕР	$0,86 \pm 0,1$ (0,05)

6.2.4. Спектрофотометрична методика визначення КПАА у вигляді ІА з хелатними комплексними сполуками

Методика визначення КПАА ФО в вигляді ІА з $Cu(HFF)_2$

Для побудови градувальних графіків по кожному ПФ в мірні колби ємністю 25 мл відбирали від 0,1 до 0,8 мл розчину КПАА ФО з концентрацією 0,1 г/л, додавали ~ 10 мл дистильованої води, 1 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М розчину НФФ, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину $Cu(II)$, 2 мл буферного розчину з рН 5. Доводили об'єм розчину до мітки і вимірювали оптичну густину через 30 хв при 600 нм відносно контрольного розчину, що містить всі реактиви, крім КПАА.

Методика визначення флокулянтів ФО з $Mo(VI)(БПЧ)_2$

Для побудови градувальних графіків в мірні колби ємністю 25 мл відбирали від 0,1 до 0,8 мл розчину відповідного флокулянта ФО ($C = 0,1$ г/л), додавали ~ 10 мл дистильованої води, 1 мл $2,5 \cdot 10^{-4}$ М розчину БПЧ, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину $Mo(VI)$, 2 мл ацетатного буферного розчину з рН 4.3. Доводили об'єм розчину дистильованою водою до мітки і вимірювали оптичну густину через 10 хв при 605 нм відносно контрольного розчину, що містить всі реактиви, крім КПАА ФО.

Для визначення вмісту КПАА ФО в обох методиках використовували градувальний графік для полімеру з густиною заряду 55% [183, 184]. Статистичні характеристики градувальних графіків наведені в таблиці 6.9.

Таблиця 6.9

Характеристики градувальних графіків для визначення КПАА ФО

Аналітична система	Інтервал концентрацій, мг/л	Рівняння	R ²	Межа виявлення, мг/л	Межа визначення, мг/л
НФФ–ФО–Cu(II)	0,3 – 4,0	$\Delta A = - (0,009 \pm 0,015) + (0,072 \pm 0,006) \cdot C$	0,986	0,05	0,12
БПЧ–ФО–Mo(VI)	0,4 – 6,5	$\Delta A = (0,015 \pm 0,010) + (0,057 \pm 0,003) \cdot C$	0,997	0,05	0,10

Примітка: Межу виявлення розраховували за формулою ($3S_a/\text{tg}\alpha$), межу визначення за формулою ($10S_a/\text{tg}\alpha$), де S_a – стандартне відхилення контрольного досліду, $\text{tg}\alpha$ – тангенс кута нахилу градувального графіка.

Досліджено заважаючого впливу на визначення ПФ КПАА ФО з використанням потрійних систем

Критерієм наявності заважаючого впливу було прийнято зміну оптичної густини більш ніж на 5%. Визначенню КПАА ФО в вигляді ІА з $\text{Cu}(\text{НФФ})_2$ не заважають вказані концентрації йонів (мг/л): $\text{Zn}(\text{II})$ (5,0); $\text{Mn}(\text{II})$ (0,1); $\text{Sr}(\text{II})$ (7,0); MnO_4^- (0,5); $\text{Mo}(\text{VI})$ (0,25), $\text{Fe}(\text{II})$ (0,5); $\text{Al}(\text{III})$ (0,5); Cl^- (350).

Визначенню КПАА ФО в вигляді ІА з $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$ не заважають такі йони (мг/л): $\text{Cu}(\text{II})$ (10,0); $\text{Zn}(\text{II})$ (10,0); $\text{Mn}(\text{II})$ (0,5); $\text{Al}(\text{III})$ (2,0); $\text{Cd}(\text{II})$ (0,01), $\text{Fe}(\text{III})$ (2); $\text{Co}(\text{II})$ (1); Cl^- (1250); SO_4^{2-} (2500); PO_4^{3-} (35); NO_3^- (500); фенол (0,01); формальдегід (0,5); бензол (0,01); хлороформ (600) [185].

Таким чином, можна сказати, що головною перевагою використання потрійних систем для визначення ПФ і, зокрема КПАА ФО, є набагато краща селективність за рядом катіонів та аніонів. Для порівняння зазначимо, що заважаючий вплив хлорид-йонів на визначення КПАА ФО при застосуванні системи КПАА-феноловий червоний починається з 10 мг/л, а для системи КПАА-бромфеноловий синій – з 40 мг/л

Визначення флокулянтів FO в стандартних розчинах і у водопровідній воді

Правильність і відтворюваність запропонованих методик контролювали при визначенні вмісту КПАА з різною густиною заряду з використанням хелатного комплексу $\text{Cu}(\text{НФФ})_2$ в стандартних розчинах (табл. 6.8) і методом добавок у водопровідній воді з використанням комплексу $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$ (табл. 6.9). У результатах аналізу стандартних розчинів і водопровідної води присутня відносно невелика систематична похибка, пояснюється невідповідністю кутів нахилу грабуювальних графіків, побудованих для конкретного полімеру і для взятого стандартного.

Таблиця 6.10

Результати визначення флокулянтів FO в стандартних розчинах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Марка флокулянта	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	S_r
FO 4400	1.60	$1,21 \pm 0,22$	0,11
FO 4650		$1,73 \pm 0,17$	0,08
FO 4700		$1,33 \pm 0,15$	0,09
FO 4990SH		$1,54 \pm 0,20$	0,11

Таблиця 6.11

Результати визначення добавок флокулянта FO 4650 в 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

6.3. Спектрофотометричне визначення нітрогеновмісних органічних сполук у лікарських препаратах

Методика спектрофотометричного визначення лоратадину

Таблетки «Лоратадин» (ПАТ «Фармак») розтирали в порцеляновій ступці, кількісно переносили в мірну колбу на 25 мл, додавали 15 мл 0,1 М НСІ кислоти, створюючи рН середовища розчинення 1,2. Розчинення проводили при інтенсивному перемішуванні протягом 80 хвилин, після розчинення наважки таблеток розчини фільтрують тричі через фільтр «Синя стрічка». Фільтрат кількісно переносили в мірну колбу на 25 мл і доводили обсяги дистильованою водою до мітки.

Для побудови градуювального графіка у мірні колби ємністю 25 мл вносили 2,5 мл БКП з вихідною концентрацією 1×10^{-4} моль/л, 5 мл FO4800 з вихідною концентрацією 0,1 г/л та перемінну кількість ЛОР з вихідною концентрацією 1×10^{-3} моль/л, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,0, доводили об'єм дистильованою водою до мітки. Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при 430 нм у кюветі з $l=1$ см.

Для визначення лоратадину у мірні колби ємністю 25 мл вносили по 2,5 мл розчину БКП з вихідною концентрацією 1×10^{-4} моль/л, 5 мл розчину FO4880 з вихідною концентрацією 0,1 г/л 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,0 і 6,25 мл приготованого розчину препарату, доводили об'єм до мітки дистильованою водою і добре перемішували. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при 430 нм в кюветі з $l = 1$ см.

Методика спектрофотометричного визначення мебеверину

Таблетки «Дуспалгін» (Solvay Pharmaceuticals B.V.) розтирали в порцеляновій ступці, кількісно переносили в мірну колбу на 100 мл, додавали Розчинення проводили при інтенсивному перемішуванні, після розчинення препарату розчини фільтрували через фільтр «Синя стрічка». Фільтрат кількісно переносили в мірну колбу на 100 мл і доводили дистильованою водою до мітки.

Для побудови градувального графіка у мірні колби ємністю 25 мл вносили 1 мл БКП з вихідною концентрацією 4×10^{-4} моль/л, 2,5 мл FO4800 з вихідною концентрацією 0,1 г/л та перемінну кількість мебеверин з вихідною концентрацією 1×10^{-3} моль/л, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,5, доводили об'єм дистильованою водою до мітки. Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при 430 нм у кюветі з $l=1$ см.

Для визначення мебеверину у мірні колби ємністю 25 мл вносили по 1 мл розчину БКП з вихідною концентрацією 4×10^{-4} моль/л, 5 мл розчину FO4880 з вихідною концентрацією 0,1 г/л, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,5 і 5 мл приготованого розчину препарату, доводили об'єм до мітки дистильованою водою і добре перемішували. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при 430 нм в кюветі з $l = 1$ см.

Методика спектрофотометричного визначення левофлораксацину

Таблетки «Левофлораксин» (АО Вертекс) розтирали в порцеляновій ступці, кількісно переносили в мірну колбу 250 мл. Розчинення проводили при інтенсивному перемішуванні, після розчинення препарату розчини фільтрували через фільтр «Синя стрічка». Фільтрат кількісно переносили в мірну колбу на 250 мл і доводили обсяги дистильованою водою до мітки.

Для побудови градувального графіка у мірні колби ємністю 25 мл вносили 2,5 мл БКП з вихідною концентрацією 1×10^{-4} моль/л, 5 мл FO4800 з вихідною концентрацією 0,1 г/л та перемінну кількість левофлораксацину з вихідною концентрацією 1×10^{-3} моль/л, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,0, доводили об'єм дистильованою водою до мітки. Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при 430 нм у кюветі з $l=1$ см.

Для визначення левофлораксацину у мірні колби ємністю 25 мл вносили по 2,5 мл розчину БКП з вихідною концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 5 мл розчину FO4880 з вихідною концентрацією 0,1 г/л і 5 мл приготованого розчину препарату і встановлювали значення рН 4,0; доводили об'єм до мітки дистильованою водою і добре перемішували. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-26 при 430 нм в кюветі з $l = 1$ см.

Результати визначення наведені в таблиці 6.12

Таблиця 6.12

Результати визначення нітрогеновмісних органічних сполук у лікарських препаратах (n = 5, P = 0,95)

Лоратадин («Лоратадин» (ПАО «Фармак»))					Заявлено в препараті, мг
Метод градувального графіку		Метод добавок			
C _x , мг	($\bar{C} \pm \Delta$), мг/л / S _r , %	C _x , мг	($\bar{C} \pm \Delta$), мг/л / S _r , %	10	
9,7	(9,67± 0,37) / 0,02	9,5	(9,76±0,62) / 0,03		
9,5		10,0			
9,8		9,8			
Мебеверин («Дуспалгін» (Solvay Pharmaceuticals B.V.))					
203,0	(198,67±10,5) / 0,03	208,8	(200,9±8,7) / 0,03	200	
198,5		198,7			
194,5		195,4			
Левофлоксацин («Левофлоксацин», АО Вертекс)					
249,4	(249,6±15,1) / 0,02	249,5	(250,9± 17,5) / 0,03	250	
255,8		248,9			
243,7		248,5			

6.4. Спектрофотометричне визначення Sc(III) з використанням його комплексів з хромазуолом S або еріохромціаніном, модифікованими КПАА в алюмінієво-скандієвому сплаві 01570

Скандій використовується в якості легуючої добавки в алюмінієво-скандієвих сплавах, що значно покращує характеристики останніх [186]. Для визначення Sc(III) використовують спектрофотометричний [187 – 189], атомно-абсорбційний [190], емісійний спектрографічний [191] аналіз. Для фотометричного методу визначення скандію найчастіше використовують еріохромціанін R (EXЦ) [192, 193], хромазуол S [194], арсеназо III [195], хлорціанформаза і інші реагенти [196]. При визначенні Sc(III) алюміній чинить заважаючий вплив, тому при визначенні скандію необхідно проводити попереднє його відділення від йонів алюмінію [197]. У даній роботі запропонована проста, чутлива спектрофотометрична методика визначення Sc(III), заснована на комплексоутворенні Sc(III) з EXЦ або ХАЗ у присутності КПАА.

Методика спектрофотометричного визначення Sc(III) з використанням його комплексів з хромазуолом S або еріохромціаніном, модифікованими КПАА

Для побудови градувального графіка в колбу на 25 мл вносили 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЕХЦ, 1 мл 0,1 г/л розчину FO4650, х мл $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину Sc(III), встановлювали рН 5,5 і вимірювали оптичну густину при довжині хвилі $\lambda = 590$ нм.

Для аналізу сплаву 01570, який містить від 0,15 до 0,35% скандію, брали наважку масою 0,2500 г, розчиняли при нагріванні в концентрованій HNO_3 до повного розчинення. Після цього розчин кип'ятили протягом 2 хвилин. Охолоджений розчин переносили в мірну колбу ємністю 100 мл і доводили до мітки бідистильованою водою. Для подальшого аналізу відбирали аліквоту об'ємом 1 мл. Осадження проводили з теплого розчину за допомогою 1 н розчину NaOH. Фільтрування проводили через скляний фільтр. Отриманий осад розчиняли в розведений HNO_3 . Для спектрофотометричного визначення вмісту Sc(III) відбирали 5 мл розчиненого осаду, 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ЕХЦ і 1 мл 0,1 г/л розчину FO4650. Вимірювали оптичну густину при довжині хвилі $\lambda = 590$ нм [198]. Результати визначення Sc(III) перевірені арбітражною методикою (ГОСТ 11739.25-90 [199]). Результати визначення представлені в таблиці 6.11.

Вже 5-кратний надлишок йонів алюмінію по відношенню до скандію починає заважати при визначенні.

Таблиця 6.13

Результати визначення вмісту Sc(III) у сплаві 01570 розробленою та стандартною методиками ($n = 3$, $P = 0,95$)

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

6.5. Спектрофотометричне визначення сульфат-йонів з використанням реакції руйнування ІА КПАА-БКП

Гранично допустима концентрація сульфат-аніонів у питній воді строго регламентується і не повинна перевищувати 500 мг/л. Перевищення вмісту сульфатів погіршує органолептичні властивості води (з'являється гіркуватий присмак), призводить до розладу шлунково-кишкового тракту. У значній концентрації сульфати можуть викликати подразнення слизової оболонки очей і шкіри. Для визначення вмісту сульфатів у водах застосовують титриметричну методику, засновану на утворенні надлишком йонів барію комплексу з трилоном Б. Але дана методика потребує попередньої пробопідготовки, довготривала. У даній роботі запропонована проста, чутлива спектрофотометрична методика визначення сульфат-аніонів у питній воді, заснована на руйнуванні ІА КПАА-БКП.

Методика спектрофотометричного визначення сульфат-йонів

Для побудови градувального графіка в мірні колби на 25 мл вносили 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БКП, 2 мл 0,1 г/л полімеру FO4880, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,65, від 0,25 до 10 мл 250 мг/л розчину Na_2SO_4 , доводили до мітки дистильованою водою та вимірювали оптичну густину при довжині хвилі 590 нм в кюветі з $l = 1$ см.

Для визначення сульфат-аніону у воді в мірні колби на 25 мл вносили 0,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину БКП, 2 мл 0,1 г/л полімеру FO4880, 1 мл ацетатного буферного розчину з рН 4,65, 10 мл аналізованої води, з якої попередньо видалили карбонат-аніони шляхом кип'ятіння, доводили до мітки дистильованою водою та вимірювали оптичну густину при довжині хвилі 590 нм в кюветі з $l = 1$ см. Результати визначення представлені у таблиці 6.12.

Таблиця 6.14

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

Метод градувального графіка			Стандартна титриметрична методика [200]		Заявлено виробником, мг/л
Мінеральна вода «Моршинська»					
C _x , мг/л	($\bar{C} \pm \Delta$), мг/л / S _r	C _x , мг/л	($\bar{C} \pm \Delta$), мг/л / S _r	<100	
60	(63± 6) / 0,04	61	(60±5) / 0,03		
65		62			
63		58			
Мінеральна вода «Трускавецька»					
100	(107±14) / 0,07	99	(105± 12) / 0,06		
106		106			
115		112			
Вода з колодязя					
200	(204±12) / 0,03	205	(206± 10) / 0,02		
203		210			
210		202			

Висновки до розділу 6

1. Розроблено методики визначення КПАА з використанням як аналітичних форм ІА ПЕ з сульфоталеїновими та флуоресцеїновими барвниками, деякими іншими барвниками. Як найкращі аналітичні форми рекомендовано ІА КПАА з БПЧ, БФС серед сульфоталеїнових барвників, а також еозин та еритрозин.

2. Розроблені методики визначення густини заряду КПАА з використанням ІА КПАА-ХАЗ, концентрації КПАА на рівні ГДК у питній воді у вигляді ІА $\text{Mo}(\text{БПЧ})_2$ -КПАА, вмісту скандію у сплавах у вигляді ІА з ЕХЦ у присутності КПАА.

3. Запропоновані високочутливі методики визначення сульфат-йонів у природних та питних водах, які ґрунтуються на руйнуванні ІА БФС та БКП з КПАА.

4.3 використанням йонних асоціатів нітрогеновмісних сполук з сульфоталейновими барвниками, модифікованих КПАА, розроблені методики визначення лоратадину, мебеверину та левофлоксацину в лікарських препаратах

ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що головною причиною змін у спектрах поглинання при взаємодії сульфотфалеїнових (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 прямолінійну залежність між $\Delta\text{rH}_{1/2}$ та pK_2 барвників сульфотфалеїнового 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 градууювальний 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 сульфотфалеїнових, 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 $pH_{1/2}$ відносно рК 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бурмістр М.В., Свердліковська О.С., Феденко О.О. Сучасний стан полімерних четвертинних амонієвих солей серед поліелектролітів (огляд). *Вопр. химии и хим. технологии*. 2014. №1. С. 43-52.
2. Собанов А.А., Бурнаева Л.М., Черкасов Р.А. Полиэлектролиты. Методические указания к курсу высокомолекулярные соединения. Казань: Казанский Государственный университет, 2007. 35 с.
3. Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида. Саратов: 2014. 67 с.
4. Комаров В.И., Кузнецова М.Ю. Влияние расхода катионного полиакриламида в кислой и щелочной средах на вязкоупругие свойства бумаги. *ИВУЗ «Лесной журнал»*. 2001. № 4. С. 86-99
6. Куренков В.Ф., Hartan Н.-G., Лобанов Ф. И. Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2002. №11. С. 31-40.
7. Антонова Т.В. Спектрофотометрическое определение полимерных флокулянтов с трифенилметановыми красителями: автореф. на соискание науч. степени кандидата хим. наук: спец 02.00.02. Томск, 2006. 24 с.
8. Запольский К.А., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия. 1987. 204 с.
9. Wang Maoyu Очистка сточных вод от процесса рафинирования нефти флокулянтами. *Ind. Water Treat.* 2011. 31, №12. С. 53-56.
10. Менкенова Г. М. Применение флокулянтов для очистки промышленных стоков. *10 Юбилейная конференция молодых специалистов организаций, осуществляющих виды деятельности, связанной с использованием участками недр на территории Ханты-Мансийского автономного округа»*. Сборник материалов конференции. Новосибирск. 2010. С. 247-249.
11. Полиэлектролиты - эффективные реагенты очистки вод от нефти и нефтепродуктов. Нефтепереработка / Расулев З.Г. и др. Материалы

Международной научно-практической конференции. Уфа: ИПНХП АН РБ. 2008. С. 306-307.

12. Влияние флокулянта катионного полиакриламида на обезвоживание осадка / Feng-xia Yang et al. *Applied Chemical Industry*. 2007. №9. С. 930-932.

13. Поликомпонентные флокулирующие системы для очистки оборотной воды от лакокрасочных материалов. Пат. 2430930 Россия: МПК C08F 20/56 (2006.01), C02F 1/56 (2006.01). № 2009143999/04; Заявл. 30.11.2009; Оpubл. 10.10.2011.

14. Разработка режимов очистки технологических стоков от катионов цветных и тяжелых металлов методом ионной флотации с применением флокулянта ВПК-402. / Зосин А. П. и др. *Экол. пром. пр-ва*. 2007. № 3, С. 24-28.

15. Способ очистки сточных вод молочной промышленности. Пат. 2414435 Россия: МПК C02F 9/08 (2006.01). № 2009135545/05; Заявл. 23.09.2009; Оpubл. 20.03.2011.

16. Катионный полиэлектролит-флокулянт для очистки сточных вод / Шункевич А.А. и др. *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. н.* 1999. № 3. С. 55-57.

17. Дедков Ю.М., Кельина С. Ю. Определение флокулянта К-580 в питьевой воде. «Всероссийская конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина»: тезисы докладов. 2004. С. 326.

18. МУ 2.1.4.1060-01 Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Санитарно-эпидемиологический надзор за использованием синтетических полиэлектролитов в практике питьевого водоснабжения. Методические указания. Москва. 2001.

19. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2004. Т.70, №1. С. 3-9.

20. Sang-Kyu K., Gregory G. *Colloids and surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects*. 1999. V. 159. P. 165-169

21. Min-Gui L., Sang-Kyu K. *Journal of the Environmental Sciences*. 2005. p. 525-532.
22. A multiparameter colloidal titrations for the determination of cationic polyelectrolytes / Eduardo A.et. al. *Journal of Environmental Protection*. 2012. №3. P. 1559-1570.
23. Kokufuta E. Colloid titration behavior of poly(ethyleneimine) *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 350-351.
24. Rowhani T., Lagalante A. A colorimetric assay for the determination of polyhexamethylene biguanidine in pool and spa water using nickel-nioxime. *Talanta*. 2007. V. 71, № 2. P. 964-970.
25. Toei K., Kohara T. A conductometric method for colloid titrations. *Anal. Chim. Acta*. 1976. V. 83. P. 59-65.
26. Toei K., Sawada M. A turbidimetric method for colloid titrations. *Anal. Chim. Acta*. 1977. V. 89. P. 383-389
27. Mocchiutti P., Zanuttini M. Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method. *BioResources*. 2007. V. 2(3). P. 399-407.
28. Чмиленко Т.С. Принципы и подходы к определению катионных полиэлектролитов. *Вестник ДНУ. Серия химия*. 2011. вып.17. С. 113-129.
29. Krüger R., Much H., Schulz G. Determination of Polymer Heterogeneity by Two-Dimensional Orthogonal Liquid Chromatography. *Int. J. Polymer Analysis and Characterization*. 2011. Vol.2, № 3. P. 221-235.
30. Adsorption of cationic polyacrylamide (C-PAM) on expanded perlite / Tekin N. et al. *Appl. Clay Sci*. 2010. №1. P. 125-129.
31. Kyoji Tôei, Zaitzu Takahisa Spectrophotometric determination of micro amounts of cationic polymeric flocculants by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*. 1985. V. 174. P. 369-373.
32. Masadome T., Asano Y. Flow injection determination of cationic polyelectrolytes using a tetraphenylborate-selective electrode detector. *Japan society for analytical chemistry*. 1999. V. 48, №5. P. 515-518.

33. Yosry A., Rubio J. Determination of very low concentrations of polyacrylamide and polyethyleneoxide flocculants by nephelometry. *Polymer International*. 1975. №7. P. 135-138.
34. Chang LL NMR spectroscopy for determination of cationic polymer concentrations. / Chang LL et al. *Journal of Water Res.* 2002.V.36, №9. P. 2255-2264
35. Разработка метода количественного определения солей полигексаметиленгуанидина на основе явления гашения флуоресценции / Г.П. Матюшина и др. *Химико-фармацевтический журнал*. 2005. Т. 39., № 1. С. 48-50.
36. Fluorescence quenching reaction of polyvinylpyrrolidone-eosin Y system for the determination of polyvinylpyrrolidone / L. Yu et al. *Journal of Fluorescence*. 2010. V. 20, № 3. P. 733-738.
37. Электрохимические методы определения полимерных ПАВ в электролитах и промывных водах гальванических производств / Чмиленко Ф. А. и др. *Вопр. хим. и хим. технологии. Спец. выпуск «Электрохимия»*. 1999. № 1. С.365-366.
38. Чмиленко Ф.А., Коробова И.В, Даниленко Л.М. Ионметрическое определение полимерного ПАВ с использованием неорганического или органического анионов как противоиона электродно-активного вещества. *Журн. аналит. химии*. 2000. Т.55, №11. С. 1179-1183.
39. Базель Я.Р. Электродноактивные вещества на основе ионных ассоциатов с катионными красителями в ионометрии. *Журн. аналит. химии*. 2002. Т.57, № 12. С. 1252-1256
40. Чмиленко Ф.О., Маторіна К.В., Чмиленко Т.С. Потрійні металополімерні комплекси як електродно-активні компоненти пластифікованих мембран іон-селективних електродів. *Вісник ДДУ. Серія Хімія*. 2011. Т.19, № 3/1. С. 129-134.
41. Чмиленко Ф.О. Коробова І.В., Мікуленко О.В. Хімічні сенсори як засоби екологічного контролю вмісту поліелектролітів у водних розчинах. *Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хімія*. 2002. Вип.42, ч.1. С. 193-196.

42. Чмиленко Т.С., Маторина Е.В., Чмиленко Ф.А. Потенциометрические сенсоры для определения высокомолекулярного поливинилпирролидона. *Методы и объекты химического анализа*. 2013. Т. 8, № 2. С. 63-71.
43. Potentiometric membrane sensors for polyvinylpyrrolidone determination / Chmilenko F.A., Korobova I.V., Gurtovaya O.V., Chmilenko T.S. *Talanta*. 2009. Vol.78., № 4-5. P.1259-1265.
44. Masadome T., Imato T., Asano Y. End-point detection of the potentiometric titration of anionic polyelectrolytes using an anionic surfactant-selective plasticized poly (vinyl chloride) membrane electrode and an anionic surfactant as a marker ion. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. V. 363. P. 241-245.
45. Masadome T., Imato T. Sensitive end-point detection for potentiometric titration of cationic polyelectrolytes using marker cation and marker cation-selective electrodes. *Anal. Commun.* 1997. V. 34. P. 257-259.
46. Potentiometric titration of polyhexamethylene biguanide hydrochloride with potassium poly(vinyl sulfate) solution using a cationic surfactant-selective electrode / Masadome T. et al. *The Japan Society for Analytical Chemistry*. 2008. V. 24. P. 415-418.
47. Портретный В.П., Даниленко Л.Н., Коробова И.В. Амперометрическое определение полисульфона в щелочном электролите цинкования *Вісн. Дніпропетр. держ. ун-та. Сер. Хімія*. 1998. №3. С.71-73.
48. Визначення полігексаметиленгуанідину фосфату методом амперометричного титрування 12-молібдофосфатною гетерополікислотою / Куманьова М.О., Головей О.П., Малецький М.М., Ткач В.І. *Вопр. химии и химтехнологии*. 2008. №1. С. 18-21.
49. Амперометрическое определение содержания полигуанидина / Ф. А. Чмиленко и др. *Вопр. химии и химтехнологии*. 2001. №1. С. 40-42.
50. Кельина С. Ю., Стукал Е.А., Дедков Ю.М. Определение катионного флокулянта Мf-368 в водах с помощью О,О-диоксизосоединений. «Всероссийская конференция по аналитической химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика И. П. Алимарина». Тезисы докладов. 2004. С. 327.

51. Антонова Т.В., Вершинин В.И. Спектрофотометрическое определение полимерных флокулянтов в водах разного типа. *Журнал аналитической химии*. 2008. № 3. С. 247-252.
52. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Спектрофотометрическое определение полимерных флокулянтов с трифенилметановыми красителями. «Аналитика России Материалы 3 Всероссийской конференции с международным участием. Краснодар. 2009. С. 216.
53. Эозин как реагент для определения флокулянта ВПК-402 в водопроводной воде / Антонова Т.В. и др. *Вест. Омского ун-та*. 2003. Т.1.С. 31-33.
54. Антонова Т.В. Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Ксантеновые красители как аналитические реагенты для фотометрического определения полимерных флокулянтов. *Вест. Омского ун-та*. 2004. Т.1. С. 37-39.
55. Антонова Т. В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для фотометрического определения полимерных флокулянтов. *Вест. Омского ун-та*. 2004. Т.1. С. 40-43.
56. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2004. Т. 70, № 1 С. 3-9.
57. Водорозчинні полімери як аналітичні реагенти / Чмиленко Ф.О. та ін. *Вопросы химии и химической технологии*. 2005. №6. С. 31-42.
58. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Влияние ионов металлов на определение полимерных флокулянтов с применением трифенилметановых красителей. *Журнал аналитической химии*. № 5. 2006. С. 506-512.
59. Чмиленко Т.С. Особенности состояния органических реагентов в растворах рН-зависимых полиэлектролитов. *Вестник ДНУ. Серия химия*. 2018. вып.18. С. 71-77.

60. Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А. Новый подход к определению хлорида полигексаметиленгуанидиния. *Журнал аналитической химии*. 2011. т.66, №6. С. 618-624.

61. Протолитические и комплексообразующие свойства бромпирогаллового красного, модифицированного полисульфонил-пиперидинилметилена гидроксидом / Чмиленко Ф.А., Пискун Ю.М., Чмиленко Т.С., Жук Л.П. *Укр. хим. журн.* 1998. т.64, №1. С. 67-71.

62. Чмиленко Ф.О., Терещенко О.В., Чмиленко Т.С. Спектрофотометричне визначення метациду з бромпірогалоловим червоним. *Вісник УжНУ. Серія хімія*. 2004. вып.11. С. 6-8.

63. Новый фотометрический метод определения остаточных концентраций полигексаметиленгуанидина в питьевых и природных водах /В. В.Гончарук и др. *Химия и технология воды*. 2006. Т. 28, № 6. С. 558-570.

64. Валидационные характеристики методик определения гуанидиновых антисептиков / Иваница Л.А., Крутоголова Т.В., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. *Известия ВУЗов. Серия Химия и химическая технология*. 2014. Т.57, №7. С. 41-45.

65. Taylor K.C., Nasr-El-Din H.A. Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1994. vol.12. P. 9-23

66. Jian Hou, Ming Han, Alhasan Fuseni Determination of the concentrations of polyacrylamide-type polymers by a modified nitrogen digestion method. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2020. vol. 191. P.2-8

67. Development of a flow injection analysis method for the determination of acrylamide copolymers in oilfield brines / Taylor K., Hisham A. Nasr-El-Din, Laurier L. Schramm. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1998. vol. 21. P. 129-139

68. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия хлорфенолового красного с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом / Чмиленко Т.С. и др. *Вісн. Дніпропетр. нац. ун-ту. Серія Хімія*. 2007. вып. 13., № 10/2. С. 31-34.

69. Чмиленко Т.С., Терещенко О.В., Чмиленко Ф.О. Спектрофотометрическое исследование агрегации хлорфенолового красного в присутствии хлорида полигексаметиленгуанидиния. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2007. № 5. С. 16-21.
70. Чмиленко Т.С., Терещенко О.В., Чмиленко Ф.О. Образование ассоциата бромкрезоловый пурпурный – катионное ПАВ. *Вісн. Дніпропетр. нац. ун-ту. Серія Хімія*. 2006. № 8. С. 130-135.
71. Определение олова и германия с нонилфлуороном и полимерными флокулянтами в растительных материалах. / Иваница Л.А и др. *Вісник дніпропетровського університету*. 2016. Т.24, №1. С. 27-35.
72. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Метод двух реагентов на твердой фазе для определения ванадия(V) и молибдена(IV) при совместном присутствии. *Журнал аналит. химии*. 1980. Т.55, №6. С. 607-610.
73. Определение полигексаметиленгуанидина в суррогате спирта/ Чмиленко Т.С. и др. *Криміналістичний вісник*. 2013. Т.18, № 2. С.157-163.
74. Спектрофотометрическое определение меди(II) в воде с фенилфлуороном в присутствии поливинилпирролидона и неорганических электролитов / Чмиленко Ф.А. и др. *Химия и технология воды*. 2007. Т.29, №3. С. 254-261.
75. Комплексоутворення фенілфлуорону, модифікованого полівінілпролідом, з іонами купруму (II) у присутності натрій сульфату./ Чмиленко Ф.А. и др. *Вопросы химии и химической технологии*. 2006. №2. С.8-11.
76. Onal A. Caglar S. Spectrophotometric determination of dopaminergic drugs used for parkinson's disease, cabergoline and ropinirole, in pharmaceutical preparations. *Chem. Pharm. Bull.* 2007. Vol. 55, № 4. P. 629-631.
77. Spectrophotometric determination of ofloxacin and lomefloxacin hydrochloride with some sulphonphthalein dyes / Issa Y.M., Abdel-Gawad F.M., Abou-Table M.A., Hussein H.M. *Analytical Letters*. 1997. Vol. 30, № 11. P. 2071-2084.

78. Sudhir Kumar R. Sensitive extractive spectrophotometric methods for the determination of trazodone hydrochloride in pharmaceutical formulations / Sudhir Kumar R. et al. *Chem. Pharm. Bull.* 2006. Vol. 54, № 7. P. 968-971.
79. Erk N. Extractive spectrophotometric methods for determination of lercanidipine. *Pharmazie*. 2003. Vol. 58, № 11. P. 801-803.
80. Abu Zuhri A.Z., Shubietah R.M., Badah G.M. Extractional-spectrophotometric determination of famotidine in pharmaceutical formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999. Vol. 21, № 2. P. 459-465.
81. Extractive spectrophotometric determination of antiallergic drugs in pharmaceutical formulations using bromopyrogallol red and bromothymol blue / Ramesh K.C. et al. *Anal. Sci.* 2001. Vol. 17, № 9. P. 1101-1103.
82. Laskova M., Blesova M. Extraction-spectrophotometric determination of carbethopendicinium-bromide in drug preparations. *Ceska Slov. Farm.* 2003. Vol. 52, №5. P. 252-257.
83. Aydogmus Z., Barla A. Spectrophotometric determination of doxazosin mesylate in tablets by ion-pair and charge-transfer complexation reactions. *J. AOAC Int.* 2009. Vol. 92, № 1. P. 1231-137.
84. Abdellatif H.E. Extractive-spectrophotometric determination of disopyramide and irbesartan in their pharmaceutical formulation. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2007. Vol. 66, № 4-5. P. 1248-1254.
85. Aydogmus Z., Inanli I. Extractive spectrophotometric methods for determination of zolmitriptan in tablets. *J. AOAC Int.* 2007. Vol.90, №5. P. 1237-1241.
86. El-Yazbi F.A., Abdine N.N., Shaalan R.A. Spectrophotometric methods for the determination of benazepril hydrochloride in its single and multi-component dosage forms. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999. Vol. 20, № 1-2. P. 343-350.
87. Prashanth K., Basavaiah K., Raghu M. Rapid and sensitive spectrophotometric measurement of non-specific beta blocker propranolol hydrochloride using three sulphonphthalein dyes in pure form, pharmaceuticals and human urine. *Chemical Science Journal*. 2012. vol. 2012. P. 2-14

88. Simple and sensitive spectrophotometric methods for the determination of acebutolol hydrochloride in bulk sample and pharmaceutical preparations / Manjunatha D.H. et al. *Ecl. Chim.* 2008. vol. 33, №2. P. 37-40
89. Spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of certain angiotensin receptor blockers through complex formation / Mahmoud A. Omar et al. *J. Pharm. Sci.* 2011. vol.3(10). P. 1499-1510
90. Alizadeh Nina, Fereshteh Keyhanian Sensitive and selective spectrophotometric assay of piroxicam in pure form, capsule and human blood serum samples via ion-pair complex formation. *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2014. vol. 130. P. 238-244
91. Basavaiah K., Abdulaziz S., Abdulrahman M. Simple and sensitive spectrophotometric determination of olanzapine in pharmaceutical formulations using two sulphonphthalein acid dyes. *Journal of Food and Drug Analysis.* 2009. Vol. 17, No.6. P. 434-442
92. Spectrophotometric and titrimetric determination of nizatidine in capsules / El-Yazbi F.A. et al. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* 2003. vol. 31. P. 1027-1034
93. Abdel-Gawad F.M. Spectrophotometric determination of some pharmaceutical piperazine derivatives through charge-transfer and ion-pair complexation reactions. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1997. vol. 15, № 11. P. 1679-1685
94. Abdine H. Belal F., Zoman N. Simple spectrophotometric determination of cinnarizine in its dosage forms. *Farmaco.* 2002. vol. 57, № 4. P. 267-271.
95. Визначення флуконазолу в лікарських формах за реакцією з бромтимоловим синім / Бурлака Ю.В., Тарханова О.О., Васюк С.О., Кейтлін І.М. *Фармац. журн.* 2010. № 3. С. 69-75.
96. Спектрофотометричне визначення клотримазолу у лікарських формах / Бурлака Ю.В., Тарханова О.О., Васюк С.О., Кейтлін І.М. *Запорозж. мед. журн.* 2010. № 4. С. 63-66.
97. Спектрофотометричне визначення деяких цефалоспоринів за реакцією з крезоловим червоним / Бурлака Ю.В., Портна К.П., Тарханова О.О., Васюк С.О.

Актуальні питання фармац. та мед. науки та практики: зб. наук. статей. – Запоріжжя, 2010. Вип. XXIII., № 4. С. 17-19.

98. Бурлака Ю.В. Тарханова О.О., Васюк С.О. Спектрофотометричне визначення цефтриаксону. *Запорозж. мед. журн.* 2009. № 6. С. 93-94.

99. Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes / Liu S. et al. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002. Vol. 30, № 3. P. 685-694.

100. Монайкіна Ю.В. Застосування сульфоталеїнових барвників у спектрофотометричному аналізі лікарських засобів: дис. кандидата фарм. наук: 15.00.02. Запоріжжя, 2011. 177 с.

101. Spectrophotometric determination of four macrolide antibiotics in pharmaceutical formulations and biological fluids via binary complex formation with eosin and spectrophotometry / M.I. Walash, M.S. Rizk, M.I. Eid, M.E. Fathy. *Journal AOAC International*. 2007. vol. 90, №6. P. 1579-1587

102. Spectrophotometric determination of amlodipine and nicardipine in pharmaceutical formulations via binary complex formation with eosin Y / Sayed M. Derayea. *J Appl Pharm Sci.* 2012. vol.2, №6. P. 84-89

103. Derayea Spectrophotometric determination of amlodipine and nicardipine in pharmaceutical formulations via binary complex formation with eosin Y / Sayed M. et al. *J Appl Pharm Sci.* 2012. Vol.2, №6. P. 84-89

104. Жук Ю.М. Розробка спектрофотометричних методик кількісного визначення лікарських речовин, що містять вторинну аліфатичну аміногрупу. дис. кандидата фарм. наук: 15.00.02. Запоріжжя, 2016. 167 с.

105. Загородній С.Л. Застосування хроматографічних та спектральних методів для аналізу психотропних речовин. дис. кандидата фарм. наук: 15.00.02. Запоріжжя, 2015. 201 с.

106. Sayed M. S. Derayea An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride. *Analytical Methods*. 2014. vol. 6. P. 2270-2275

107. El-Brashy A.M., El-Sayed Metwally M., El-Sepai F.A. Spectrophotometric determination of some fluoroquinolone antibacterials by binary complex formation with xanthene dyes. *Il Farmaco*. 2004. vol. 59. P. 809-817
108. El-Enany N. Spectrophotometric determination of gliclazide in pharmaceuticals and biological fluids through ternary complex formation with eosin and palladium (II). *Il Farmaco*. 2004. vol. 59. P. 63-69
109. Снігур Д.В. Застосування кольорометричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук: дис. канд. хім. наук: 02.00.02. Ужгород, 2017. 140 с.
110. Шаповалов С.А. Константы ассоциации и теплоты образования гетероассоциатов анионов сульфоталеиновых красителей. *Журнал физической химии*. 2010. том 84, №11. С. 2098-2105
112. Иванов В. М., Мамедова А.М. Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного. *Вестн. Моск. Ун-та*. 2002. Т.43, №3. С. 167-171
113. Коростелев П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. Москва: Металлургия. 1977. – 400 с.
114. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия. 1986. 199 с.
115. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 432 с.
116. 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.
117. Спектральные проявления ассоциации разнородных молекул красителей в растворах полиэлектролитов / Бисенбаев А.К., Здауи А., Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Журн. прикл. спектроскопии*. 1990. Т.52. С.424
118. 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

119 Красильников П.М., Зленко Д.В., Стадничук И.Н. Экситонное взаимодействие хромофоров — инструмент тонкой настройки механизма нефотохимического тушения фикобилисом у цианобактерий. *Компьютерные исследования и моделирование.* 2015. Т.7, №1. С. 125-144

120. Петренко, А.І., Чернявська А.Ю., Іваниця Л.О. Спектофотометричні 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.

121. Analytical effects based on interaction of organic dyes with heteropolyanions, anionic metal complexes and cationic polyelectrolytes / Vishnikin A. et al., In: Scientific development and achievements. London. 2018. P. 181-205.

122. Іонні асоціати бромкрезолового пурпурного з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу / А.Ю. Чернявська, Н.І. Хейфець, Л.П. Жук, А.Б. Вишнікін. *Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю: тези доповідей.* 15-17 травня. Ужгород. 2019. С. 37

123. Застосування взаємодії бромкрезолового пурпурного з політриметиламонійетилакрилатом (FO4990SH) в аналізі води / Хейфець Н.І., Чернявська А.Ю., Жук Л.П., Вишнікін А.Б. / *XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції.* 20-23 травня. Дніпро. 2019. С. 53-56

124. 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

125. 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

126. Мchedlov-Петросян Н. О. Флуоресцеиновые красители в растворах – хорошо изученные системы?. *Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія.* 2004. Вип.11(34), № 626. С. 1-92.

127. Жебентяев А.И., Мchedlov-Петросян Н.О. Взаимодействие биологически активных четвертичных аммониевых солей с эозиновыми красителями. *Журн. аналит. химии.* 1987. Т.42. №3. С. 518-523

128. 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: тези доповідей. 21-24 травня. Дніпро. 2018. С.57-60*

129. Яцків О.С., Пацай І.О. Спектрофотометричне визначення Cr(III) за допомогою хромазурулу S в присутності Cr(VI). *Методы и объекты химического анализа.* 2009. Т.4, №1. С. 43-47.

130. Индикаторы / Под ред. Бишоп Э. Москва: Мир, 1976.

131. Химико-аналитические свойства хромазурула S в присутствии полиэлектролитов с различной плотностью заряда / Янчева Е.Н., Чернявская А.Ю., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. *VI Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології»: тези доповідей. 24 – 26 квітня. Дніпропетровськ. 2013. С. 104.*

132. Чернявская А.Ю., Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Влияние полиэлектролитов с различной плотностью заряда на химико-аналитические характеристики хромазурула S. *IX Всеукраїнська конференції з аналітичної хімії з міжнародною участю: тези доповідей, 16 – 20 вересня. Донецьк. 2013. С. 60.*

133. Иванов В.М., Мамедова А.М. Влияние ПАВ на кислотно-основные и цветометрические характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового. *Вестн. Моск. Ун-та.* 2002. Т.43, №5. С. 291-296.

134. Вплив водорозчинного полімеру ФО 4650 на властивості бромпірогаллолового червоного у розчині / Чорноіваненко І.Ю., Чмиленко Т.С.,

Чернявська А.Ю., Чмиленко Ф.О. *XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: тези доповідей.* 19-21 травня. Дніпропетровськ. 2014. С. 23

135. Чернявская А.Ю. Аналитические системы органический реагент-полиэлектродит для определения флокулянтов полиакриламидного типа. *VII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы»:* тези доповідей. 11-15 апреля. Москва. 2016 г. С. 90

136. . Антонович В.П., Суворова Е.Н., Шелихина Е.И. О реакциях олова (IV), сурьмы (III), висмута (III) с триоксифлуородами в присутствии цетилпиридиния. *Журнал аналитической химии.* 1982. Т. 37, № 3. С. 429-434.

137. Асоціація іонів металів з водорозчинним полігексаметиленгуанідином солянокислим / Нижник В.В., Нижник Т.Ю., Малишева М.Л., Астрелін І.М. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2006. № 6. С. 120-124.

138. Tarek M., Zaki M., Attiya S.M. Spectrophotometric Determination of Copper and Lead with Phenylfluorone and Benzyltrimethyltetradecylammonium Chloride. *Analytical Sciences.* 1990. V.6, №4. P. 579-583.

139. Чмиленко Т.С., Іваниця Л.А., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение цинеба с использованием дисульфобензилфлуорода и полигексаметиленгуанидиний хлорида. *Вісник ХНУ. Серія Хімія.* 20112. Вип. 21 (44), № 1026. С. 243-250.

140. Чмиленко Т.С. Черный А.Н., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение Кобальта (II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в присутствии полигексаметиленгуанидиний хлорида. *Вісник ДНУ. Серія Хімія.* 2010. Вип. 16, № 3/1. С. 10-14.

141. Tarek M., Zaki M., El-Sayed A.Y Determination of thorium using phenylfluorone and quercetin in the presence of surfactants and protective colloids. *Analytical Letters.* 1995. vol. 28, № 8. P. 1525-1539.

142. Sarsam Lamya A. Wadala A. Bashir Spectrophotometric determination of scandium (III) with eriochrome cyanine R and cetylpyridinium chloride – application to waters and synthetic alloys. *J. Raf. Sci.* 2009. vol. 20, №.3. P. 48-65

143. Изучение спектрофотометрического определения скандия в смеси редкоземельных элементов с применением хромазуrola S в присутствии бромида цетилпиридиния / Huanzhen Z. et al. *Phys. Test. and Chem. Anal. B: Chem. Anal.* 1995. vol. 31, № 5. P. 276-278.

144. Влияние водорастворимого полисульфонилпиперидинил-метилгидроксида на взаимодействие скандия (III) с хромазуrolом S / Чмиленко Т.С. и др. *Вопр. химии и хим. технол.* 2007. №4. С. 23-27

145. Металополімерні системи Ge(IV) – перспективні оптичні матеріали / Л.О. Іваниця та ін. *Вісник Дніпропетровського нац. ун-ту. Серія Ракетно-космічна техніка.* 2013. Т. 21, Вип. 17(2), № 4. С. 47-51.

146. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. Взаимодействие в системе бромфе-ноловый синий, цетилпиридиний хлористый, ионы алюминия. *Укр. хим.журнал.* 1986. Т.52., №3. С. 288-290.

147. Іваниця Л.О. Хіміко-аналітичні властивості асоціатів барвників ксантенового ряду з поліелектролітами: дис. канд. хім. наук: 02.00.02. Ужгород, 2016. 197 с.

148. Комплексообразование олова (IV) и алюминия (III) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ / Иванов В.М., Мамедова А.М., Коротыч А.П., Ахмедов С.А. *Вестник московского университета. Серия химия.* 2004. т.45, №3. с. 316-323.

149. Исследование иммобилизации бромпирогаллолового красного в желатиновую матрицу и оценка возможности создания на ее основе оптически прозрачного сенсора для определения металлов / Темердашев З.А., Починок Т.Б., Тарасова П.В., Гостева М.А. *Аналитика и контроль.* 2012. Т. 16, № 1. С. 39-45

150. В.М. Иванов, А.М. Мамедова, С.А. Ахмедов Комплексообразование вольфрама (VI) и ванадия (V) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ. *Вестник московского университета. Серия химия.* 2004. т. 45, №2. С. 117-123.

151. Иванов В.М., Мамедова А.М., Ахмедов С.А. Комплексообразование меди (II) и титана (IV) с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым

красным в присутствии поверхностно-активных веществ. *Вестник московского университета. Серия химия*. 2003. т.44, №5. С. 304-312.

152. Иванов В.М., Мамедова А.М., Ахмедов С.А. Взаимодействие молибдена(VI) с пирогалловым красным и бромпирогалловым красным в присутствии поверхностно-активных веществ. *Вестник московского университета. Серия химия*. 2003. т.44, №4. с. 253-257.

153. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. – Москва: Изд-во АН СССР. 1962. 302 с.

154. Куличенко С.А., Щербина М.Г. Мицеллярная экстракция комплексов металлов с ксантоновыми реагентами в фазу цетилпиридиний хлорида. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2012. вып.8, т.55. С. 23-27

155. Протолітичні та комплексоутворюючі властивості бромпірогаллового червоного, модифікованого полісульфоніл-піперидинілметилена гідроксидом. Чмиленко Ф.О., Піскун Ю.М., Чмиленко Т.С., Жук Л.П. *Український хімічний журнал*. 1998. №1, т.64. С. 67-71

156. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белолипецкая Г.М. Взаимодействие молибдена (VI) с бромпирогалловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния. *Журн. аналит. химии*. 1980. т. 35, №6. С.112-1137.

157. Слюсар Д.П., Чернявська А.Ю., Іваниця Л.О. Комплексоутворення Мо(VI) з бромпірогалловим червоним у присутності флокулянту FO4990SH / XVI *Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії*: тези доповідей. 21-24 травня. Дніпро. 2018. С.34-36

158. Аналитическая система для определения полиэлектролитов с различной плотностью заряда / Чмиленко Т.С., Чернявская А.Ю., Черноиваненко И.Ю., Чмиленко Ф.А. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т.6 (104). С. 19-24

159. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуороны. Москва: Наука. 1973. 182 с.

160. Spectrophotometric determination of polyacrylamide type flocculants / Ivanitsa L.O., Chernyavska A.Yu., Zabolotna N.I., Vishnikin A.B. *Methods and objects of chemical analysis*. 2018. Vol. 12, №1. P. 5-12.

161. 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

162. Яцків О., Пацай І. Спектрофотометричне визначення хрому(III) з хромазуолом s та цетилтриметиламоній бромідом. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* 2009. Вип. 50. С. 161-169

163. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение свинца с хромазуолом S. *Журнал аналитической химии*. 2010. т. 65, №4. С. 377-381.

164. Костенко Е.Е. Хіміко-аналітичні властивості сульфоталейнових барвників, іммобілізованих на аніоніті АВ-17х8 та їх використання в аналізі харчових об'єктів. *Методы и объекты химического анализа*. 2011. т.6, №1. С. 56-70.

165. Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М. Фотометрическое и сорбционно-фотометрическое определение бериллия в природных объектах. *Вестник московского университета. Серия химия*. 2014. т.55, №6. С. 321-326.

166. Комиссарова Л.Н. Аналитическая химия скандия. Москва: Эдиториал УРСС. 2001. 512 с.

167. Spectrophotometric determination of scandium in the presence of polyelectrolytes with different charge densities / Chernyavskaya A., Chmilenko T., Yancheva E., Chmilenko F. *XV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос»*: тези доповідей. 10-12 квітня. Дніпропетровськ. 2013 р. С. 532

168. Влияние полиэлектролитов с различной плотностью заряда на характеристики органического реагента и системы органический реагент-металл /

Чернявская А.Ю., Чмиленко Т.С., Слюсарчук И.В, Чмиленко Ф.А. *XVII Міжнародна конференція «Людина і космос»: тези доповідей. 9 – 11 квітня. Дніпропетровськ. 2014. С. 377*

169. Сумина Е.Г. Гидрофобные и солевые эффекты в растворах ПАВ в спектрофотометрическом анализе и жидкостной хроматографии: Автореф.дисс. д-ра хим. наук.: 02.00.02. Саратов. 2004.

170. Саввин С.Б. О механизме действия катионных поверхностно-активных веществ(ПАВ) в системах органический реагент - ион металла - ПАВ / С.Б. Саввин и др. *Журн. аналит. химии*. 1978. т.33., №8. С. 1479.

171. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. Москва: Наука. 1991. 250 с.

172. Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе. Днепропетровск: Изд-во ДНУ. 2012. 224 с.

173. Чмиленко Т.С., Иваница Л.А., Чмиленко Ф.А. Аналитическая система для определения Мо(VI) в шахтных и сточных водах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2014. № 1. С. 85-90.

174. Polyelectrolyte effect on interaction and spectrophotometric determination of Scandium (III) with eriochrocyanine / Sydorova L.P et al. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017.№ 6 (88). P. 53-59.

175. 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.*

176. Чернявская А.Ю., Вишникин А.Б. Взаимодействие полиэлектролитов с анионными органическими красителями и хелатными комплексными соединениями. *Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції, 18-21 жовтня. Київ. 2017. С.179*

177. Influence of inorganic salts and bases on the J-band in the absorption spectra of water solutions of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodide / I.A. Struganova et. al. *J. Phys. Chem. A*. 2003. vol. 107. P. 2650-2656.

178. Влияние сильных электролитов на ассоциацию органических аналитических реагентов с катионными ПАВ / Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Семенов Э.В. *Журнал аналитической химии*. 1984. Т.39. № 6. С. 1029-1032.

179. Спектрофотометрическое определение плотности заряда и концентрации катионного полиэлектролита / Чмиленко Т.С., Чернявская А.Ю., Чеброва Е.А., Чмиленко Ф.А. *Химия и технология воды*. 2015. Т. 37, № 4. С. 300-307.

180. ДСТУ ISO 8466-1-2001. Якість води. Визначення градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Введ. 01.01.2003. Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 11 с.

181. ДСТУ ISO 8466-2-2001. Якість води. Визначення градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Введ. 01.01.2003. – Київ: Держспоживстандарт України, 2006. 12 с.

182. W. Funk, V. Damman, G. Donnevert Quality assurance in analytical chemistry. Applications in environmental, food and materials analysis, biotechnology, and medical engineering / WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. 2007. 277 p.

183. Іваниця Л.О., Чернявська А.Ю., Заболотна Н.І. Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу. *Обласна міжвузівська науково-практична конференція «Хімія XXI століття: актуальні питання освіти, науки та виробництва»*: матеріали конференції. 18 квітня. Кропивницький. 2017. С. 43-47

184. Чернявська А.Ю., Іваниця Л.О., Вишнікін А.Б. Патент України на корисну модель № 125569. Спосіб кількісного спектрофотометричного визначення синтетичних катіонних флокулянтів. МПК 8 G01N 33/18. № u 2017 13049; заявлено 28.12.2017; надруковано 10.05.18.

185. СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 24.10.1996. М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1996. 111 с.

186. Повышение механических свойств при изменении структуры способом наномодификации алюминиевых сплавов. / Калинина Н.Е. и др. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Ракетно-космічна техніка*. 2013. Т.21, №4. С. 29-33.

187. Спектрофотометрическое определение скандия (III) в вулканогенной породе с помощью бис-(2,3,4-триоксифенилазо) бензидина и алифатических аминов / Алиева Р.А. и др. *Молодой ученый*. 2012. т.38, №3. С. 105 – 108

188. Гаджиева С.Р., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. Новая методика фотометрического определения скандия (III) в прикаспийской светло-каштановой почве с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином в присутствии диантипирилметана и его гомологов. *Химия и химическая технология*. 2008. Т. 51, №10. С.48-51.

189. Симонова Т.Н., Федотов А.Н. Экстракция и спектрофотометрическое определение скандия в двухфазной водной системе полиэтиленгликоль-нитрит натрия-вода. *Методы и объекты химического анализа*. 2007. т. 2, № 1, С. 51-55.

190. Егорова К.А. Соколова Ю.В. Атомно-абсорбционное определение скандия в растворах сложного солевого состава. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2001. т.67, № 7. С. 21-22

191. Жерноклеева К.В., Барановская В.Б. Анализ чистых скандия, иттрия и их оксидов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. т.76, №11. С. 20-26

192. Sarsam Lamya A. Wadala A. Bashir Spectrophotometric determination of scandium (III) with eriochrome cyanine R and cetylpyridinium chloride – application to waters and synthetic alloys. *J. Raf. Sci*. 2009. Vol. 20, №.3. P. 48-65.

193. Park Chan-il, Cha Ki-Won Spectrophotometric determination of scandium(III) in monazite after separation using Amberlite IRC 718 chelating resin. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999, vol. 20, №12. P. 1409-1412
194. Влияние водорастворимого полисульфонилпиперидинил-метилгидроксида на взаимодействие скандия (III) с хромазуолом S / Т.С. Чмиленко и др. *Вопр. химии и хим. технол.* 2007. №4. С. 23-27.
195. Karve M., Vaidya B. Solvent extraction and determination of scandium (III) with Cyanex 272 as an extractant. *Indian J. Chem.* 2006. Vol. 54(A). P. 2658-2660
196. Курбатова Л.Д., Курбатов Д.И. Спектрофотометрическое определение скандия с хлорцианформазаном. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. т. 72, № 9. С. 18-20
197. Тихонов Н.В. Аналитическая химия алюминия. Москва: Наука. 1971. 266 с.
198. Чернявская А.Ю. Спектрофотометрическое определение скандия в сплаве 01570 / А.Ю. Чернявская и др. *Вестник ДНУ. Серия «Химия».* 2017. Т. 25, Вып. 2. С. 84-92.
199. ГОСТ 11739.25-90 Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения скандия. Введ. 1991-30-06. М.: ИПК Изд-во стандартов. 1990. 7 с.
200. ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. Введ. 2014-01-01. М.: Стандартиформ, 2013. 7 с.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача:

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 хромазурулу S з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.*
2. **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 хромазурулу S та еріохромціаніну зі Sc(III) з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, написанні статті.*
3. 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 бромпірогаллолового червоного та його комплексу з Mo(VI) з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заяду, 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 бромпірогаллолового червоного з Mo(VI) та нітрофенілфлуорону з Cu (II) з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу 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. 3-47. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень взаємодії бромфенолового синього з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу 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. (усна доповідь).*

7. Янчева Е.Н., **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А. Химико-аналитические свойства хромазуrola 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. (заочна участь).*

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. (заочна участь).*

9. **Чернявская А.Ю.**, Чмиленко Т.С., Слюсарчук И.В. , Ф.А. Чмиленко 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. (заочна участь).*

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. (заочна участь).*

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 вузагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків, підготовці матеріалів до друку. (стендова доповідь).*

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. (заочна участь).*

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. (стендова доповідь).*

14. **А.Ю. Чернявська, Ф.О. Чмиленко** Модифікація органічних аналітичних реагентів полійонами. 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. (усна доповідь).*

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. (заочна участь).*

16. **Чернявская А.Ю., Заболотная Н.И., Иваница Л.А.** Аналитические характеристики комплексов некоторых органических реагентов с металлами в

присутствиї флокулянтів поліакриламидного 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. (заочна участь).*

17. Петренко А.І., **Чернявська А.Ю.**, Іваниця Л.О. Спектофотометричні 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. (заочна участь).*

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. (усна доповідь).*

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. (заочна участь).*

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. (заочна участь).*

21. Ковальський О.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Вплив флокулянту ФО 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. (заочна участь).*

22. Бондаренко Л.С., Жук Л.П., **Чернявська А.Ю.** Хіміко-аналітичні властивості хлорфенолового червоного у присутності флокулянту ФО 4990. *XVII Всеукраїнської конференції 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. (заочна участь).*

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. (заочна участь).*

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. (заочна участь).*

25. Vishnikin A., Al-Shwaiyat M.E.A., Okovytyy S., **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., 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 бромпірогаллолового червоного з Mo(VI) та нітрофенілфлуорону з Си (II) з катіонними флокулянтами поліакриламідного типу з різною густиною заряду, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків.*

ДОДАТОК Б

Приклад розрахунку константи зв'язування іонного асоціату катіонного поліакриламід з бромфеноловим синім

Автозбереження									
Константа зв'язування (2) 07.11.2020 Вар 2									
Файл	Головна	Вставка	Разметка страницы	Формулы	Данные	Рецензирование	Вид	Надстройки	Справка
Вставить	Calibri	11	A ⁺ A ⁻	≡ ≡ ≡	↺ ↻	↺ ↻	↺ ↻	↺ ↻	↺ ↻
Буфер обмена	Ж К Ч			≡ ≡ ≡	↺ ↻	↺ ↻	↺ ↻	↺ ↻	↺ ↻
	Шрифт			Выравнивание				Число	
E11	=\$G\$2-D11/(\$J\$9*5)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Розрахунок константи зв'язування бромфенолового синього поліакриламідом								
2	Кількість ланок	39276,4858				С БФС	4,00E-06	моль/л	
3	Середня молекулярна маса полімеру			8,00E+06					
4	l=5 см	pH = 3,6	[H+] =	2,51E-04		pK2 4,0	Kd2	1,00E-04	
5	25000	при 430 нм	Молярні коефіцієнти протонуваних форм БФС						
6	45000	при 590 нм			Рівняння				
7					[2.9]	[2.10]	[2.5]	[2.6]	[2.4]
8	С FO 95% г/л	С FO 95%	A 435	A 590	[HA-]	[A2-]	[АП-]	[П+]	К зв
9	0	0,00E+00	0,298	0,378					
10	0,00012	5,89E-07	0,29	0,413					
11	0,00024	1,18E-06	0,265	0,415	2,16E-06	8,58E-07	9,86E-07	1,92E-07	5,99E+06
12	0,00048	2,36E-06	0,223	0,448	2,01E-06	8,00E-07	1,19E-06	1,17E-06	1,28E+06
13	0,00072	3,53E-06	0,182	0,495	1,80E-06	7,17E-07	1,48E-06	2,05E-06	1,01E+06
14	0,00096	4,71E-06	0,139	0,537	1,61E-06	6,42E-07	1,74E-06	2,97E-06	9,15E+05
15	0,0012	5,89E-06	0,09	0,594	1,36E-06	5,41E-07	2,10E-06	3,79E-06	1,02E+06
16	0,0018	8,84E-06	0,029	0,686	9,51E-07	3,79E-07	2,67E-06	6,17E-06	1,14E+06
17	0,0024	1,18E-05	0,019	0,722	7,91E-07	3,15E-07	2,89E-06	8,89E-06	1,03E+06
18	0,0036	1,77E-05	0,018	0,787	5,02E-07	2,00E-07	3,30E-06	1,44E-05	1,15E+06
19	0,0048	2,36E-05	0,006	0,833	2,98E-07	1,19E-07	3,58E-06	2,00E-05	1,51E+06
20	0,0072	3,53E-05	0,005	0,888	5,33E-08	2,12E-08	3,93E-06	3,14E-05	5,88E+06
21									9,06E+06
22									1,13E+06
	БКП	БФС							

ДОДАТОК В



Тел.: +38 06165/ 31 2 30

Т/ф.: +38 06165/ 2 21 71

E-mail: main@coagulant-producer.com

coagulant-producer.com

Генеральний директор підприємства по
 виробництву хімічних реагентів «Коагулянт»
 ЄПН 03327/2041-05, ЄДРР03 03327/24
 Свидомство про державну реєстрацію №112472
 вул. Перемоги, 243, м. Полтава,
 Ланківська область, 70605, Україна

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор

ТДВ «ПХЗ «Коагулянт»

Торшин О. Є.



27 грудня 2019 року

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

1. Найменування пропозиції для впровадження: «Методика кількісного визначення катіонних поліакриламідів у природних водах»
2. Запропоновано: Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, кафедра аналітичної хімії. Автори: інженер Чернявська Анна Юріївна, д-р.хім.наук, професор Вишнікін Андрій Борисович.
3. Джерело інформації:
 - а) Патент України на корисну модель № 125569. Спосіб кількісного спектрофотометричного визначення синтетичних катіонних флокулянтів. МПК⁸ G01N 33/18. / Чернявська А.Ю., Іваниця Л.О., Вишнікін А.Б. № и 2017 13049; заявл. 28.12.2017; опубл. 10.05.18.
 - б) Іваниця Л.О., Чернявська А.Ю., Заболотна Н.І., Вишнікін А.Б. Спектрофотометричне визначення флокулянтів поліакриламідного типу // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 5-12.
4. Галузь застосування: Аналіз природних та технологічних вод. Розроблена методика визначення вмісту катіонних поліакриламідів дозволяє контролювати вміст флокулянтів на рівні ГДК (2 мг/л) та нижче і відрізняється високою селективністю (не заважають солі сильних електролітів та інші речовини, які містяться у природних водах), проста у виконанні, впроваджена в аналітичну практику.

Начальник центральної заводської
 лабораторії ТДВ «ПХЗ «Коагулянт»

С. О. Балашова