

УДК 541.49, 541.64, 543.42, 543.23

**Т.С. Чмиленко, А.Ю. Чернявская, Е.А. Чеброва,
Ф.А. Чмиленко**

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДА И КОНЦЕНТРАЦИИ
КАТИОННОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА**

Национальный университет им. Олеса Гончара,
г. Днепропетровск, Украина
analyticdnu@mail.ru

Разработана спектрофотометрическая методика определения плотности заряда от 5 до 95% и концентрации катионного флокулянта серии FO в интервале $(1,0 - 7,5) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, основанная на образовании ионного ассоциата с хромазуолом S при pH 4 – 4,5.

Ключевые слова: плотность заряда, спектрофотометрическое определение, хромазуол S, флокулянт, флокулирующий эффект.

Введение. Результаты исследований свойств воды до и после ее обработки могут обеспечить повышение эффективности и экономичности процесса водоподготовки. Такие исследования включают изучение влияния растворимых соединений на поверхностные процессы, установление связей между основными химическими свойствами и явлениями на мембранах, сорбентах при взаимодействии с полиэлектролитами (ПЭ) [1]. При водоподготовке и очистке сточных вод применяются катионные флокулянты с различными молекулярной массой и плотностью заряда. Наибольшей флокулирующей способностью обладают флокулянты со средней плотностью заряда.

Для определения плотности заряда и концентрации флокулянтов обычно применяют коллоидное титрование с различными способами фиксации точки эквивалентности: визуальным, спектрофотометрическим [2, 3], вискозиметрическим, турбидиметрическим и кондуктометрическим [4]. Метод основан на стехиометрической реакции между

© Т.С. Чмиленко, А.Ю. Чернявская, Е.А. Чеброва, Ф.А. Чмиленко, 2015

положительно и отрицательно заряженными коллоидными частицами, и имеет тот недостаток, что комплексы с полным выходом образуются только при высоких плотностях зарядов полиионов, и при титровании их с низкой плотностью заряда титрант связывается с красителем до завершения титрования [5].

Используют также спектрофотометрические методики с различными органическими реагентами (ОР), например флуоресцеином, эритрозином и др. [5, 6], или системы ОР – ПЭ – металл [7]. При этом образуются ионные ассоциаты ОР – ПЭ, а аналитическим сигналом служит изменение спектральных характеристик ОР или комплексов. Методики чувствительные и надежные, позволяют контролировать остаточное содержание катионных флокулянтов в воде после ее очистки [5, 6]. Для флокулянтов серии FO подобные методики не описаны.

Цель данной работы – разработка экспрессной и чувствительной методики спектрофотометрического определения плотности заряда и концентрации малых количеств катионных флокулянтов.

Методика эксперимента. В работе использовали краситель хромазурол S (XAS) квалификации “ч.д.а” фирмы “Fluka” и флокулянт, представляющий собой сополимер акриламида и метилхлорида ADAM (триметиламмонийэтилакрилат хлорид) (рис. 1), фирмы “SNF Floerger”.

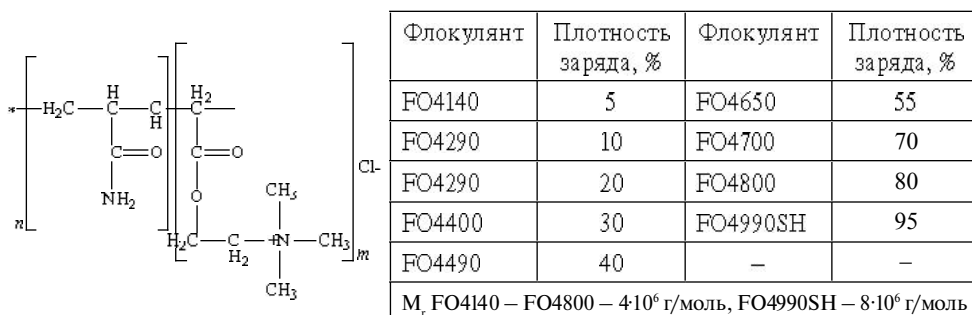


Рис. 1. Структурная формула, плотность заряда и молекулярная масса полиэлектролита серии FO.

Исходные растворы XAS ($3,75 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³), флокулянтов (0,1 и 5 г/дм³), различных неорганических солей (10 г/дм³) готовили растворением точной навески препаратов в бидистиллированной воде, а рабочие растворы – разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом. Необходимые значения pH создавали добав-

лением растворов HCl и контролировали универсальным иономером ЭВ 74. Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометрах SpectroFlex (Германия), SPECORD M 40 (Германия) и СФ 46 (Россия) в кюветках с толщиной слоя 2 см. Показатель мутности измеряли нефелометрическим турбидиметром TN 100 (Россия).

Результаты и их обсуждение. В растворе реагент XAS в зависимости от pH может существовать в пяти формах – молекулярной и четырех ионизированных [8]. Влияние катионных флокулянтов на спектральные характеристики XAS в зависимости от плотности заряда показано на рис. 2. В присутствии флокулянтов полоса поглощения 2-кратно ионизированной формы XAS ($\lambda_{\max} = 490$ нм) смещается bathochromно на ~10 нм, при этом возникает дополнительная полоса поглощения в области 600 нм (см. рис. 2, а), что свидетельствует о взаимодействии флокулянта с красителем. Депротонизация указанной формы в 3-кратно ионизированную ($\lambda_{\max} = 430$ нм) зависит от плотности заряда флокулянта (см. рис. 2, б). В отсутствие флокулянта 50%-ный выход формы HR^{3-} наблюдается при pH 5. При введении в систему флокулянта с плотностью заряда 30; 55; 70 и 95% аналогичный эффект достигается в более кислой области pH соответственно при 4,58; 4,08; 3,87 и 2,9.

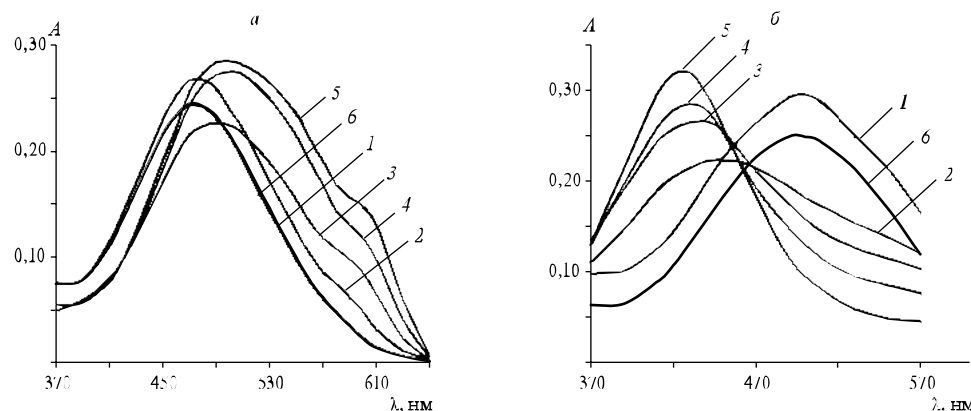


Рис. 2. Спектры поглощения XAS в присутствии (1 – 5) и отсутствии (6) полиэлектролита. Плотность заряда полиэлектролита, %: 5 (1), 30 (2), 55 (3), 70 (4), 95 (5). pH: 2,5 (а), 4,25 (б). $C_{xas} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $C_{пэ} = 2,5 \cdot 10^{-9}$ (а), $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (б).

По показателю мутности системы XAS – флокулянт оценено влияние плотности заряда полимеров на их флокулирующий эффект (рис. 3). Мутность системы определяется числом осново-моль заряженных звеньев флокулянта. Максимальный эффект достигается при соотношении XAS : осново-моль N^+ -полимера $\approx 1 : 2,5$. При этом следует относить осново-моль к числу структурных единиц N^+ -полимера.

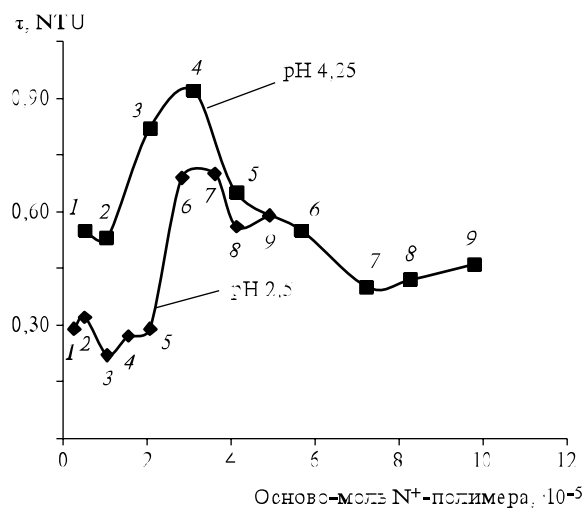


Рис. 3. Зависимость мутности системы XAS – ПЭ от числа осново-моль N^+ -полиэлектролита. $C_{xas} = 1,5 \cdot 10^{-5}$; $C_{пэ} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. Точки на кривых соответствуют плотности заряда, %: 5 (1); 10 (2); 20 (3); 30 (4); 40 (5); 55 (6); 70 (7); 80 (8); 95 (9).

Оптическая плотность системы XAS – ФО в интервале плотности заряда флокулянта $\geq 30\%$ (рН 4,25) при постоянном значении осново-моль N^+ -полимера не зависит от плотности его заряда при $\lambda_{max} = 425$ нм (рис. 4, кривая 1). На примере флокулянта FO4650 (55%) установлено, что эффект усиления депротонизации системы $H_2R^2 \leftrightarrow HR^3-$ наблюдается в концентрационной области $(0,5 - 7,5) \cdot 10^{-9}$ моль/дм³, что соответствует интервалу от $5,7 \cdot 10^{-6}$ до $8,5 \cdot 10^{-5}$ осново-моль/дм³.

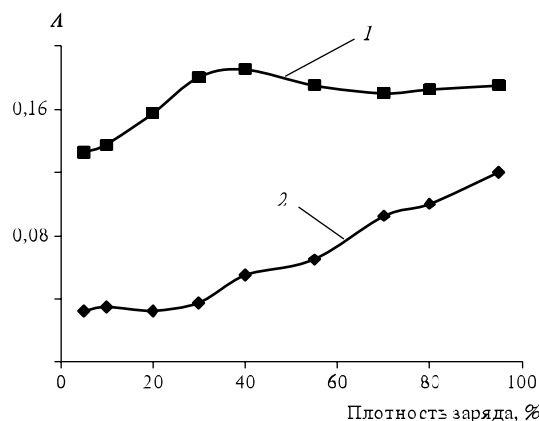


Рис. 4. Зависимость оптической плотности системы XAS – FO от плотности заряда полимера при постоянном значении осново-моль N^+ -полимера ($3,1 \cdot 10^{-2}$). pH: 4,25 (1) и 2,5 (2). $\lambda = 425$ (1) и 600 (2) нм. $C_{xas} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

При введении неорганических солей (NaCl, KCl, KBr, Na₂SO₄) полоса поглощения формы HR^{3-} уменьшается с одновременным увеличением поглощения формы H_2R^{2-} (рис. 5), что свидетельствует о блокировании неорганическими ионами взаимодействия флокулянта с XAS. Аналогичный эффект наблюдается и при использовании ацетатной буферной смеси при концентрации 0,2 моль/дм³.

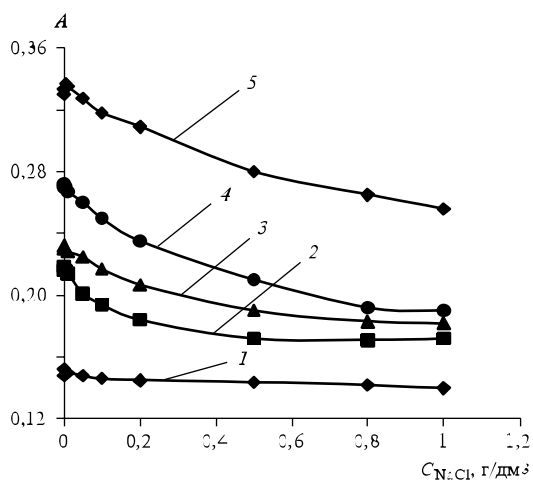


Рис. 5. Зависимость оптической плотности системы XAS – полиэлектролит от концентрации NaCl. Флокулянт: FO4140 (1), FO4400 (2), FO4650 (3), FO4700 (4), FO4990SH (5). $\lambda = 425$ нм. $C_{xas} = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $C_{пэ} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

На основе экспериментальных данных разработана спектрофотометрическая методика определения плотности заряда катионного флокулянта и его концентрации в водном растворе.

Методика определения плотности заряда катионного флокулянта FO 4650. В колбу емкостью 25 см³ вводили 1 см³ 3,75·10⁻⁴ моль/дм³ XAS, 5 см³ 0,1 г/дм³ раствора флокулянта с различной плотностью заряда, устанавливали рН 4,25 (HCl), добавляли воду до метки и измеряли оптическую плотность при 425 нм. Плотность заряда рассчитывали по уравнению градуировочного графика. Методика определения плотности заряда проверена методом "введено – найдено" (табл. 1).

Методика определения концентрации катионного флокулянта FO 4650. В колбу емкостью 25 см³ вводили 1 см³ 3,75·10⁻⁴ моль/дм³ XAS, несколько см³ раствора флокулянта FO 4650 с концентрацией 0,1 г/дм³, устанавливали рН 4,25 (HCl), доводили объем водой до метки и измеряли оптическую плотность при 425 нм. В интервале концентраций флокулянта (1,0 – 7,5) ·10⁻⁹ моль/дм³ градуировочная характеристика нелинейная, уравнение $A = -0,004C^2 + 0,052C + 0,085$, $R^2 = 0,9930$, в интервале (1,0 – 4,5) ·10⁻⁹ моль/дм³ зависимость описывается линейным уравнением $A = 0,0458C + 0,0788$, $R^2 = 0,9956$.

Таблица 1. Результаты определения плотности заряда катионного полиэлектролита FO4650 (n = 3; P = 0,95)

Заявлено производителем, %	Найденная плотность заряда $\pm V_p$, %
10,00	9,79 \pm 2,32
30,00	28,25 \pm 2,08
55,00	56,26 \pm 2,03
80,00	78,67 \pm 2,29
95,00	92,68 \pm 2,55

Примечание. Предел обнаружения флокулянта – 7,0% [9].

Методика проверена методом "введено – найдено". Концентрацию рассчитывали по соответствующему уравнению градуировочного графика (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения концентрации катионного полиэлектрولита FO 4650 ($n = 3$; $P = 0,95$)

Вид градуировочного графика	Введено, $C \cdot 10^9$	$(C \pm V_b) \cdot 10^9$
	моль/дм ³	
Линейный	1,00	1,09 \pm 0,24
То же	3,00	3,05 \pm 0,19
Нелинейный	5,70	5,68 \pm 0,96

Примечание. Предел обнаружения флокулянта – $1,1 \cdot 10^{-9} - 2,4 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³ [9].

Методика апробирована на растворах флокулянта FO 4650 с рабочей концентрацией, рекомендуемой фирмой-производителем, 5 г/дм³ ($1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³): для этого исходный раствор разбавляли в 50 раз. Концентрации рассчитывали с помощью линейного градуировочного графика. При этом были определены концентрации катионного флокулянта FO 4650 в коммерческом образце ($n = 3$; $P = 0,95$). При заявленной производителем его концентрации $1,25 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ найдено $\pm V_b (1,27 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.

Выводы. Введение полиэлектрولита приводит к изменению спектральных характеристик хромазуrolа S. Показана нелинейная зависимость флокулирующего эффекта от числа осново-моль N⁺-полимера. Разработаны спектрофотометрические методики определения плотности заряда торговых препаратов флокулянта по линейному градуировочному графику и концентрации полиэлектрولита с хромазуrolом S по линейному (в интервале $(1,0 - 4,5) \cdot 10^{-9}$ моль/дм³) и нелинейному (в интервале $(1,0 - 7,5) \cdot 10^{-9}$ моль/дм³) градуировочным графикам.

Резюме. Розроблено спектрофотометричну методику визначення густини заряду від 5 до 95% і концентрації катіонного флокулянта серії FO в інтервалі $(1,0 - 7,5) \cdot 10^{-9}$ моль/дм³, яка заснована на утворенні асоціату з хромазуrolом S при рН 4 – 4,5.

T.S. Chmilenko, A.Yu. Chernyavskaya, E.A. Chebrova, F.A. Chmilenko

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF POLYELECTROLYTE CHARGE DENSITY AND CONCENTRATION

Summary

A spectrophotometric method of determining the charge density from 5 to 95 % and concentration of cationic flocculant FO in the range $(1,0 - 7,5) \cdot 10^{-9}$ mol/dm³, with based on formation of associate with chromazurol S at pH 4 – 4,5 is developed.

Список использованной литературы

- [1] *Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2011. – 407 с.*
- [2] *Sang-Kyu Kam, George Gregory // Colloids and Surfaces, A. – 1999. –159. – P. 165 – 169.*
- [3] *Min-Gui Lee, Sang-Kyu Kam // J. Environ. and Sci. – 2005. – P. 525 – 532.*
- [4] *Eduardo A. Lopez Maldonado, Adrian Ochoa-Teran, Mercedes T., Oropeza Guzman // J. Environ. Protec. – 2012. – №3. – P. 1559 – 1570.*
- [5] *Чмиленко Т. С., Чмиленко Ф.А. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе – Днепропетровск: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.*
- [6] *Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. // Завод. лаб. – 2004 – 70, №1. – С. 3 – 8.*
- [7] *Gopncharuk V.V., Terletskaaya A.V., Ievleva O.S., Bogoslovskaya T.A., Kushevskaya N.F. // J. Water Chem. and Technol. – 2006. – 28, №6. – P. 30 – 38.*
- [8] *Яцків О.С., О Пацай І. О. // Методи об'єкти хім. аналізу. – 2009. – 4, №1. – С. 43 – 47.*
- [9] *Funk W., Damman V., Donnevert G. 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.*

Поступила в редакцию 22.01.2013 г.