

На правах рукописи

АНТОНОВА ТАТЬЯНА ВЛАДИМИРОВНА

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ
С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Томск 2006 г.

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского и на кафедре неорганической и аналитической химии Московского государственного областного университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Вершинин Вячеслав Исаакович

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Дедков Юрий Маркович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Качин Сергей Васильевич
кандидат химических наук, доцент
Гавриленко Наталья Азратовна

Ведущая организация: Саратовский государственный университет

Защита состоится «.....» мая 2006 г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, 2 корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: ул. Беллинского, 53.

Автореферат разослан 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент



Т.М. Гиндуллина

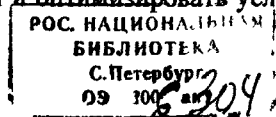
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Определение флокулянтов и поверхностно-активных веществ является актуальной проблемой гидрохимического анализа и экологического мониторинга. Флокулянты широко применяются в процессе водоподготовки, для очистки сточных вод и в некоторых технологиях промышленного производства. Применение флокулянтов в России с каждым годом растет. Подавляющее большинство современных флокулянтов – это полимеры, содержащие четвертичные аммонийные или пиридиниевые группы, либо композиции на основе указанных полимеров. Из них наиболее распространены флокулянты на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПХ). Более 260 компаний производят их под разными торговыми марками (ВПК-402, праестол и др.). Эти флокулянты, несмотря на их токсичность, применяются в коммунальном хозяйстве многих стран. Установленные в России значения ПДК для ПХ составляют 0,1 и 0,00001 мг/дм³, соответственно для питьевой воды и воды водоемов. Это примерно соответствует токсичности ионов свинца или метанола. Тем не менее методики, позволяющие достоверно определять полимерные флокулянты на уровне их ПДК, в настоящее время отсутствуют.

Остаточное содержание полимерных флокулянтов в питьевой воде в российских гидрохимических лабораториях обычно определяют спектрофотометрическим методом, по реакции с трифенилметановым красителем эозином. Но эта методика недостаточно чувствительна ($C_{\min} = 0,5$ мг/дм³). К тому же нет уверенности, что подобные методики дают правильные результаты в присутствии примесей, например, ионов металлов, присутствующих в воде. Прогнозировать влияние посторонних веществ трудно, так как о химизме взаимодействия флокулянтов с красителями известно очень мало. Систематические исследования взаимодействия красителей с полимерными флокулянтами не проводились.

Цель и задачи исследования. Целью работы было создание надежных методик для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в питьевой воде и других объектах на уровне ПДК и ниже. Объектом исследования явились процессы взаимодействия полимерных флокулянтов на основе ПХ с трифенилметановыми красителями (ТФМ). Для достижения вышеуказанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить влияние ПХ на оптические характеристики ТФМ; выявить влияние концентрации и природы ТФМ на аналитический сигнал ПХ; найти наиболее перспективные ТФМ и оптимизировать условия определения ПХ с этими реагентами;



2. Исследовать влияние катионов металлов на процесс взаимодействия ТФМ с ПХ, а также на результаты определения ПХ.

3. Разработать методики спектрофотометрического определения ПХ в водопроводной воде, сточных водах, технологических растворах и других объектах; найти метрологические характеристики этих методик; использовать методики для аналитического контроля качества воды.

4. Оценить возможность дальнейшего повышения чувствительности определения ПХ путем модифицирования ТФМ ионами металлов или за счет перехода к флуориметрическим измерениям.

Для обоснованного решения указанных задач следовало систематически изучить взаимодействие ПХ с трифенилметановыми красителями *разной структуры*. Основным способом исследования могла быть спектрофотометрия в видимой области, вспомогательными – флуориметрия и потенциометрия.

Тематика работы зарегистрирована во ВНИИЦентре (№ ГР 01.2.00.31.5823), исследования выполнялись при финансовой поддержке Минобразования (единый заказ-наряд), ФЦП «Интеграция» и РФФИ (грант № 04.03.32 689А. «Развитие методологии и приемов прогнозирования аналитических характеристик органических реагентов»).

Научная новизна. Выявлена связь между структурой трифенилметановых красителей и их перспективностью как реагентов для фотометрического определения полимерных флокулянтов по реакции образования ионных ассоциатов. Установлено, что низкий предел обнаружения обеспечивают реагенты ксантового типа. Найдены оптимальные условия спектрофотометрического определения ПХ с исследованными реагентами. Показана принципиальная возможность использования ксантовых реагентов для флуориметрического определения субмикрограммовых количеств полимерных флокулянтов.

Подтверждены ранее высказывавшиеся предположения о химизме взаимодействия ПХ с ТФМ. Впервые установлены закономерности, позволяющие прогнозировать оптимальные условия определения ПХ с ТФМ-реагентами. Выявлен ранее не известный эффект разрушения ТФМ-содержащих ионных ассоциатов сильными электролитами и органическими растворителями.

Впервые изучено влияние ионов металлов на взаимодействие ТФМ с ПХ; в частности, выявлено и объяснено достоверное влияние металлов на наклон градуировочных графиков. Показано, что ионы ряда металлов образуют с ксантовыми красителями комплексы состава 1:1, поглощающие в той же спектральной области, что и ионный ассоциат. Теоретически обоснован и проверен в эксперименте способ модификации

ТФМ-реагентов ионами некоторых металлов, позволяющий увеличить чувствительность анализа в 2 раза.

Практическое значение работы. Разработаны новые методики спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в питьевой воде и других гидрохимических объектах. Доказана возможность спектрофотометрического определения остаточного содержания ПХ в питьевой воде на уровне ниже ПДК, а также возможность определения полимерных флокулянтов в сточных водах и технологических растворах. Определены метрологические характеристики соответствующих методик и границы их применимости. Установлено, что методики определения полимерных флокулянтов, связанные с применением ТФМ, нельзя использовать при высоком (выше ПДК) содержании переходных и тяжелых металлов в исследуемой воде, а также при дополнительной обработке воды коагулянтами на основе солей алюминия.

Начата апробация этих методик в соответствующих гидрохимических лабораториях.

Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Возможность и целесообразность применения различных ТФМ ксантенового типа для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов на основе ПХ в питьевой воде (на уровне ПДК и ниже).

2. Возможность высокочувствительного флуориметрического определения полимерных флокулянтов с применением ряда ксантеновых красителей.

3. Результаты изучения влияния природы и концентрации катионов металлов на взаимодействие ТФМ-реагентов с полимерными флокулянтами.

4. Способ спектрофотометрического определения ПХ с ТФМ-реагентами, модифицированными ионами некоторых металлов.

5. Методики и практические рекомендации по спектрофотометрическому определению флокулянтов на основе ПХ в водах разного типа.

Личный вклад автора заключается в выполнении экспериментального исследования оптических характеристик ТФМ-реагентов в присутствии ПХ в различных условиях, выявлении оптимальных условий протекания химических реакций, изучении влияния посторонних веществ, разработке методик определения ПХ в водах разного типа, математической обработке результатов эксперимента. Автор принял участие в апробации разработанных методик на реальных гидрохимических объектах (совместно с работниками соответствующих лабораторий), в планировании исследования и теоретическом обобщении полученных результатов (совместно с научным руководителем и консультантом).

Апробация работы. Основные результаты доложены: на 5-м Международном конгрессе «Экватэк-2002» (Москва, 2002), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 2002), 2-ой Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия» (Томск, 2002), VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004), Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России-2004» (Москва, 2004), региональной научной конференции «Университеты как регионообразующие комплексы» (Омск, 2004), Всероссийской конференции «Менделеевские чтения» (Тюмень, 2005).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ: 2 статьи в центральной печати, 6 статей в региональной печати, 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах. Она включает введение, 4 главы, выводы, список литературы (153 наименования), а также 27 рисунков и 37 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении сформулированы цель и задачи исследования, обоснована актуальность темы, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, характеризующей свойства полимерных флокулянтов, способы их применения, методы определения флокулянтов и родственных им катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в водах разного типа. Наиболее применим спектрофотометрический метод, основанный на образовании ионных ассоциатов флокулянтов с красителями. Подробно охарактеризована известная методика определения ПХ с эозином. В водном растворе ПХ диссоциирует, отщепляя хлорид-ионы, и затем реагирует с эозином в виде поликатиона глобулярной структуры. Высокочувствительные методики определения ПХ и других полимерных флокулянтов в водах (на уровне ниже $0,1 \text{ мг/дм}^3$) не разработаны. Для мономерных флокулянтов предлагались высокочувствительные методики, основанные на образовании тройных аддуктов флокулянт – анионный краситель – ион металла. Предлагались также методики флуориметрического определения КПАВ с производными флуоресцеина. Оба приема могут быть, предположительно, использованы и для повышения чувствительности определения полимерных флокулянтов.

Спектрофотометрическое изучение взаимодействия ТФМ-реагентов с ПХ

Во второй главе описана методика проведения эксперимента и приведены результаты исследования взаимодействия ТФМ-реагентов разной структуры с ПХ в модельных водных растворах. Для исследования выбраны 14 красителей трифенилметанового ряда, относящиеся к двум структурным типам – сульфопфталеинам и ксантоновым красителям (рис. 1). Были отобраны 9 сульфопфталеинов: пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), феноловый красный (ФК), бромфеноловый синий (БФС), бромтимоловый синий (БТС), тимоловый синий (ТС), алюминон (АЛ), бромкрезоловый зеленый (БКЗ), бромкрезоловый пурпурный (БКП), ксиленоловый оранжевый (КО). Другую группу составили 5 ксантоновых красителей: эозин (ЭО), флуоресцеин (ФЛ), эритрозин (ЭР), бенгальский красный (БК), флуорексон (ФЛК).

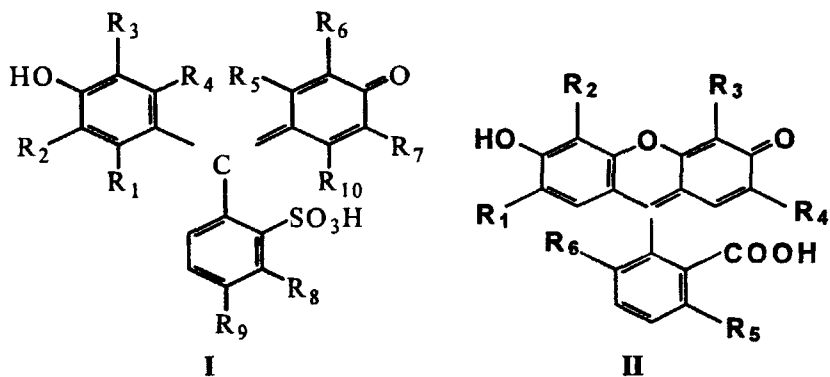
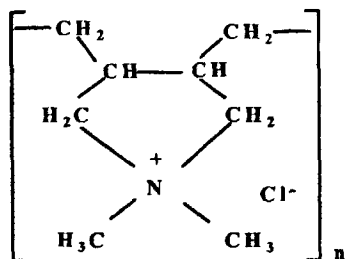


Рис. 1. Структурные типы исследуемых ТФМ-реагентов
I – сульфопфталеины, II – ксантоновые красители.

Все эти реагенты растворимы в воде, широко применяются в аналитической химии (в частности, как кислотно-основные индикаторы), довольно хорошо изучены. Они включают донорные группы и, по литературным данным, могут давать различные комплексы и ассоциаты. Исходные растворы красителей с концентрацией 10^{-3} М готовили растворением точных навесок реактивов х. ч. в дистиллированной воде. Растворы с меньшей концентрацией готовили последовательным разбавлением. В отдельных экспериментах применяли водно-спиртовые и водно-ацетоновые растворы.

Полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПХ) – полимер, соответствующий формуле $(C_8 H_{16} N Cl)_n$ и имеющий молярную массу порядка $3 \cdot 10^5$. Рабочий раствор ПХ с концентрацией 25 мг/см^3 готовили в день употребления растворением в дистиллированной воде точной навески флокулянта ВПК-402 (производитель АО «Каустик», г. Стерлитамак, ТУ 6-05-2009-86), содержащего 39,7% ПХ.



Для создания необходимой величины рН в области рН от 4 до 10 использовали ацетатные и аммиачные буферные растворы, приготовленные по обычным методикам из реактивов квалификации ч.д.а и х.ч. Величину рН растворов измеряли с помощью потенциометра рН-340, снабженного стеклянным индикаторным электродом ЭСЛ-6307 и хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1М. Постоянную ионную силу создавали с помощью концентрированных растворов KCl, а также других солей, предположительно инертных по отношению к реагентам. Спектры поглощения в видимой области снимали на спектрофотометрах СФ-26, СФ-2000 и КФК-3 в стеклянных кюветах. Раствором сравнения служила дистиллированная вода или раствор того же ТФМ-реагента с той же концентрацией, значением рН и ионной силы, что и в исследуемом растворе. Для серийных анализов реальных объектов в отдельных случаях использовали фотоэлектроколориметр КФК-2. Опыты проводили при комнатной температуре ($20-22^\circ\text{C}$) без дополнительного термостатирования. Молярное соотношение реагентов при изучении их взаимодействия устанавливали известными методами Асмуса и Бента-Френча. Экстрагируемость продуктов взаимодействия ПХ с ТФМ проверяли, применяя в качестве экстрагентов тетрахлорметан и хлороформ, степень извлечения ТФМ контролировали спектрофотометрическим методом. Статистическую обработку проводили традиционными методами, предполагающими нормальное распределение случайных погрешностей. Обычно проводили 3–5 параллельных опытов, доверительные интервалы рассчитывали для $P = 0,95$.

Достоверное влияние микрограммовых количеств ПХ на спектры поглощения ТФМ было выявлено у всех ксантеновых красителей и у части сульфоптаleineнов (кроме АЛ, ТС, ФК и БКП). Для дальнейшего изучения было оставлено 10 реагентов. Обнаружено, что в присутствии ПХ вид, количество и форма суммарных полос поглощения в спектрах ТФМ-реагентов остаются неизменными, в то время как их положение и интенсивность достоверно меняются. Для ксантеновых красителей в присут-

8

ствии ПХ наблюдается небольшой (5–30 нм) bathochromный сдвиг полосы поглощения красителя с увеличением ее интенсивности (рис. 2). Напротив, в спектрах поглощения *сульфопфталеинов* в присутствии ПХ положение обеих индивидуальных полос поглощения, как правило, не меняется, наблюдается лишь некоторое перераспределение их интенсивности, аналогичное изменению спектров тех же реагентов при некотором повышении pH. В обоих случаях формируются разностные спектры ПХ с максимумом в области 500–600 нм, однако в случае ксантеновых красителей они выражены в большей мере. Величина ΔA зависит от концентрации ПХ, то есть является аналитическим сигналом.

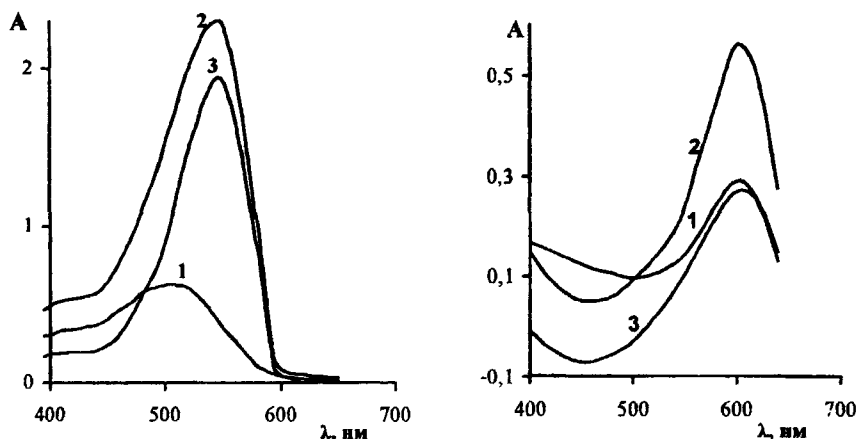


Рис. 2. Спектры поглощения БК (слева) и БКЗ (справа).

1. Без ПХ, 2. $C_{\text{ПХ}} = 20 \text{ мг/дм}^3$, 3. $\Delta A = A_{\text{R+ПХ}} - A_{\text{R}}$
 Для БК $C_{\text{R}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, pH = 4,2; для БКЗ $C_{\text{R}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, pH = 5,0.

Зависимость аналитического сигнала от pH для всех реагентов имеет экстремальный характер, но оптимальное значение pH для них различно. Ксантены дают максимальную величину сигнала в той области pH, в которой доминирует однократно депротонированная анионная форма реагента. Для сульфопфталеинов оптимальное значение pH примерно соответствует показателю кислотной константы, характеризующей переход одной анионной формы в другую (рис. 3). Очевидно, в обоих случаях активной формой реагента, взаимодействующей с ПХ, является анионная. Изменения спектра поглощения реагента при его взаимодействии с флокулянтom можно объяснить как изменением хромофорной системы красителя при образовании ассоциата, так и изменением индикатора

торных свойств реагента. По-видимому, первый эффект преимущественно проявляется у ксантенов, а второй – у сульфопфталеинов.

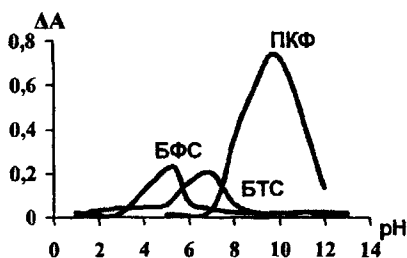


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала ПХ от pH для разных ТФМ (сульфопфталеинов).

Значения pK_a , соответствующие переходу HR^- в R^{2-} : БФС – 4,3; БТС – 7,3; ПКФ – 9,8.

Исследование стехиометрии взаимодействия реагентов с ПХ методами Асмуса и Бента-Френча позволило установить, что одна аммонийная группа ПХ связывает один анион ТФМ-реагента, а всего макромолекула ПХ связывает примерно 10^3 таких анионов. Продукт взаимодействия не очень устойчив, он разрушается при сильном повышении ионной силы ($I > 0,4$) и при введении органических растворителей типа этанола и ацетона. Продукты взаимодействия ПХ с ТФМ-реагентами являются неустойчивыми ионными ассоциатами. Об этом свидетельствует характер изменения спектров поглощения, образование продукта лишь анионной формой реагента и катионной формой флокулянта, необходимость большого избытка реагента, влияние ионной силы и другие признаки. К аналогичному выводу приходили и другие авторы (Ю.А. Клячко, Р.Е. Хамзамулина), исследовавшие аналогичные процессы с участием других красителей и других флокулянтов. Мы полагаем, что в случае ПХ образование ассоциатов происходит по следующим схемам:

для сульфопфталеинов: $n R^{2-} + (C_8 H_{16} N^+)_n \leftrightarrow (C_8 H_{16} N^+ \dots R^2)_n$,

для ксантеновых ТФМ: $n HR^- + (C_8 H_{16} N^+)_n \leftrightarrow (C_8 H_{16} N^+ \dots RH)_n$

Если приведенная схема верна, ассоциаты с участием сульфопфталеинов должны быть заряжены, что согласуется с их плохой экстрагируемостью растворителями типа хлороформа. Ассоциаты с участием ксантеновых красителей также плохо экстрагируются, хотя положительный заряд аммонийной группы в этом случае должен компенсироваться однозарядным анионом реагента. Вероятно, ассоциат образуется с участием не всех, а лишь части аммонийных групп ПХ (доступных по стерическим соображениям), а оставшиеся обеспечивают положительный заряд ассоциата.

Для спектрофотометрического определения ПХ в водных растворах может быть использован любой из 10 изученных реагентов. Большой чувствительностью к ПХ обладают ксантены, а также один из сульфоталеинов – пирокатехиновый фиолетовый, однако получать с этим реагентом хорошо воспроизводимые результаты не удастся. Зависимости ΔA от концентрации ПХ прямолинейны, но лишь в относительно узкой концентрационной области (рис. 4). При дальнейшем повышении концентрации величина ΔA выходит на плато, а затем может снижаться из-за нестабильности окрашенного продукта.

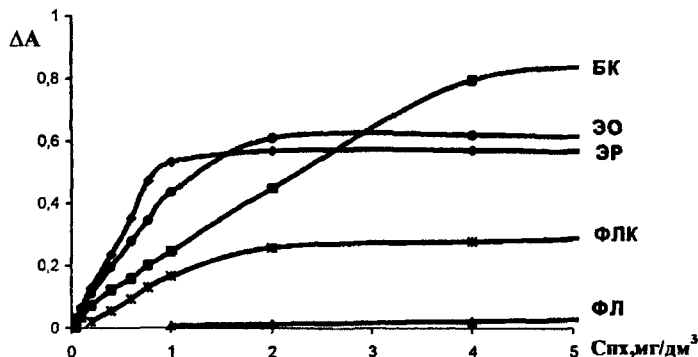


Рис. 4. Градуировочные графики для определения ПХ с ксантовыми красителями в оптимальных условиях

Условия определения ПХ с применением каждого из выбранных реагентов оптимизировали на основе серии однофакторных экспериментов. Параметром оптимизации служила величина ΔA при постоянной концентрации флокулянта, факторами – длина волны, концентрация реагента, pH и т. п. (рис. 3). Оптимальные концентрации всех ТФМ оказались величинами одного порядка, примерно $5 \cdot 10^{-5}$ М. Для определения ПХ на уровне ПДК предпочтение следует отдать эритрозину и бенгалскому красному, как наиболее чувствительным реагентам (значения $S_{\min}$ 0,02–0,03 мг/дм³). Определять ПХ в модельных растворах с ЭР и БК можно по градуировочному графику; в оптимизированных условиях значения S_t обычно не превышали 3%. По мере снижения концентрации точность методик ухудшается (табл. 1). Нижняя граница определяемых содержаний (НГОС) около 0,05 мг/дм³, на порядок ниже, чем у известной методики с применением эозина, и вдвое ниже ПДК. При определении ПХ на уровне ниже ПДК выявлена тенденция к получению заниженных результатов. Использование метода добавок позволило устранить этот недостаток.

Таблица 1

**Точность определения ПХ в модельных растворах
с разными ТФМ (по градуировочным графикам)**

Реагент	$C_{ПХ}$, мг/дм ³	δI , %	S_r , %
ЭР	0,08	25	3,3
	0,15	6,7	2,3
	0,50	4,0	0,5
БК	0,30	6,6	0,7
	0,50	4,0	0,3
БТС	0,30	6,6	0,8
	0,50	2,0	0,3
ПКФ	0,40	18	6,7
	0,80	6,2	0,9
ЭО	0,08	25	3,1
	0,15	6,0	0,9
	0,30	3,0	1,0

При изучении влияния посторонних веществ было установлено, что в присутствии слабополярных органических растворителей (этанол, ацетон) аналитический сигнал ПХ снижается, начиная с концентрации растворителя порядка 5 %. Наличие ПАВ (нейтрального или анионного типа) приводило к завышенным результатам (начиная с концентраций порядка 1 мг/дм³). Наиболее сильное влияние на величину сигнала ПХ оказывали катионы ряда металлов (кроме щелочных и щелочноземельных). Влияние ионов металлов начинало сказываться уже при концентрации порядка 10^{-5} моль/дм³ и, как правило, приводило к получению сильно завышенных результатов. Выявленный эффект потребовал специального исследования, результаты которого приведены в *третьей главе* диссертационной работы.

Влияние катионов металлов на взаимодействие ТФМ-реагентов с ПХ

Влияние катионов металлов изучали на примере эритрозина, выявленные закономерности проверяли с другими ТФМ-реагентами (ЭО, БК и БТС). Исходные растворы солей металлов готовили растворением в воде точных навесок химически чистых хлоридов или нитратов. Ионы переходных металлов (Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Fe, Mn, Cr) в соответствующих степенях окисления, а также ионы Pb (II), Sn (II) и некоторых других р-элементов вводили в исследуемый раствор в избытке по отношению к ТФМ и ПХ. Добавление солей металлов лишь незначительно меняло величину ионной силы, так как компоненты буферных растворов имели гораздо более высо-

кую концентрацию, чем добавляемые соли. Не менялась при добавлении солей металлов и величина рН. Взаимодействие реагентов в тройных системах (ТФМ + ПХ + металл) изучали в условиях, выбранных в качестве оптимальных для определения ПХ в отсутствие металлов. А именно: концентрация ТФМ (c_R) – $n \cdot 10^{-5}$ М, $c_{ПХ} = 1,0$ мг/дм³, рН 4–7.

В случае эритрозина и других реагентов ксантенового типа ионы железа, меди, свинца, олова, алюминия и некоторых других элементов достоверно увеличивали аналитический сигнал ПХ (величину ΔA).

Таблица 2

Изменение аналитического сигнала ПХ (в %) под действием ионов металлов

ТФМ	Металл	ΔA , %	ТФМ	Металл	ΔA , %
ЭР	–	100	ЭО	–	100
	Cu (II)	158		Zn (II)	115
	Co (II)	140		Co (II)	120
	Ni (II)	135		Cu (II)	126
	Cr (III)	130	БК	–	100
	Mn (II)	110		Cu (II)	161
	Zn (II)	110		Co (II)	143
	Cd (II)	110		Ni (II)	138
	Sn (II)	255	БТС	–	100
	Pb (II)	164		Cu (II)	88
	Ca (II)	117		Co (II)	85
	Al (III)	123		Ni (II)	90

$C_R = 4 \cdot 10^{-5}$ М, $C_M = 2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{ПХ} = 1,0$ мг/дм³. Раствор сравнения – ТФМ

В случае сульфоталеинов (например, БТС) наблюдалась обратная картина – в присутствии переходных металлов сигнал ПХ снижался. Характер и величина изменения сигнала при использовании одного и того же реагента определялся природой и концентрацией добавляемого металла (табл.2). Особенно сильно влияли ионы свинца (II), меди, олова (II) и алюминия. Зависимость аналитического сигнала от концентрации металла имеет сложный характер. Изменения спектров поглощения при введении ионов металлов наблюдались в широком интервале длин волн.

Наблюдаемые эффекты могли иметь несколько причин. Одна из них – формирование взвеси гидроксида металла, характерное для олова и железа (III). Другой причиной могла быть побочная реакция комплексообразования металла с избыточным ТФМ. Образование комплексов переходных металлов с разными ТФМ широко применяется в фотометри-

ческом анализе, однако для интересующих нас систем данных о составе и устойчивости таких комплексов в литературе обнаружено не было.

Спектрофотометрическое исследование соответствующих систем в слабокислых растворах (в отсутствие ПХ) показало, что эритрозин и его аналоги образуют окрашенные комплексы с целым рядом металлов, в частности, свинцом, кобальтом, медью. Методами молярных отношений, Асмуса и Бента-Френча установлено, что в слабокислой среде металлы образуют с ТФМ комплексы состава 1:1. Эти комплексы поглощают свет в той же области, что и ассоциаты с участием ПХ, что должно приводить к наложению окрасок и завышенным значениям ΔA . В случае же БТС и других сульфоталеинов области поглощения комплекса и ассоциата не совпадают, а так как из-за конкуренции двух реакций выход ассоциата должен снижаться, сигнал ПХ в присутствии ионов металлов оказывается заниженным.

Наложение окрасок устраняли введением в раствор сравнения ионов металла (в той же концентрации и при том же pH, что и в пробе). Применение этого приема при определении ПХ в модельных растворах действительно уменьшало влияние металлов на результат анализа, но не устраняло его полностью. Оказалось, что от присутствия металла (а также от его концентрации) зависит не только фоновое поглощение, но и наклон градуировочного графика (рис. 5). Свинец и медь достоверно повышают чувствительность при определении ПХ с эритрозином, алюминий и хром – уменьшают ее. Наиболее выраженный эффект повышения чувствительности (почти в 2 раза) давали ионы свинца.

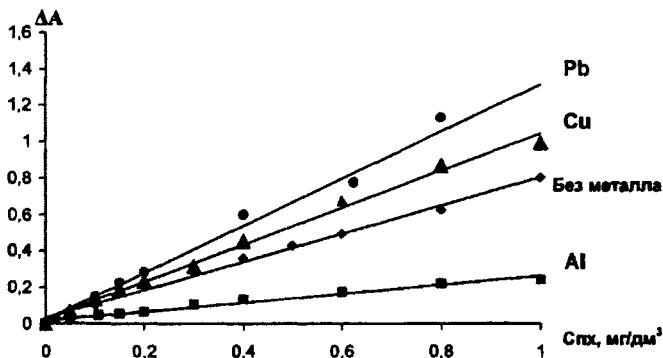


Рис. 5. Градуировочные графики для определения ПХ с эритрозином, модифицированным катионами металлов

$C_R = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_M = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{ПХ} = 1,0 \text{ мг/дм}^3$. Раствор сравнения – ТФМ + М

Как показано в диссертации, характер влияния длины волны, pH, концентрации реагента и концентрации ПХ на величину ΔA одинаков в присутствии металла и без него. Очевидно, добавление ионов металлов модифицирует, но не меняет принципиальным образом механизм формирования аналитического сигнала. Влияние металла может объясняться различными причинами. Одна из них – изменение состояния макромолекулы ПХ. За счет донорно-акцепторного взаимодействия металла с атомами аммонийного азота происходит частичное разворачивание макромолекулы (для полимеров типа ПХ такой эффект известен), увеличивается число функциональных групп, доступных для ТФМ, соответственно, растет выход ионного ассоциата, меняются его оптические свойства. Это приводит к увеличению наклона градуировочного графика в системах, включающих ксантеновые реагенты и большинство металлов.

Другой возможный механизм – конкуренция металла и ПХ за ТФМ-реагент. Комплексы ксантеновых красителей с металлами (особенно трехзарядными) при составе 1:1 должны иметь катионный характер, они не могут давать ассоциат с поликатионом ПХ. Выход ассоциата при добавлении таких металлов должен снижаться, это вызовет уменьшение чувствительности, что мы и наблюдали в случае алюминия и хрома. Какой из двух эффектов одного и того же металла – усиливающий или ослабляющий – проявится преимущественно, зависит от его природы и концентрации. Разумеется, изложенная схема является гипотезой и нуждается в дальнейшей проверке.

Усиливающий эффект ряда металлов открывает возможность снижения предела обнаружения флокулянтов. Результаты анализа модельных растворов по модифицированным методикам представлены в табл. 3. При переходе к таким методикам градуировочные графики остаются прямолинейными, результаты анализа в целом правильны. Но при низких концентрациях ПХ сходимость методик с применением модифицированных реагентов хуже, чем в обычном варианте. Предел обнаружения ПХ по реакции с эритрозином, рассчитанный по критерию Кайзера, составляет в отсутствие металлов $0,03 \text{ мг/дм}^3$, а в присутствии Cu^{2+} и Pb^{2+} ($1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) снижается до $0,02 \text{ мг/дм}^3$. Поскольку введение металлов не приводит к резкому снижению предела обнаружения ПХ, в данном случае этот прием представляется нецелесообразным.

Таблица 3

**Результаты определения ПХ в модельных растворах
по методу добавок с немодифицированным
и модифицированным эритрозином**

Металл- модификатор	С _{ПХ} , мг/дм ³		S _r	δ, %
	введено	найдено		
Без металла	0,10	0,09 ± 0,01	0,05	- 10
	0,20	0,21 ± 0,01	0,02	+ 5,0
	0,30	0,33 ± 0,03	0,04	+ 10
Рb(II)	0,10	0,07 ± 0,01	0,14	- 30
	0,30	0,29 ± 0,02	0,07	- 3,3
	0,50	0,52 ± 0,00	0,03	+ 3,5
Cr (III)	0,10	0,08 ± 0,02	0,17	- 20
	0,30	0,32 ± 0,02	0,06	+ 7,0

Погрешность определения ПХ, связанная с изменением чувствительности в присутствии ионов металлов, может быть устранена или уменьшена за счет применения метода добавок (МД). Но в этом случае сохранится эффект наложения окрасок. Последним можно пренебречь только при очень низкой концентрации металла. Поэтому определять с ТФМ-реагентами ПХ по методу добавок можно не в любых водах, а только в тех, где содержание переходных и тяжелых металлов мало. Чтобы определять с помощью ТФМ полимерные флокулянты в водах, содержащих металлы на концентрационном уровне намного выше их ПДК, придется отделять или маскировать металлы. Если же содержание металлов ниже их ПДК в питьевой воде, метод добавок дает незначительно завышенные результаты (как правило, систематическая погрешность не более 20 %). В гидрохимических лабораториях при оценке остаточного содержания флокулянтов такой уровень погрешности считается допустимым.

**Применение ТФМ-реагентов для определения ПХ
в водах разного типа**

В *четвертой главе* описаны разработанные методики анализа реальных объектов, основанные на взаимодействии ТФМ с ПХ, а также результаты применения этих методик. Как показано в предыдущих главах, возможность спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов на основе ПХ в тех или иных водах определяется: 1) концентрацией ПХ; 2) содержанием ионов металлов, а также ПАВ. С учетом этих факторов и были выбраны объекты анализа (табл. 4).

Таблица 4

Объекты анализа и разработанные методики

Объект	$C_{пх}$	Сопутствующие вещества	Реагент	Методика
Водопроводная вода (Омск, Тюмень). Бутилированные воды («Богатство Сибири»)	$< 0,5$ мг/дм ³	Al^{3+} , Fe^{3+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.	ЭР	МД
Вода в ходе водоподготовки	0,1–10 мг/дм ³	Al^{3+} , Fe^{3+} , нефтепродукты (НП), взвешенные вещества (ВВ)	КО, ЭР	ГТ, МД
Очищенные сточные воды ОАО «Сибнефть-ОНПЗ»	< 1 мг/дм ³	ВВ, ПАВ, НП, Al^{3+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} ,	ЭР	МД
Технологические растворы	1–10 %	NaCl	КО	ГТ

Для анализа питьевых вод, где $C_{пх} < 1$ мг/дм³, а содержания металлов и ПАВ не превышают их ПДК в питьевой воде, в качестве реагента был выбран эритрозин, результаты получали по методу добавок (МД). Предел обнаружения для разработанной методики – 0,02 мг/дм³, НГОС – 0,05 мг/дм³. Величина относительной погрешности (δ) при $C_{пх} = \text{ПДК}$ не превышает 0,5, обычно же $\delta < 0,2$. Сходимость характеризуется величиной $S_r < 0,2$ (табл. 5). Продолжительность анализа 30 минут, объем пробы – 100 мл. Та же методика оказалась пригодной для анализа очищенных сточных вод Омского нефтекомбината.

Таблица 5

**Проверка методики определения ПХ
в водопроводной воде г. Омска с эритрозином**

Масса добавки ПХ, мкг		$\delta, \%$	S_r
Введено	Найдено		
2,5*	$2,2 \pm 0,3$	– 11,1	0,04
5,0*	$5,2 \pm 0,2$	+ 4,8	0,02
2,5**	$2,5 \pm 0,8$	0,0	0,14
5,0**	$6,0 \pm 0,07$	+ 17,8	0,11

* – графический вариант метода добавок, ** – расчетный вариант того же метода

Для анализа более загрязненных вод (например, воды в процессе ее обработки флокулянтами) и для анализа технологических растворов флокулянтов, применяемых на станциях водоподготовки, была разработана методика с применением менее чувствительного реагента – ксиленолового оранжевого. Результат рассчитывали по градуировочному графику (ГГ), линейному до $C_{ПХ} = 10 \text{ мг/дм}^3$. В этом случае $C_{мин} = 0,1 \text{ мг/дм}^3$, НГОС = $0,2 \text{ мг/дм}^3$. Правильность результатов для этих объектов также подтверждена методом «введено-найдено».

Разработанные методики были применены для постадийного контроля водоподготовки. Пробы отбирали на Ленинской станции водоподготовки (г. Омск). Точки пробоотбора (А,В,С,Д) соответствовали постепенному продвижению воды, обработанной флокулянтom ВПК-402, через смесители, отстойники и фильтры. Результаты (табл. 6) свидетельствуют о последовательном снижении содержания ПХ. При малых расходах флокулянта (штатный режим работы станции, периоды 1–3) в воде, поступающей в водопроводную сеть г. Омска (точка Д), остаточное содержание ПХ достоверно ниже ПДК. В период паводка, когда используют гораздо большие дозы флокулянта, выявляются небольшие превышения ПДК (период 4). А в периоды, когда для повышения эффективности водоочистки в качестве коагулянта дополнительно вводятся соли алюминия, результаты определения оказываются недостоверными (завышенными). Так, в период 5 найденные для точек А и В содержания ПХ превышали количества этого вещества, введенные в ходе очистки.

Таблица 6

Результаты определения ПХ на разных стадиях водоподготовки

Период отбора	Концентрация ПХ, мг/ дм ³ , в разных точках пробоотбора			
	А	В	С	Д
1	0,08 ± 0,01	Ниже 0,05	Ниже 0,05	Ниже 0,05
2	0,15 ± 0,02	0,08 ± 0,01	Ниже 0,05	Ниже 0,05
3	0,25 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,09 ± 0,03	Ниже 0,05
4	0,25 ± 0,04	0,22 ± 0,02	0,14 ± 0,05	0,12 ± 0,04
5*	1,72 ± 0,84	1,20 ± 0,67	0,25 ± 0,08	0,28 ± 0,08

* – в присутствии коагулянта – $Al_2(SO_4)_3$

Более чувствительная методика (с использованием ЭР) применена для проведения мониторинга остаточного содержания ПХ в питьевой (водопроводной) воде Омска и Тюмени, а также для проверки качества бутилированной питьевой воды. В бутилированных водах ПХ не был обнаружен. Остаточное содержание ПХ в водопроводной воде г. Омска находится на уровне ПДК или, в период паводка, слегка превышает его. Значительное превышение ПДК (в 2–3 раза) наблюдается в воде г. Тюмени, что связано с высоким уровнем загрязнения исходной воды и использованием тюменскими работниками коммунального хозяйства весьма высоких доз этого флокулянта.

Результаты определения ПХ и композиционных флокулянтов на его основе (ВПК-402, праестол) в очищенных сточных водах и в технологических растворах, приведенные в диссертации, также оказались удовлетворительными.

Для анализа природных вод, где и значения ПДК, и реальные содержания ПХ на 2–4 порядка ниже, чем в питьевой воде, спектрофотометрические методики недостаточно чувствительны. Мы полагали, что переход к флуориметрическим измерениям позволит создать высокочувствительные методики определения полимерных флокулянтов, в частности ПХ. В качестве реагентов применяли ксантеновые красители. Измерения вели на спектрофлуориметре «Флюорат-Панорама-02». В присутствии ПХ обнаружено усиление флуоресценции БК и ЭР, а также ее тушение в случае ЭО и ФЛ. Неселективный эффект тушения не использовали. Аналитическим сигналом ПХ в случае ЭР и БК была величина ΔI – разность флуоресценции ТФМ в присутствии и в отсутствие ПХ.

Как видно из рис. 7, существует принципиальная возможность флуориметрического определения ПХ с некоторыми ТФМ. По-видимому, ионные ассоциаты ПХ с этими реагентами дают более высокий квантовый выход флуоресценции, чем свободные реагенты.

Условия флуориметрического определения ПХ в модельных растворах были оптимизированы. Параметром оптимизации служила величина ΔI при постоянной концентрации ПХ, а факторами – длина волны возбуждения, концентрация ТФМ, pH раствора. Область концентрации реагентов $5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$ М была оптимальна для определения микрограммовых количеств ПХ. Интервал значений pH, в котором величина ΔI практически не зависит от колебаний pH и максимальна, достаточно широк: для ЭР – от 5,7 до 9,4, для БК – от 6,0 до 12,3. Это означает, что при флуориметрическом определении ПХ в некоторых водах можно не вводить буферные растворы.

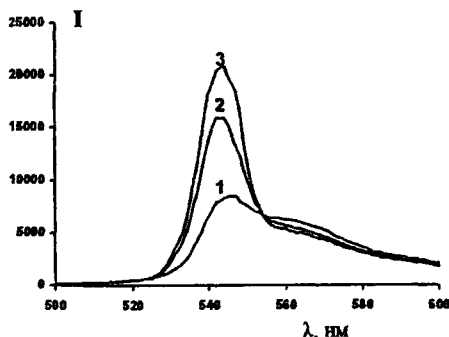


Рис. 6. Спектры флуоресценции БК в отсутствие (1) и в присутствии (2, 3) ПХ
 $C_{\text{ПХ}} = 0,3 \text{ мкг/см}^3$ (2) и $0,5 \text{ мкг/см}^3$ (3),
 $C_R = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 6,0$, $\lambda_{\text{возб}} = 270 \text{ нм}$

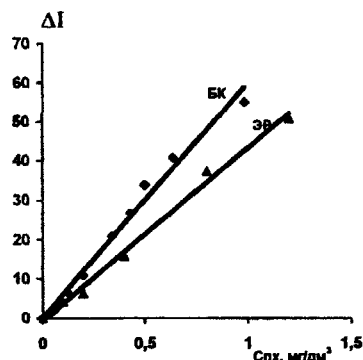


Рис. 7. Зависимость сигнала ПХ от его концентрации при его флуориметрическом определении в модельных растворах

В оптимальных условиях величина ΔI прямо пропорциональна концентрации ПХ в интервале $0,05\text{--}1,0 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 7). Пределы обнаружения, рассчитанные по Кайзеру, оказались порядка $0,001 \text{ мг/дм}^3$, то есть они на порядок ниже, чем при спектрофотометрическом определении ПХ с теми же ТФМ-реагентами. Сходимость флуориметрических измерений была примерно такой же, как и фотометрических, не было выявлено и существенного изменения показателей селективности. Из-за искривления градуировочного графика в области ниже $0,05 \text{ мг/дм}^3$, а также из-за нестабильности разбавленных растворов ПХ во времени, реальные значения НГОС оказались примерно такими же, как при спектрофотометрических измерениях, несмотря на снижение $C_{\text{мин}}$. Как показано в диссертационной работе, флуориметрический анализ водопроводной воды, содержащей добавки ПХ на уровне ПДК, давал удовлетворительные результаты, но переход к субмикрограммовым добавкам приводил к получению сильно завышенных результатов.

Разрабатывать флуориметрические методики для анализа *питьевой воды* можно, но мы считаем это нецелесообразным. Такие методики требуют более сложной и дорогой аппаратуры, но не дадут существенного выигрыша в точности и чувствительности по сравнению со спектрофотометрическими. Для создания же точных и надежных флуориметрических методик анализа *природных вод, содержащих* субмикрограммовые количества флоккулянтов, необходимы дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие полимерного флокулянта полидиаллилдиметиламмонийхлорида (ПХ) с 14 трифенилметановыми красителями (ТФМ). Установлена связь между структурой ТФМ и реакционной способностью по отношению к ПХ. Для определения ПХ спектрофотометрическим методом в питьевой воде и других гидрохимических объектах более перспективны ТФМ-реагенты ксантенового типа.

2. Показано, что в слабокислых водных растворах ПХ образует с ТФМ неэкстрагируемые ионные ассоциаты, что меняет светопоглощение ТФМ в видимой области спектра. Изменения более выражены у реагентов ксантенового типа. Для сульфоталеинов наблюдаются, главным образом, изменения индикаторных свойств. Ассоциаты образуются с участием анионной формы ТФМ и разрушаются при введении сильных электролитов и органических растворителей.

3. Показана возможность спектрофотометрического определения микрограммовых количеств ПХ с применением 10 разных ТФМ. Для определения ПХ на уровне его ПДК наиболее перспективны эритрозин и бенгальский красный.

4. Исследован процесс комплексообразования ионов ряда металлов с некоторыми ТФМ-реагентами. Установлено, что при определении ПХ в реальных объектах ТФМ-реагенты могут вступать с катионами металлов в побочные реакции, образуя комплексные соединения состава 1:1, что приводит к систематическим погрешностям анализа, начиная с $C_M \approx 10^{-6} - 10^{-5}$ М. Сигнал ПХ возрастает для ксантеновых красителей и снижается для сульфоталеинов.

5. Чувствительность определения ПХ с ксантеновыми реагентами можно регулировать путем введения солей некоторых металлов, что изменяет состояние реагентов в растворе (модификация реагентов). Наибольший рост чувствительности (в 2 раза) дают ионы свинца, однако точность определения ПХ с модифицированными реагентами ухудшается.

6. Разработаны и проверены на реальных пробах экспрессные методики спектрофотометрического определения ПХ в питьевой воде ($0,05-2$ мг/дм³) с эритрозином, а также в технологических растворах водоподготовки и очищенных сточных водах ($2-100$ мг/дм³) с ксиленоловым оранжевым. Методики характеризуются сходимостью на уровне $S_r \leq 0,2$. Систематическая погрешность не превышает допустимого уровня, если содержание металлов и ПАВ в исследуемой воде ниже их ПДК. Методики непригодны при одновременной обработке воды полимерными флокулянтами и коагулянтами (солями алюминия).

7. Показана принципиальная возможность флуориметрического определения ПХ в водах (на уровне ПДК) с бенгальским красным и эритрозинном. Определению ПХ на уровне ниже ПДК мешает нелинейность градуировочных графиков и влияние примесей (ПАВ и соли металлов).

Основные публикации по теме диссертации

1. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах (обзор). Заводская лаборатория. М., 2004. Т. 1. С. 3–9.

2. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Использование трифенилметановых красителей для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в водных растворах // Журнал аналитической химии. М., 2005. Т. 60. № 3. С. 278–283.

3. Антонова Т.В., Ачкасова Е.Ю., Баранова С.В., Дедков Ю.М. Эозин как реагент для определения флокулянта ВПК-402 в водопроводной воде // Вестник Омского университета. 2003. Т. 1. С. 31–33.

4. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: физика, химия, география. М., 2003. Т. 1. С. 38–46.

5. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Ксантеновые красители как аналитические реагенты для фотометрического определения полимерных флокулянтов // Вестник Омского университета. 2004. Т. 1. С. 37–39.

6. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для фотометрического определения полимерных флокулянтов // Вестник Омского университета. 2004. Т. 1. С. 40–43.

7. Антонова Т.В., Кулешов Д.А. Спектрометрическое определение полимерных флокулянтов с трифенилметановыми красителями // Региональная научная конференция «Университеты как регионообразующие комплексы»: Сборник материалов. Омск: ОмГУ, 2004. С. 70–76.

8. Антонова Т.В., Дедков Ю.М. Определение флокулянта ВПК-402 в водах в виде тройного комплекса // 5-й международный конгресс «Экватэк-2002»: Тезисы докладов. Москва. 4–7 июня 2002 г. М., 2002. С. 46–47.

9. Антонова Т.В., Ачкасова Е.Ю., Баранова С.В. Определение полидиметилдиаллиламмонийхлорида на уровне ПДК // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии»: Тезисы докладов. Москва (Клязьма). Т. 2. М., 2002. С. 248–249.

10. Антонова Т.В., Ачкасова Е.Ю., Баранова С.В. Эозин как реагент для определения флокулянта ВПК-402 в воде // Материалы 2-ой Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетия». Томск: Изд-во ТГПУ, 2002. Т. 2. С. 43–45.

11. Антонова Т.В., Вершинин В.И. Спектрометрическое определение полимерных флокулянтов с применением трифенилметановых красителей // VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»: Тезисы докладов. Новосибирск, 2004. С. 181.

12. Антонова Т.В., Дедков Ю.М. Трифенилметановые красители как аналитические реагенты для фотометрического определения полимерных флокулянтов // Всероссийская конференция по аналитической химии «Аналитика России 2004»: Тезисы докладов. М., 2004. С. 140.

13. Антонова Т.В. Определение полимерных флокулянтов в питьевой воде с применением трифенилметановых красителей // Всероссийская конференция «Менделеевские чтения»: Труды конференции. Тюмень: Изд-во ТГУ, 2005. С. 59–65.

Подписано к печати 22.03.2006. Формат бумаги 60х84 1/16.

Печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 110 экз. Заказ 89.

Издательство ОмГУ

644077, г. Омск-77, пр. Мира, 55а, госуниверситет

2006A
7595

- 7595