

УДК 543.6

А. Ю. Чернявская, А. Б. Вишникин, Л. А. ИваницаДнепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
просп. Гагарина, 72, г. Днепр, 49010**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМФЕНОЛОВОГО
СИНЕГО С КАТИОННЫМИ ПОЛИАКРИЛАМИДАМИ
И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО В АНАЛИЗЕ**

Изучено влияние катионных флокулянтов марки FO на спектральные и протолитические характеристики бромфенолового синего. Показано, что в присутствии полимеров проявляется два типа эффектов: смещение кислотно-основного равновесия и агрегирование красителя. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата. Присутствие неорганических солей частично разрушает ионный ассоциат. До определенной концентрации мешающее влияние можно устранить, используя метод фотометрического титрования. Разработаны спектрофотометрические методики определения КПАА FO методами градуировочного графика в интервале концентраций полимера 0,12 – 1,8 мг/л и фотометрического титрования. Методики апробированы на искусственных смесях и артезианской воде.

Ключевые слова: бромфеноловый синий, катионный флокулянт, ионный ассоциат, агрегация, фотометрическое титрование

Катионные полиакриламиды (КПАА) – сополимеры акриламида и хлорметилированного полимера – широко используются для обработки сточных вод, очистки воды, в качестве флокулянта, при нефтедобыче [1]. При этом необходим мониторинг содержания полимера как при контроле технологического процесса, так и с точки зрения охраны окружающей среды. Полимерные флокулянты могут мигрировать по водным экосистемам. Хотя некоторые полимеры способны биodeградировать, этот процесс обычно занимает много времени ввиду их большой молекулярной массы. Токсичными являются продукты распада катионных полиакриламидов. В то время как предельно допустимая концентрация для флокулянтов такого типа в воде составляет 0,4 – 2 мг/л. [2], содержание акриламида в питьевой воде не должно превышать 0,1 мкг/л.

Методы определения полимерных флокулянтов (ПФ) немногочисленны. Среди них выделяются спектрофотометрические методы ввиду того, что они адекватны по чувствительности, просты в использовании, позволяют проводить экспрессный или автоматизированный анализ. Наиболее простым вариантом фотометрических методик является использование собственного поглощения ПФ. В [3] показано, что предел обнаружения 5 полимеров в деионизованной воде и природных водах составляет 0,55 мг/л при использовании длины волны 220 нм. Наиболее очевидным недостатком такого подхода является низкая селективность.

Одним из лучших и наиболее распространенных в настоящее время является метод, основанный на взаимодействии ПФ с трифенилметановыми красителями [4 – 6]. Такое взаимодействие приводит к сдвигу или перераспределению интенсивности полос красителя, что положено в основу определения ПФ. Природа из-

менений в спектрах красителей остается не до конца выясненной. Общепринятой является гипотеза о том, что основной причиной является ионно-ассоциативное взаимодействие, которое приводит к смещению pK_a диссоциации определенных форм красителя в кислую область [6 – 8]. Образование ионных ассоциатов анионных красителей с веществами, содержащими аминный азот часто используется для разработки методик определения ряда активных ингредиентов фармацевтических препаратов [9 – 11].

В то же время, в некоторых случаях в спектрах появляются полосы, которые нельзя отнести к каким-либо протонированным формам красителя. Широко известно, что ионы красителей при повышении концентрации их растворов имеют тенденцию к образованию агрегатов – димеров, а иногда и более агрегированных частиц [12 – 13]. Агрегация красителей облегчается при их концентрировании в кристаллах галогенидов серебра [14], введением в растворы красителей солей в концентрациях, близких к их растворимости [15], при сближении ионов красителей в кристаллической решетке при образовании малорастворимых соединений [16]. Люминесцентные и электронные свойства агрегатов красителей нашли широкое применение в лазерной технике, в качестве преобразователей световой энергии, средств записи световой информации и т.п. [17].

Полиэлектролиты являются подходящими системами для реализации процессов «самосборки». При ассоциации с ними молекулы или ионы красителей, а также других типов веществ, таких как порфирины, вступают во взаимодействие между ароматическими системами. К главным типам взаимодействий, которые определяют геометрию образующихся агрегатов, относятся дисперсионные силы, образование водородных связей, π - π или катион – π взаимодействия, электростатические силы, действующие на небольшом расстоянии [18]. Агрегирование ионов красителей, основанное при взаимодействии с полиэлектролитами, было использовано для определения сульфатированных полисахаридов [19].

Нами предложена методика определения содержания катионных полиакриламидов в производственных растворах и природных водах [20]. Все же чувствительность этой методики (3 мг/л) недостаточна для определения КПАА на уровне ПДК. Целью данной работы являлось исследование взаимодействия бромфенолового синего с катионными полиакриламидами и разработка на этой основе простой, экспрессной и высокочувствительной методики определения содержания сополимеров акриламида и хлорметилированного полимера в водах, содержащих умеренные количества сильных электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали органический краситель сульфоталеинового ряда бромфеноловый синий (БФС) фирмы «Chemapol» и катионный флокулянт – сополимер акриламида с метилхлоридом ADAM фирмы «SNF Floerger» (рис. 1, табл. 1).

Исходные растворы бромфенолового синего ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), полиэлектролитов (0,6 г/л), неорганических солей готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед экспериментом. Все реактивы, использованные в работе,

были марки не ниже «х.ч.». Необходимые значения pH в интервале от pH 3 до 5,5 устанавливали добавлением ацетатного буферного раствора. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре SPECORD M-40 и СФ-46 в кювете с толщиной слоя 1 см.

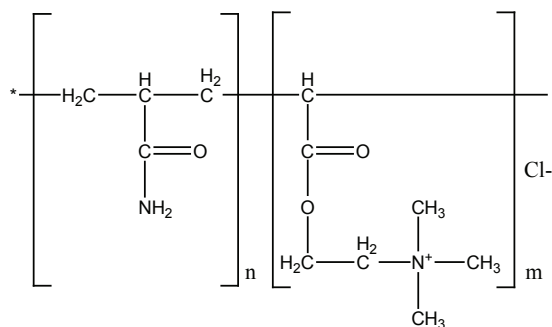


Рис. 1. Формула катионного флокулянта – сополимера акриламида с метилхлоридом

Таблица 1

Характеристики использованных в работе КПАА

Марка флокулянта	Плотность заряда, %
FO4400	30
FO4650	55
FO4700	70
FO4990SH	95
$M_r = 4 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Равновесие между одно- и двухзарядными анионными формами бромфенолового синего в растворе может быть представлено в следующем виде (рис. 2).

При $\text{pH} < 3$ доминирует однократно ионизированная форма красителя с λ_{max} 437 нм (БФС⁻), а при $\text{pH} > 4,6$ – двукратно ионизированная форма с λ_{max} 592 нм (БФС²⁻) (рис. 2). При добавлении к раствору БФС при pH в интервале примерно от 2,5 до 4,0 в спектре раствора растет интенсивность полосы двукратно ионизированной формы БФС, а однозарядной падает (рис. 3). Эти изменения интерпретируются в литературе как снижение показателей так называемых кажущихся констант ионизации красителей. Они аналогичны тем, что наблюдаются для тех же красителей в присутствии мицелл катионных ПАВ, катионных дендримеров и каликсаренов, наночастиц кремнезема, модифицированными катионными ПАВ [21]. Альтернативным объяснением является смещение кислотно-основного равновесия красителя, вызванное образованием ионного ассоциата (ИА) с двукратно ионизированной формой красителя.

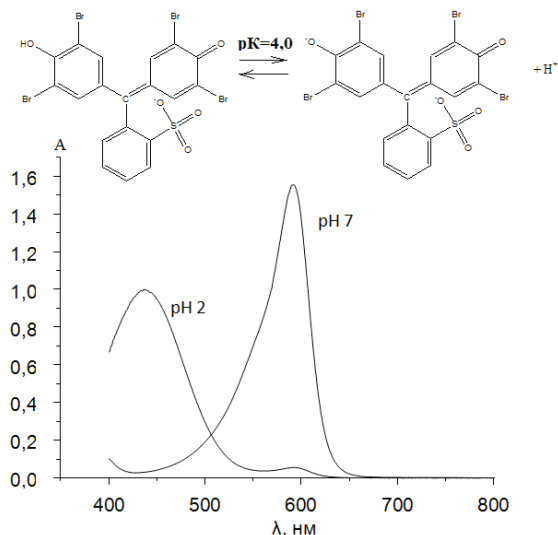


Рис. 2. Спектры поглощения однократно- (рН 2) и двукратно ионизированной (рН 7) формы БФС. $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см

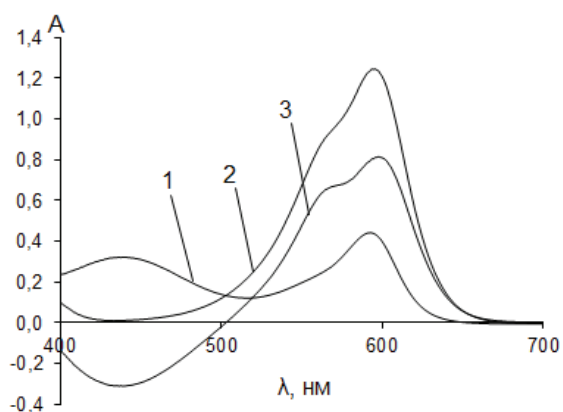


Рис. 3. Спектры поглощения БФС (1), БФС-FO4990SH (2), разностный спектр (3). $\text{pH} = 3,6$, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см.

В исследованной системе в определенных условиях образование ИА часто сопровождается появлением еще одной полосы, гипсохромно сдвинутой по отношению к полосе БФС²⁻. Она проявляется на спектрах как полоса с максимумом около 568 нм или в виде плеча. Второй максимум, по нашему мнению, обусловлен процессами агрегирования красителя. Агрегирование происходит за счет сближения молекул красителя в составе полимера, которое способствует дисперсионному π-π взаимодействию сопряженных ароматических систем БФС.

Согласно экситонной теории [22] молекула красителя рассматривается как точечный диполь. При образовании агрегатов возбужденное экситонное состояние красителя расщепляется на два уровня за счет взаимодействия диполей. Молекулы красителя могут ориентироваться параллельно друг другу (плоскость над плоскостью), образуя сэндвичеобразные структуры (H-агрегаты, обычно являющиеся димерами) или по типу «хвост к голове» (друг за другом), образуя J-агрегаты. Это приводит, соответственно, к гипсохромному или bathochромному сдвигам в спектрах. Если угол между хромофорами находится в промежуточном положении, то в спектре присутствуют обе полосы. Исходная интенсивность полосы красителя перераспределяется между двумя новыми полосами. В соответствии с этими взглядами можно предположить, что при образовании ионно-ассоциативной связи по крайней мере часть ионов красителя оказывается расположенной достаточно близко друг к другу, скорее всего в соседних положительно заряженных звеньях полимера. Тем самым электростатическое связывание анионов красителя полимером способствует их π - π дисперсионному взаимодействию. Взаимное пространственное расположение ионов красителя таково, что образуются H-агрегаты.

Подтверждение предложенного механизма взаимодействия БФС и исследованного полиэлектролита получено при исследовании спектров, полученных для серии полимеров, отличающихся плотностью заряда (рис. 4). Для полимеров с плотностью заряда 15 и 30 % полоса агрегированного красителя отсутствует в спектре, а при увеличении плотности заряда до 95% пропорционально увеличивается интенсивность полосы при 570 нм. При возрастании плотности заряда растет доля положительно заряженных звеньев полимера, которые статистически оказываются расположенными рядом друг с другом. В соответствии с этим растет вероятность того, что ионы красителя окажутся по соседству.

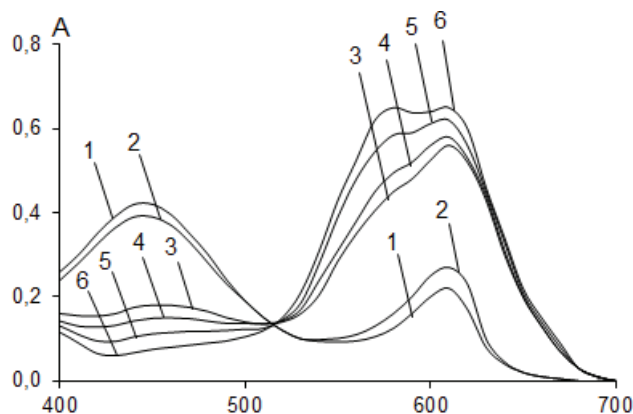


Рис. 4. Спектры поглощения ассоциата БФС-КПАА при различной плотности заряда полиэлектролита. Плотность заряда: 1 – 5%, 2 – 5=10%, 3 – 30%, 4 – 55%, 5 – 70%, 6 – 95%. рН = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{FO}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

Найдена область рН, в которой наблюдается отличие в светопоглощении красителя в отсутствие и в присутствии полимера (рис. 5). В области рН < 2 спектр ионного ассоциата практически ничем не отличается от спектра красителя, что указы-

вадет на отсутствие взаимодействия. Наибольшее отклонение от аддитивности наблюдается в интервале рН примерно от 3 до 4, дальнейшее увеличение рН приводит к уменьшению ΔA . При рН > 4,3 спектры красителя и ассоциата идентичны. В дальнейшем рН 3,6 был выбран как оптимальный.

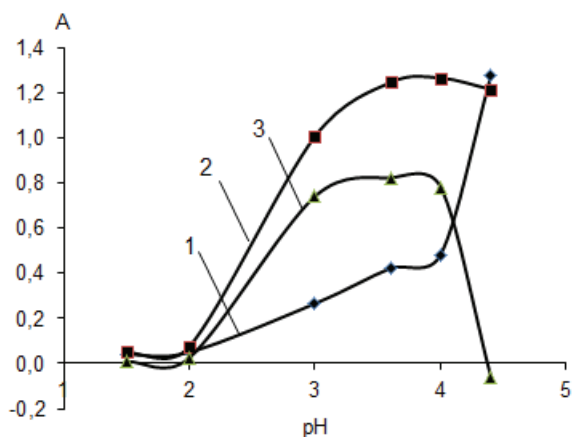


Рис. 5. Зависимость оптической плотности БФС (1), БФС-ФО (2) и ΔA от рН (3).
 $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ФО}} = 12$ мг/л, $l = 1$ см

При увеличении концентрации полиэлектролита FO4990SH наблюдается (рис. 6) одновременное увеличение полосы поглощения двукратноионизированной и агрегированной полосы поглощения красителя (плечо при $\lambda = 570$ нм).

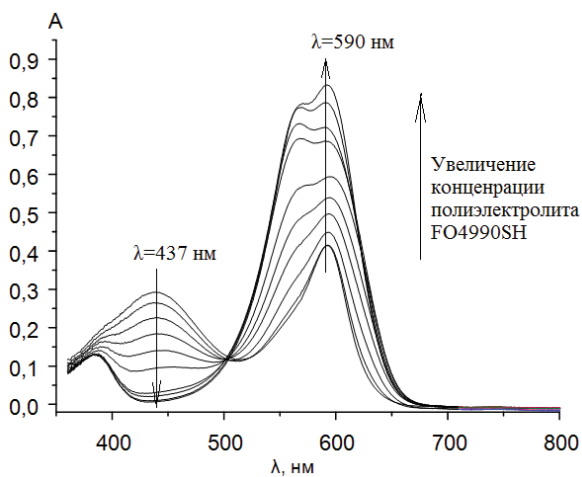


Рис. 6. Спектры поглощения ассоциата БФС-FO4990SH при различной концентрации полиэлектролита. рН = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см

Зависимость от концентрации полиэлектролита линейна в интервале концентраций 0,12 – 2 мг/л и может быть использована для построения градуировочного графика для определения содержания КПАА. Характеристики градуировочного графика представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики градуировочного графика

Уравнение градуировочного графика	Интервал линейности, мг/л	R ²	Предел определения, мг/л
$A = (0,171 \pm 0,012)C + 0,0004 \pm 0,009$	0,12 – 1,8	0,9929	0,088

Одной из наиболее серьезных причин, сдерживающих более широкое применение ионных ассоциатов красителей с полиэлектролитами в анализе, является конкурирующие равновесия с другими ионами, которые могут присутствовать в растворе. Устойчивость ионных ассоциатов с анионными полиэлектролитами и анионами простых солей в таких системах оказывается близкой. Поэтому введение избытка посторонних ионов способно привести к частичному или полному разрушению ионного ассоциата. Оценено влияние концентрации типичных анионов, присутствующих в природных водах (рис. 7). Фосфат-ионы не мешают во все исследованном интервале концентраций вплоть до 0,1 г/л. Хлорид или карбонат-ионы не влияют на светопоглощение до 0,03 г/л. Наиболее сильно сказывается введение в раствор нитрат-ионов. Еще сильнее сказывается присутствие посторонних анионов на интенсивности полосы агрегированного красителя. Агрегаты БФС с КПАА разрушаются даже при небольших концентрациях карбоната, сульфата или нитрат-ионов (рис. 7б).

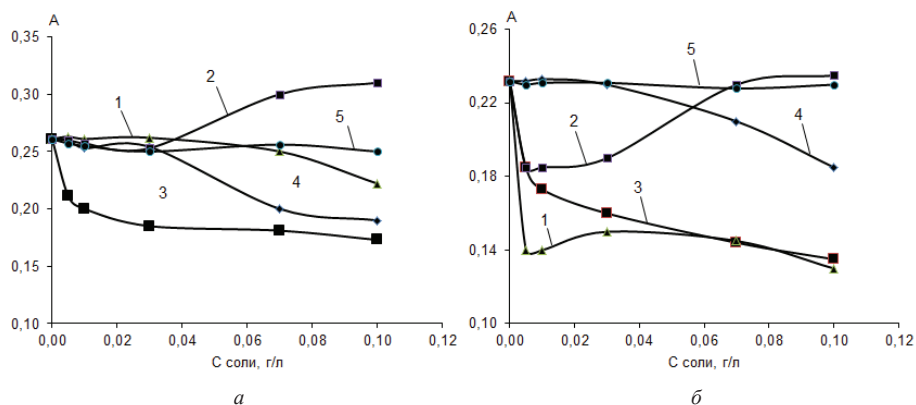


Рис. 7. Зависимость оптической плотности ассоциата БФС-FO4990 в присутствии неорганических солей. $\lambda = 590$ нм (а), 437 нм (б), pH = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 1$ см.

Присутствие солей в концентрациях выше критических приводит к уменьшению светопоглощения, появлению отрицательной систематической погрешности. Применение метода фотометрического титрования позволяет в определенной мере компенсировать мешающее влияние неорганических ионов (рис. 8). Как видно из рисунка, в присутствии KCl форма кривой фотометрического титрования вблизи

конечной точки титрования размывается, но ее положение практически не меняется, что позволяет проводить определение ПФ в присутствии не очень больших концентраций неорганических солей.

На основании полученных данных разработаны спектрофотометрические методики определения катионного флокулянта FO4990SH с использованием методов градуировочного графика и фотометрического титрования.

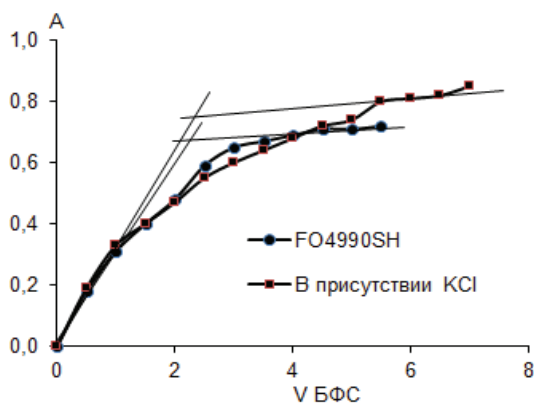


Рис. 8. Кривые титрования полимера FO4990SH в отсутствии и присутствии 65 мг/л KCl.
 $\lambda = 590$ нм, pH = 3,6, $C_{\text{БФС}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 5$ см.

Спектрофотометрическая методика определения содержания катионного флокулянта FO4990SH методом градуировочного графика. В колбу на 25 мл отбирают 1 мл $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л БФС, 1 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,6, 10 мл анализируемой воды, доводят дистиллированной водой до метки и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 590$ нм в кювете с $l = 1$ см. Содержание КПАА FO рассчитывают по уравнению градуировочного графика или определяют графически.

Спектрофотометрическая методика определения содержания катионного флокулянта FO4990SH методом фотометрического титрования. Для титрования в кювету на 5 см помещают 10 мл исследуемой воды, 1 мл ацетатного буферного раствора с pH 3,6, доводят общий объем до 15 мл дистиллированной водой и титруют $5 \cdot 10^{-5}$ М раствором БФС.

Результаты определения катионного флокулянта FO4990 в различных образцах представлены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

Изучено влияние катионных флокулянтов марки FO на спектральные и протолитические характеристики бромфенолового синего. Показано, что в присутствии полимеров проявляется два типа эффектов: смещение кислотно-основного равновесия, вызванное образованием ионного ассоциата полимер-краситель и агрегирование красителя. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата.

Таблица 3

**Результаты определения катионного флокулянта FO4990SH
в различных образцах**

Образец	Метод	Найдено, $X \pm \Delta X$, (Sr)
1 мг/л КПАА FO (95%)	Спектрофотометрический	1,05±0,07 (0,03)
1 мг/л КПАА FO (95%) + 10 мг/л NaCl + 5 мг/л Na ₂ SO ₄	Спектрофотометрический	0,95±0,08 (0,04)
1,2 мг КПАА FO (95%) + 50 мг/л NaCl + 25 мг/л Na ₂ SO ₄	Фотометрическое титрование	1,27±0,10 (0,03)
Вода из артезианской скважины, г. Днепр, ул. Ровная	Фотометрическое титрование	0,72±0,10 (0,05)
	Фотометрический, с использованием как аналитической формы ионного ассоциата КПАА-Mo(VI)-БПК [23]	0,71±0,13 (0,07)

В присутствии неорганических солей ионный ассоциат частично разрушается. Показано, что до определенной концентрации солей мешающее влияние можно компенсировать, используя метод фотометрического титрования. Разработаны спектрофотометрические методики определения содержания КПАА FO в производственных растворах или природных водах с малым уровнем минерализации методами градуировочного графика и фотометрического титрования. Методики апробированы на искусственных смесях и артезианской воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang X. Review of characterization methods for water-soluble polymers used in oil/heavy oil industrial applications // Environ. Rev. – 2016. – Vol. 24. – pp. 460-470. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0094>
2. 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.
3. Gibbons M.K., Ormeci B. Quantification of polymer concentration in water using UV-Vis spectroscopy // Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua. – 2013 – Vol. 62. – pp. 205-213. <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.032>
4. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Оптические методы определения катионных флокулянтов и поверхностно-активных веществ в водах. // Зав. лаб. – 2004. – Т. 70, № 1. – С. 3-9.
5. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Использование трифенилметановых красителей для спектрофотометрического определения полимерных флокулянтов в водных растворах // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т. 6, № 3. – С. 278-283.
6. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Дедков Ю.М. Спектрофотометрическое определение полимерных флокулянтов в водах разного типа. // Журн. аналит. химии. – 2008, Т. 63, №3. – pp. 247-252.
7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. – 251 с.
8. Kharchenko A.Yu., Moskaeva O.G., Klochaniuk O.R., Marfunin M.O., Mchedlov-Petrossyan N.O. Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions // Colloids and Surfaces A. – 2017. – Vol. 527. P. 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.030>
9. Derayea S.M.S. An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride // Anal. Meth. – 2014. – Vol. 6 – P. 2270-2275. <https://doi.org/10.1039/C3AY41371C>
10. Walsh M.I., Rizik M.S., Eid M.I., Fathy M.E. Spectrophotometric determination of four macrolide antibiotics in pharmaceutical formulations and biological fluids via binary complex formation with eosin and spectrophotometry // J. AOAC Int. – 2007. – Vol. 90 – P. 1-11.

11. Liu S., Zhang Z., Liu Q., Luo H., Zheng W. Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes // J. Pharm. Biomed. Anal. – 2002. – Vol. 30. – P. 685-694. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00356-4](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00356-4)
12. Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и ее спектроскопическое проявление // Успехи химии. – 1979. – Т. 48. – № 11. – с. 2007–2033.
13. Южаков В.И. Агрегация молекул красителей и ее влияние на спектрально-люминесцентные свойства растворов // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, № 6. – С. 1114–1141.
14. Шануро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 5. – С. 484–510.
15. Struganova I.A., Hazell M., Gaitor J., McNally-Carr D., Zivanovic S. Influence of inorganic salts and bases on the J-band in the absorption spectra of water solutions of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine iodid // J. Phys. Chem. A – 2003. – Vol. 107. – P. 2650-2656. <https://doi.org/10.1021/jp0223004>
16. Vishnikin A. Organized systems on the basis of heteropoly anions and their analytical application // Proceedings. Week of Doctoral Studies. – Nový Smokovec, Slovakia. – 2012. – P. 48-55.
17. Ищенко А.А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей // Киев: Наукова Думка. – 1994. – 232 с.
18. Moreno-Villosada I., Fuenzalida J.P., Tripailaf G., Araya-Hermosilla R., Pizarro G., Marambio O.G., Nishide H. Comparative study of the self-aggregation of Rhodamine 6G in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), poly(N-phenylmaleimide-co-acrylic acid), poly(styrene-alt-maleic acid), and poly(sodium acrylate) // J. Phys. Chem. B. – 2010. – Vol. 114 – P. 11983-11992. <https://doi.org/10.1021/jp104340k>
19. Soedjak H.S. Colorimetric determination of carrageenans and other anionic hydrocolloids with Methylene Blue // Anal. Chem. – 1994. – Vol. 66. – P. 4514-4518. <https://doi.org/10.1021/ac00096a018>
20. Чмиленко Т.С., Чернявская А.Ю., Чеброва Е.А., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение концентрации плотности заряда катионного полиэлектролита // Химия и технология воды. – 2015 – vol. 37. – №4. – pp. 300-307
21. Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O., Bryleva E.Yu., Biletskaya S.V., Schrinner M., Kutuzova L.V., Ballauf M. The binding ability and solvation properties of cationic spherical polyelectrolyte brushes as studied using acid-base and solvatochromic indicators. // Functional Materials. – 2010. – Vol.17. – №4. – pp.470-476.
22. Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. The exciton model in molecular spectroscopy // Pure Appl. Chem. – 1965. – Vol. 11. – P. 371–392.

Стаття надійшла до редакції 20.01.2018

А. Ю. Чернявська, А. Б. Вишнікін, Л. О. Іваниця
Дніпровський національний університет ім. О. Гончара,
просп. Гагаріна, 72, м Дніпро, 49010

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ БРОМФЕНОЛОВОГО СИНЬОГО З КАТІОННИМИ ПОЛІАКРИЛАМИДАМИ І ЗАСТОСУВАННЯ ЙОГО В АНАЛІЗІ

Досліджено взаємодію бромфенолового синього (БФС) з катіонними поліакриламидами (сополімери акриlamіду та метилхлориду, КПАА) та розроблено на цій основі просту, експресну та високочутливу методику визначення вмісту КПАА у водах, що містять невеликі кількості сильних електролітів. Показано, що зміни у спектрах поглинання є подібними до тих, що спостерігаються для тих самих барвників у присутності міцел катіонних поверхнево-активних речовин. Характер змін у спектрах поглинання визначається двома типами ефектів: зсув кислотно-основної рівноваги, викликаний утворенням іонного асоціату (ІА) полімер-барвник та агрегація іонів барвника у складі ІА. За рахунок агрегації в спектрі ІА з'являється додаткова смуга при 570 нм, яка знаходиться зліва від основної смуги поглинання двозарядної форми БФС ($\lambda_{\max} = 592$ нм). Для КПАА з густиною заряду до 10% ця смуга відсутня, при подальшому збільшенні густини заряду інтенсивність смуги, яка відповідає агрегованому барвнику зростає. Встановлені оптимальні умови утворення ІА. Максимальна різниця світлопоглинання йонного асоціату та барвника спостерігається в інтервалі рН від 3 до 4. Наявність солей у концентраціях вище критичних призводить до зменшення поглинання світла, появи негативної систе-

матичної похибки у результатах визначення. Застосування методу фотометричного титрування дає можливість певною мірою компенсувати заважаючий вплив неорганічних іонів. У присутності неорганічних солей форма кривої фотометричного титрування поблизу кінцевої точки титрування розмивається, але її положення залишається практично незмінним, що дає змогу визначати флокулянт у присутності невеликих концентрацій неорганічних солей. Розроблено спектрофотометричні методики визначення вмісту КПАА у виробничих розчинах або природних водах з низьким рівнем мінералізації методами градувального графіка та фотометричного титрування. Лінійна залежність світлопоглинання від концентрації полімеру спостерігалася у межах концентрацій від 0,12 до 1,8 мкг/л. Межа визначення КПАА ФО становила 0,09 мкг/л. Методики апробовано для аналізу штучних сумішей та артезіанської води.

Ключові слова: бромфеноловий синій, катіонний флокулянт, іонний асоціат, агрегація, фотометричне титрування

A. Yu. Chernyavskaya, A. B. Vishnikin, L. A. Ivanitsa
Dnieper National University. O. Gonchar,
Gagarina Av., 72, Dnieper, 49010

INVESTIGATION OF INTERACTION OF BROMPHENOL BLUE WITH CATIONIC POLYACRYLAMIDES AND ITS APPLICATION IN THE ANALYSIS

The aim of this work was to study the interaction of bromphenol blue with cationic polyacrylamides and the development on this basis of a simple, rapid and highly sensitive technique for determining the content of copolymers of acrylamide and the chloromethylated polymer in waters containing moderate amounts of strong electrolytes. The changes in the spectra are similar to those observed for the same dyes in the presence of cationic surfactant micelles. It is shown that two types of effects appear in the presence of polymers: the shift of the acid-base equilibrium caused by the formation of the ionic associate polymer-dye and the aggregation of the dye. Optimal conditions for the formation of the ion associate are established. The presence of salts in concentrations above the critical leads to a decrease in light absorption, the appearance of a negative systematic error. The application of the photometric titration method makes it possible to compensate to a certain extent the interfering effect of inorganic ions. In the presence of inorganic salts, the shape of the photometric titration curve near the end point of the titration is washed out, but its position remains practically unchanged, which makes it possible to determine the polymer flocculant in the presence of not very large concentrations of inorganic salts. Spectrophotometric methods for determining the content of cationic polyacrylamides FO in production solutions or natural waters with a low level of mineralization by methods of a calibration curve and photometric titration have been developed. Method of a calibration curve allow allows to determine polymer in the range of concentrations 0,12 – 1,8 $\mu\text{g/L}$. The limit of determination of cationic polyacrylamides FO is 0,088 $\mu\text{g/L}$. The methods are tested on artificial mixtures and artesian water.

Key words: bromphenol blue, cationic flocculant, ion associate, aggregation, photometric titration

REFERENCES

1. Wang X. *Review of characterization methods for water-soluble polymers used in oil/heavy oil industrial applications*. Environ. Rev., 2016, vol. 24, pp. 460-470. <https://doi.org/10.1139/er-2015-0094>

- SanPiN 2.1.4.559-96. *Pit'yevaya voda. Gigiyenicheskiye trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pit'yevogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva*. Vved. 24.10.1996. M.: Informatsionno-izdatel'skiy tsentr Goskomsanepidnadzora Rossii, 1996. 111 p. (in Russian)
- Gibbons M.K., Ormeci B. *Quantification of polymer concentration in water using UV-Vis spectroscopy*. Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua, 2013, vol. 62, pp. 205-213. <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.032>
- Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M. *Opticheskiye metody opredeleniya kationnykh flokulyantov i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v vodakh*. Zav. lab., 2004, vol. 70, №1, pp. 3-9. (in Russian)
- Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M. *Ispol'zovaniye trifenilmetanovykh krasiteley dlya spektrofotometricheskogo opredeleniya polimernykh flokulyantov v vodnykh rastvorakh*. Journal of Analytical Chemistry, 2005, vol. 6, no 3, pp. 278-283. (in Russian)
- Antonova T.V., Vershinin V.I., Dedkov Yu.M. *Spectrophotometric determination of polymeric flocculants in waters of different types*. Journal of Analytical Chemistry, 2008, vol.63, № 3, pp. 223-227
- Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. *Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva*. M.: Nauka, 1991, 251 p. (in Russian)
- Kharchenko A.Yu., Moskaeva O.G., Klochaniuk O.R., Marfunin M.O., Mchedlov-Petrossyan N.O. *Eject of poly (sodium 4-styrenesulfonate) on the ionization constants of acid-base indicator dyes in aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A., 2017, vol. 527, pp. 132-144. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.030>
- Derayea S.M.S. *An application of eosin Y for the selective spectrophotometric and spectrofluorimetric determination of mebeverine hydrochloride*. Anal. Meth., 2014, vol. 6, pp. 2270-2275. <https://doi.org/10.1039/C3AY41371C>
- Walash M.I., Rizik M.S., Eid M.I., Fathy M.E. *Spectrophotometric determination of four macrolide antibiotics in pharmaceutical formulations and biological fluids via binary complex formation with eosin and spectrophotometry*. J. AOAC Int., 2007, vol. 90, pp. 1-11.
- Liu S., Zhang Z., Liu Q., Luo H., Zheng W. *Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes*. J. Pharm. Biomed. Anal., 2002, vol. 30, pp. 685-694. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(02\)00356-4](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(02)00356-4)
- Yuzhakov V.I. *Association of Dye Molecules and Its Spectroscopic Manifestation*. Russ. Chem. Rev., 1979, vol. 48, no 11, pp. 1076-1091 <https://doi.org/10.1070/RC1979v048n11ABEH002430>
- Yuzhakov V.I. *Aggregation of dye molecules and its influence on the spectral luminescent properties of solutions*. Russ. Chem. Rev., 1992, vol. 61, no 6, pp. 613-628. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n06ABEH000988>
- Shapiro B.I. *Molecular assemblies of polymethine dyes*. Russ. Chem. Rev., 2006, vol. 75, no 5, pp. 433-456. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
- Struganova I.A., Hazell M., Gaitor J., McNally-Carr D., Zivanovic S. *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*. J. Phys. Chem. A, 2003, vol. 107, pp. 2650-2656. <https://doi.org/10.1021/jp0223004>
- Vishnikin A. *Organized systems on the basis of heteropoly anions and their analytical application*. Proceedings. Week of. Doctoral Studies. Nový Smokovec, Slovakia, 2012, pp. 48-55.
- Ishchenko A.A. *Struktura i spektral'no-lyuminestsentnyye svoystva polimetinovykh krasiteley*. Kiyev: Naukova Dumka, 1994, 232 p. (in Russian)
- Moreno-Villosada I., Fuenzalida J.P., Tripailaf G., Araya-Hermosilla R., Pizarro G., Marambio O.G., Nishide H. *Comparative study of the self-aggregation of Rhodamine 6G in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), poly(N-phenylmaleimide-co-acrylic acid), poly(styrene-alt-maleic acid), and poly(sodium acrylate)*. J. Phys. Chem. B, 2010, vol. 114, pp. 11983-11992. <https://doi.org/10.1021/jp104340k>
- Soedjak H.S. *Colorimetric determination of carrageenans and other anionic hydrocolloids with Methylene Blue*. Anal. Chem., 1994, vol. 66, pp. 4514-4518. <https://doi.org/10.1021/ac00096a018>
- Chmilenko T.S., Chernyavskaya A.Yu., Chebrova E.A., Chmilenko F.A. *Spektrofotometricheskoye opredeleniye kontsentratsi i plotnosti zaryada kationnogo polielektrolita*. Khimiya i tekhnologiya vody, 2015, vol. 37, no 4, pp. 300-307. (in Russian)
- Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O., Bryleva E.Yu., Biletskaya S.V., Schrinner M., Kutuzova L.V., Ballauf M. *The binding ability and solvation properties of cationic spherical polyelectrolyte brushes as studied using acid-base and solvatochromic indicators*. Functional Materials, 2010, vol. 17, no 4, pp. 470-476.
- Kasha M., Rawls H.R., El-Bayoumi M.A. *The exciton model in molecular spectroscopy* // Pure Appl. Chem., 1965, vol. 11, pp. 371-392.