

УДК 543.070

Т.С. Чмиленко, А.Н. Чёрный, Ф.А. Чмиленко

## ДИССОЦИАЦИЯ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА И ЕГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Рассмотрено влияние полиэтиленимина на химико-аналитические характеристики бромтимолового синего, бромфенолового синего и фенолового красного спектрофотометрическим методом. Разработаны методики определения полиэтиленимина в водных растворах с использованием трифенилметановых красителей. Диапазон определяемых концентраций полиэтиленимина составил 0,8–40,0 мг/л.

### Введение

Широкое использование полиэлектролитов в технологических процессах, в том числе в процессе водоподготовки [1–3], требует разработки чувствительных и селективных методик их определения на уровне ПДК и ниже. К одному из наиболее эффективных катионных флокулянтов относят полиэтиленимин (ПЭИ) [4,5]. Описаны методики его определения, основанные на образовании макрометаллохелатов ПЭИ–Cu, в которых диапазон определяемых концентраций ПЭИ составляет 5,0–50,0 мг/л (285 нм) [6] и 20,0–200,0 мг/л (635 нм) [7,8], что значительно выше ПДК (0,1 мг/л для хозяйственно-бытовых водоёмов [9]). Наиболее чувствительны спектрофотометрические методики определения линейных флокулянтов с использованием красителей трифенилметановой природы [10–12]. Определение разветвлённых флокулянтов типа ПЭИ спектрофотометрическим методом с использованием органических реагентов ранее не проводилось.

Добавление полиэлектролитов изменяет химико-аналитические характеристики трифенилметановых красителей (ТФМ) [12], мы предполагаем их изменение и в случае полиэтиленимина. Цель работы состояла в изучении влияния

ПЭИ на спектральные и протолитические характеристики ТФМ и разработке спектрофотометрических методик его определения.

В работе изучено влияние катионного разветвлённого флокулянта полиэтиленимина производства «Alfa Aesar» (Germany) ( $M_w \approx 10000$ , 99%) на диссоциацию и спектральные характеристики реагентов: бромтимоловый синий (БТС), бромфеноловый синий (БФС) и феноловый красный (ФК). Структурные формулы моноанионов ТФМ и ПЭИ приведены на рис. 1.

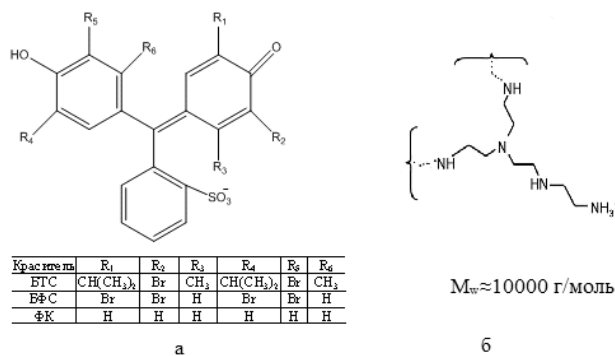


Рис. 1. Структурные формулы моноанионов ТФМ красителей (а) и флокулянта ПЭИ (б)

### Экспериментальная часть

Исходные растворы ТФМ красителей с

концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М готовили растворением точных навесок в бидистиллированной воде с предварительным добавлением 0,15 мл 0,1 М NaOH. Полиэтиленimin (10 г/л) готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде. Рабочие растворы ТФМ красителей и ПЭИ готовили разведением исходных.

Необходимое значение рН в области рН 2,0–9,0 устанавливали добавлением по каплям растворов NaOH и HCl (0,001, 0,01, 0,1, 1,0 М). Значения рН контролировали на иономере универсальном ЭВ-74 с индикаторным стеклянным электродом ЭСЛ-63-07 и хлоридсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Спектры поглощения в диапазоне длин волн 350–700 нм ( $l=1,0$  см) регистрировали на спектрофотометре Spesord M-40 (Германия) и СФ-46 (Россия).

Значения рК для водных растворов ТФМ и  $pH_{1/2}$  для водно-полиэлектролитных растворов ТФМ в присутствии ПЭИ рассчитывали по [13].

#### Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения БТС в отсутствие и присутствии ПЭИ при разных значениях рН приведены на рис. 2.

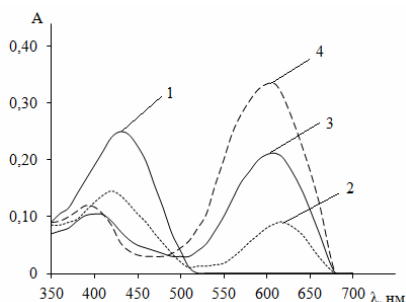


Рис. 2. Спектры поглощения БТС в отсутствие (1) и в присутствии ПЭИ (2–4). рН: 4,2 (2), 5,0 (3), 6,0 (1, 4).  $C_{\text{БТС}}=2,0 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{ПЭИ}}=4,0 \cdot 10^{-6}$  М

В области рН 4,2–6,0 бромтимоловый синий находится в виде однократно ионизированной формы (рис. 2, кривая 1). Его полная ионизация наблюдается при рН > 9,0. Введение в водный раствор БТС полиэтиленimina смещает равновесие  $HR^- (430 \text{ нм}) \leftrightarrow R^{2-} (608 \text{ нм})$  в сторону двукратно ионизированной формы, и в водно-полиэлектролитном растворе уже в области рН 5,0 (рис. 2, кривая 3) реагент находится только в виде двукратно ионизированной формы. Аналогичные изменения спектральных характеристик наблюдаются при введении ПЭИ и для других красителей.

Влияние ПЭИ на депротонизацию однократно ионизированной формы красителя зависит от его концентрации в растворе (рис. 3). Эффект депротонизации формы  $HR^-$  (рис. 3), который наблюдается при введении полимера в

области концентраций  $2,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,0 \cdot 10^{-5}$  М (рН 6,0), аналогичен увеличению рН раствора.

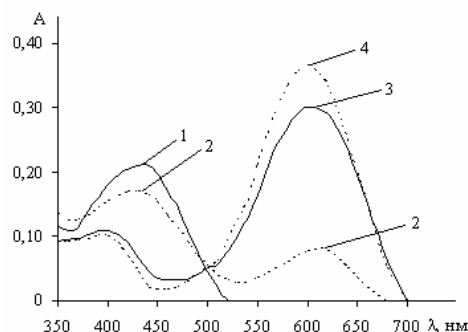


Рис. 3. Спектры поглощения БТС (1) и системы БТС–ПЭИ (2–4) в зависимости от концентрации ПЭИ.  $C_{\text{ПЭИ}} \cdot 10^7$ , М: 0,2 (2), 1,2 (3), 2,0 (4).  $C_{\text{БТС}}=2,0 \cdot 10^{-5}$  М, рН 6,0

Значения  $pH_{1/2}$  красителей в водно-полиэлектролитных растворах зависят от соотношения концентраций ПЭИ (осново-моль/л):ТФМ. При соотношении концентраций компонентов ПЭИ (осново-моль/л):БТС=2,3:1 в водно-полиэлектролитном растворе одновременно присутствуют чистый краситель, о чём свидетельствует рК его депротонизации равное 7,54 и краситель, связанный с полимером, для которого определённое значение  $pH_{1/2}$  составляет 3,69. При дальнейшем повышении концентрации полимера до соотношения 232,2:1 значения  $pH_{1/2}$  смещаются в щелочную область (табл. 1).

Аналогично при низких концентрациях ПЭИ для БФС и ФК определяются значения депротонизации как красителя, так и красителя, связанного с полимером. Наибольший сдвиг депротонизации реагента в кислую область наблюдается для ФК ( $H \approx$  на 4 единицы рН).

Таблица 1

#### Константы депротонизации ТФМ ( $2,0 \cdot 10^{-5}$ М) в отсутствие и присутствии ПЭИ ( $n=3$ , $P=0,95$ )

ТФМ	$C_{\text{ПЭИ}} \cdot 10^7$ , М	Соотношение $C_{\text{ПЭИ}}$ (осново-моль/л): $C_{\text{ТФМ}}$	рК	$pH_{1/2}$
БТС	0	–	$7,51 \pm 0,04$	–
	2,0	2,3:1	$7,54 \pm 0,08$	$3,69 \pm 0,00$
	4,4	5,1:1	–	$4,31 \pm 0,03$
	5,2	6,0:1	–	$4,34 \pm 0,03$
	6,0	7,0:1	–	$4,28 \pm 0,07$
	200,0	232,2:1	–	$4,83 \pm 0,07$
БФС	0	–	$4,12 \pm 0,02$	–
	8,0	9,3:1	$3,91 \pm 0,07$	$1,47 \pm 0,02$
ФК	0	–	8,00 [14]	–
	4,0	4,6:1	$8,18 \pm 0,07$	$4,23 \pm 0,05$
	8,0	9,3:1	$8,28 \pm 0,02$	$4,26 \pm 0,07$
	40,0	46,4:1	–	$4,28 \pm 0,07$
	200,0	232,2:1	–	$4,72 \pm 0,06$

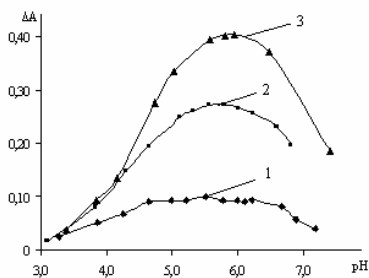


Рис. 4. Зависимости DA систем БТС–ПЭИ от рН.  $C_{\text{ПЭИ}} \square 10^7$ , M: 2,0 (1), 4,4 (2), 72,0 (3).  $C_{\text{БТС}}=2,0 \cdot 10^{-5}$  M,  $\lambda=608$  нм, раствор сравнения – БТС той же концентрации

Зависимости изменения оптической плотности БТС от рН в присутствии разных концентраций полиэтиленimina представлены на рис. 4. Значения DA максимальны и постоянны

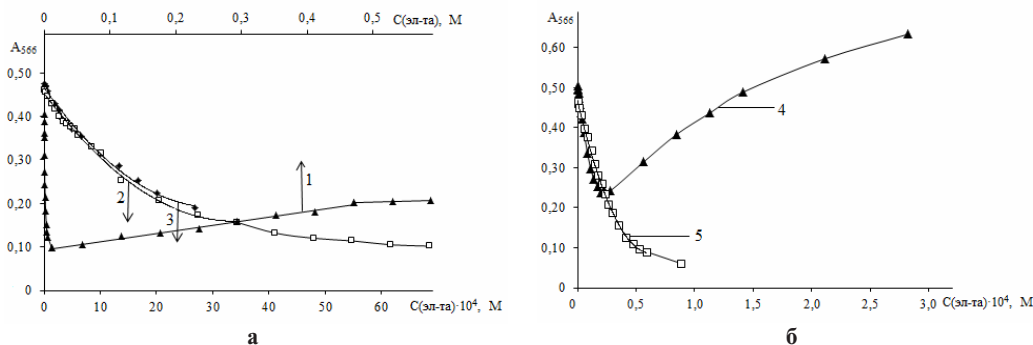


Рис. 5. Зависимость оптической плотности системы ФК–ПЭИ от концентрации электролитов:  $\text{NaNO}_3$  (1),  $\text{NaCl}$  (2),  $\text{KCl}$  (3),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (4),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (5).  $C_{\text{ФК}}=2,0 \cdot 10^{-5}$  M,  $C_{\text{ПЭИ}}=8,0 \cdot 10^{-7}$  M,  $\lambda=566$  нм, рН  $6,30 \pm 0,05$

Таблица 2

Статистические характеристики\* определения ПЭИ системами ТФМ–ПЭИ по линейной и нелинейной зависимости второго порядка

Вид градуировки	Диапазон определяемых концентраций ПЭИ, мг/л	$R^2$	$s_y$	PG	$F_{\text{табл.}} (f_1; f_2; \delta)$	$S_{\text{хо}}$	$V_{\text{хо}}, \%$	$x_{\text{DL}}, \text{мг/л}$	$x_{\text{MDV}}, \text{мг/л}$	$x_{\text{LQ}}, \text{мг/л}$ ( $K_{\delta=33,3\%}=3$ )
ФК–ПЭИ ( $\lambda_{\text{max}}=564$ нм)										
Линейная**	1,6–14,0	0,998	0,004	0,89	8,53 <sub>(1;16;0,01)</sub>	0,154	2,73	0,32	0,65	0,95
Нелинейная второго порядка***	0,8–40,0	0,994	0,016	307,90	7,51 <sub>(1;32;0,01)</sub>	0,901	5,98	0,27	0,55	0,82
БТС–ПЭИ ( $\lambda_{\text{max}}=608$ нм)										
Линейная**	0,8–4,4	0,992	0,007	0,05	10,56 <sub>(1;9;0,01)</sub>	0,110	4,03	0,31	0,62	0,90
Нелинейная второго порядка***	0,4–6,0	0,987	0,012	21,77	9,07 <sub>(1;13;0,01)</sub>	0,206	6,59	0,11	0,22	0,33
БФС–ПЭИ ( $\lambda_{\text{max}}=592$ нм)										
Линейная**	0,4–4,0	0,997	0,011	3,09	16,26 <sub>(1;5;0,01)</sub>	0,078	3,73	0,18	0,36	0,53
Нелинейная второго порядка***	0,4–6,0	0,992	0,019	54,21	12,25 <sub>(1;7;0,01)</sub>	0,173	6,19	0,15	0,26	0,39

Примечание: \* –  $F_{\text{табл.}} (f_1; f_2; \delta)$  – значение квантиля F-распределения, PG – значение для проверки по F-критерию,  $x_{\text{DL}}$  – предел обнаружения,  $x_{\text{MDV}}$  – минимальное обнаруживаемое значение,  $x_{\text{LQ}}$  – предел определения; \*\* – метод калибровочной линии; \*\*\* – метод холостого опыта

в области рН от 5,6 до 6,3 и не зависят от концентрации ПЭИ. Максимальные оптические плотности для БФС и ФК в присутствии ПЭИ лежат в областях рН 3,2–3,6 и 6,0–7,1 соответственно. При мольном соотношении компонентов ТФМ:ПЭИ=10:1 системы стабильны в течение более 60 ч. Порядок добавления реагентов не влияет на значение аналитического сигнала.

Использование ацетатного и фосфатного буферных растворов нивелирует влияние ПЭИ на депротонизацию ТФМ. В растворе определяется только свободный краситель. Аналогичный эффект наблюдается и при введении электролитов (рис. 5). При увеличении концентрации  $\text{KCl}$  ( $1,3 \cdot 10^{-5}$ – $2,7 \cdot 10^{-3}$  M),  $\text{NaCl}$  ( $3,4 \cdot 10^{-5}$ – $6,8 \cdot 10^{-3}$  M),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $2,9 \cdot 10^{-7}$ – $8,8 \cdot 10^{-5}$  M) и  $\text{NaNO}_3$  ( $1,2 \cdot 10^{-4}$ – $1,2 \cdot 10^{-2}$  M) аналитический сигнал уменьшается до 8 раз. Оптическая плотность в присутствии  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  с концентрацией более

$1,4 \cdot 10^{-4}$  М превышает значение холостого опыта (рис. 5,б, кривая 4).

*Методика определения полиэтиленimina*

Исследование химико-аналитических характеристик ТФМ в присутствии полиэтиленimina позволило разработать методики его определения. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы ёмкостью 25 мл помещают 0,5 мл  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М ТФМ и переменное количество ПЭИ. Оптимальное значение pH создают раствором HCl и доводят до метки бидистиллированной водой. Оптическую плотность измеряют через 30 мин после приготовления растворов при  $\lambda_{max}$  ( $l=1,0$  см). Аппроксимация данных проведена по линейной и нелинейной зависимости второго порядка по [15,16]. Статистические характеристики градуировочных зависимостей определения ПЭИ системами ТФМ–ПЭИ представлены в табл. 2.

Для оценки характеристики методики рассчитаны: остаточные средние квадратичные отклонения ( $s_y$ ), средние квадратичные отклонения методики ( $s_{x0}$ ) и коэффициенты вариации методики ( $V_{x0}$ ) (табл. 2). Линейная градуировочная зависимость позволяет определять ПЭИ (краситель – ФК) в диапазоне концентраций полимера от 1,6 до 14,0 мг/л. В то же время в диапазоне концентрации ПЭИ от 0,8 до 40,0 мг/л характеристики нелинейной градуировочной зависимости второго порядка позволяют проводить определение ПЭИ при коэффициенте вариации методики менее 6%. На рис. 6 представлен градуировочный график определения ПЭИ с ФК по нелинейной зависимости второго порядка.

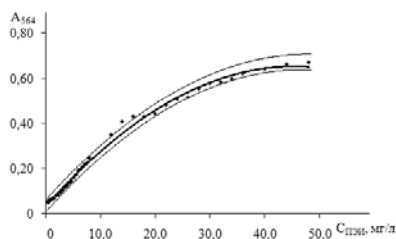


Рис. 6. Градуировочный график для определения ПЭИ системой ФК–ПЭИ по нелинейной зависимости второго порядка.  $C_{ФК}=2,0 \cdot 10^{-5}$  М, pH  $6,30 \pm 0,05$

Апробация методики определения ПЭИ проведена методом «введено–найдено» (табл. 3). В мерные колбы на 25 мл помещали водные растворы ПЭИ известной концентрации и добавляли все реактивы, как при построении градуировочного графика. За величину оптической плотности анализируемого раствора брали среднее арифметическое значение трёх параллельных измерений.

Таблица 3

**Результаты определения ПЭИ системой ФК–ПЭИ методом «введено–найдено» (n=3, P=0,95)**

Введено ПЭИ, мг/л	Найдено ПЭИ, мг/л	Найдено ПЭИ $\hat{C} \pm VB(\hat{C})$ , * мг/л
3,84	3,69; 3,58; 3,72	3,66±0,18
7,20	6,99; 6,78; 7,05	6,94±0,27
8,16	7,81; 7,88; 7,74	7,81±0,36

Примечание: \*  $VB(\hat{C})$ , – доверительный интервал результата анализа

Определение ПЭИ проведено в водных растворах с концентрацией флокулянта 20%, 30% (Polysciences Inc., Germany) и 50% (Acros Organics, Germany) (табл. 4). Рабочий раствор 20% продажного ПЭИ готовили разбавлением 0,1 мл в мерной колбе на 25 мл. В мерные колбы на 25 мл помещали 0,5 мл  $1,0 \cdot 10^{-3}$  М раствора ФК, 0,10 мл рабочего раствора ПЭИ, устанавливали значение pH  $6,30 \pm 0,05$  раствором HCl и довели до метки бидистиллированной водой. Аналогично готовили пробы для анализа 30% и 50% продажных растворов ПЭИ. Далее процедуру осуществляли аналогично построению градуировочного графика.

Результаты определения промышленных образцов свидетельствуют о правильности и воспроизводимости разработанной методики определения ПЭИ.

Таблица 4

**Результаты определения массовой концентрации ПЭИ в водных растворах (n=3, P=0,95)**

Заявлено производителем ПЭИ, %	Предлагаемая методика		Референтная методика [12]	
	Найдено ПЭИ, %	$S_r$	Найдено ПЭИ, %	$S_r$
20	22,8±2,8	0,03	19,8±3,4	0,04
30	34,2±7,7	0,05	28,7±9,6	0,08
50	50,4±4,7	0,02	47,3±9,3	0,05

**Выводы**

Изучено состояние реагентов трифенилметановой природы в присутствии ПЭИ. Предложены методики определения ПЭИ с помощью ТФМ, оценены градуировочные характеристики линейной и нелинейной зависимостей. Диапазон определяемых концентраций полиэтиленimina системой ФК–ПЭИ составляет 0,8–40,0 мг/л. Правильность и воспроизводимость методик количественного определения ПЭИ проверена методом «введено–найдено» и анализом промышленных образцов,  $S_r$  не превышает 0,05.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Химическая энциклопедия*: В 5-ти томах. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — 639 с.
2. *Пастухов А.С., Радченко Ф.С.* Исследование влияния рН среды на заряд и размер макромолекулярных клубков полиэтиленimina в водных растворах // *Изв. ВолГТУ*. — 2006. — № 1. — С.147-150.
3. *Комаров С.М.* Полиэлектролиты на службе мира и на тропе войны // *Химия и жизнь*. — 2003. — № 5. — С.8-13.
4. *Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды*: В двух частях. Ч. 1 / Л.А. Кульский, И.Т. Горонковский, А.М. Когановский, М.А. Шевченко. — К.: Наук. думка, 1980. — 680 с.
5. *Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении* / Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др. — М.: Химия, 1983. — 288 с.
6. *Spectrophotometric determination of polyethylenimine in the presence of an oligonucleotide for the characterization of controlled release formulations* / F. Ungaro, G. De Rosa, A. Miro, F. Quaglia // *J. Pharm. and Biomed. Anal.* — 2003. — Vol.31. — P.143-149.
7. *Characterization of commercially available and synthesized polyethylenimines for gene delivery* / A. Harpe, H. Petersen, Y. Li, T. Kissel // *J. of Control. Release*. — 2000. — Vol.69. — № 2. — P.309-322.
8. *Perrine T.D., Landis W.R.* Analysis of polyethylenimine by spectrophotometry of its copper chelate // *J. Pol. Sci.: Part A-1*. — 1967. — Vol.5. — № 8. — P.1993-2003.
9. *ГН 2.1.5.1315-03*. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования — М: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. — 100 с.
10. *Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А.* Образование бромфеноловым красным ионных ассоциатов и их взаимодействие с полигексаметиленгуанидином в водных растворах // *Методы и объекты химического анализа*. — 2010. — Т.5. — № 1. — С.19-28.
11. *Іонометричне визначення високомолекулярного полівінілпіролідону* / Ф.О. Чмиленко, К.В. Маторіна, І.В. Коробова, Т.С. Чмиленко // *Вопросы химии и хим. технологии*. — 2009. — № 2. — С.91-95.
12. *Чмиленко Т.С., Чмиленко Ф.А.* Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе. — Днепропетровск: изд-во ДНУ, 2012. — 224 с.
13. *Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. — Л.: Химия, 1986. — 200 с.
14. *Шевченко А.М., Куличенко С.А.* Система индикаторов для кислотно-основного титрования в ПАВ-стабилизированных эмульсиях // *Журн. аналит. химии*. — 2005. — Т.60. — № 4. — С.384-389.
15. *ДСТУ ISO 8466-1-2001*. Якість води. Визначання градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градувальної характеристики. — К.: Держстандарт України, 2002. — 13 с.
16. *ДСТУ ISO 8466-2-2001*. Якість води. Визначання градувальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 2. Принцип оцінювання нелінійної градувальної характеристики другого порядку. — К.: Держстандарт України, 2002. — 10 с.

Поступила в редакцію 21.11.2013