



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52114

(13) A

(51) 6 G01N21/78

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

1

2

(21) 2002021515

(22) 25 02 2002

(24) 16 12 2002

(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.

(72) Шаповалов Сергій Андрійович, Свищова Яна Олександрівна

(73) Шаповалов Сергій Андрійович

(57) Спосіб спектрофотометричного визначення вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах, який включає додавання до розчину, що аналізується, забарвленої речовини,

створення певного значення кислотності розчину та спектрофотометричне вимірювання величини оптичної густини розчину при певній довжині хвилі, який відрізняється тим, що до аналізованого розчину додають забарвлену речовину пінаціанолхлорид концентрацією $5 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^5$ моль/дм³ в суміші з тетрафенілборатом натрію концентрацією в 2-3 рази більшою ніж барвник, створюють рН розчину 3,5 – 9,5 одиниць, а вимірювання величини оптичної густини розчину здійснюють при 595 нм - 605 нм

Винахід належить до галузі аналітичної хімії, зокрема до способів контролю за вмістом хімічних токсикантів у водних середовищах, і може бути використаний для кількісного спектрофотометричного визначення катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) у водних розчинах

Способи, що в теперішній час використовуються для кількісного визначення КПАР, характеризуються недостатньою межею визначення КПАР та в одночас вузьким інтервалом надійно визначених концентрацій (НВК). Це призводить до того, що якщо визначаємий КПАР може міститися в широкому інтервалі концентрацій, то доводиться прибігати до залучення декількох способів водночас, що не є доцільним

Крім того, способи здійснюються в досить вузькому інтервалі кислотності водного розчину (рН). Ці недоліки значно ускладнюють виконання способів внаслідок необхідності додаткового витрачання спеціальних реактивів та збільшення кількості технологічних операцій

Усунення означених недоліків в способах зв'язано з використанням спектрофотометричного визначення вмісту КПАР за допомогою органічних барвників, які здатні змінювати оптичну густину (табо колірність) розчинів в залежності від вмісту в них КПАР

Відомий спосіб, за яким визначення концентрації КПАР відбувається спектрофотометричне, шляхом додавання до аналізованого водного розчину сульфоталеїнового барвника бромфеноло-

вий синій, буферного розчину (для створення необхідного значення рН), екстрагування в хлороформ забарвленої сполуки та вимірювання поглинання хлороформного шару (Лурье Ю Ю, Рыбникова А И Химический анализ производственных сточных вод//Изд 4-е - Москва Химия - 1974 - 336с) Недоліками способу є недостатня межа визначення КПАР ($1,5 \cdot 10^6$ моль/дм³), досить вузький інтервал НВК (лише від $1,5 \cdot 10^6$ моль/дм³ до $5,6 \cdot 10^6$ моль/дм³) та необхідність створювати фіксоване значення рН=2. Визначення КПАР відбувається за рахунок зміни оптичної густини розчину в результаті утворення нової забарвленої сполуки між бромфеноловим синім та КПАР. Недостатня межа визначення зв'язана з тим, що утворення цієї сполуки відбувається лише при концентраціях КПАР не менше $1,5 \cdot 10^6$ моль/дм³. При концентраціях КПАР вище $5,6 \cdot 10^6$ моль/дм³ оптична густина розчину за рахунок збільшення вмісту КПАР вже не змінюється, тому НВК способу дуже вузький. Необхідність створювати фіксоване значення рН зв'язане з тим, що при рН менших 2 розчин знебарвлюється внаслідок перетворення власне барвника в іншу йонну форму, яка не здатна утворювати сполуку з КПАР. При рН більше 2 зростає ймовірність екстрагування в хлороформний шар не тільки сполуки між бромфеноловим синім і КПАР, а й інших забарвлених форм бромфенолового синього, що перешкоджає визначенню КПАР

Відомий спосіб, за яким кількісне визначення концентрації КПАР відбувається спектрофотомет-

UA (19) 52114 (11) (13) A

ричне, шляхом додавання до аналізованого водного розчину сульфоталеїнового барвника бромкрезоловий пурпуровий, буферного розчину (для створення необхідного значення рН), екстрагування в хлороформ забарвленої сполуки та вимірювання поглинання хлороформного шару (Лукьянчикова Г.И., Дуккардт Л.Н. К. использованию сульфоталеїновых красителей в анализе некоторых поверхностно-активных веществ // Фармация - 1989 - Т 38, №6 - С 60-62) Недоліками способу є недостатня межа визначення КПАР ($4,4 \cdot 10^6$ моль/дм³), вузький інтервал НВК (від $2,35 \cdot 10^5$ моль/дм³ до $1,4 \cdot 10^4$ моль/дм³) та необхідність виконувати визначення КПАР при вузькому інтервалі рН від 5,9 до 8,5 одиниць. Причини перелічених недоліків аналогічні вищезазначеним у випадку бромфенолового синього, бо власні властивості сульфоталеїнових барвників бромкрезолового пурпурового та бромфенолового синього схожі. Крім того, визначення КПАР стає можливим внаслідок утворення сполуки між бромкрезоловим пурпуровим та КПАР. Утворення цієї сполуки відбувається при аналогічних умовах та має вищезазначені недоліки.

Відомий спосіб, за яким кількісне визначення концентрації КПАР відбувається спектрофотометричне, шляхом додавання до аналізованого водного розчину комплексної сполуки германію з барвником пірокатехіновий фіолетовий, сірчаної кислоти (для створення необхідного значення рН) та вимірювання поглинання водного розчину без проведення екстракції в органічну фазу (Чернова Р.К., Смирнова Т.Д., Круть В.В., Коновалова И.В. Спектрофотометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ в сильноокислых средах // Журнал аналитической химии (Россия) - 1997 - Т 52, №3 - С 324-327) Недоліками способу є недостатня межа визначення КПАР ($4,5 \cdot 10^6$ моль/дм³), вузький інтервал НВК (від $4,8 \cdot 10^6$ моль/дм³ до $6,5 \cdot 10^5$ моль/дм³) та необхідність виконувати визначення КПАР при досить вузькому інтервалі рН від 0 до 1,7 одиниць. Недостатня межа зв'язана з тим, що визначення КПАР відбувається за рахунок змін оптичної густини розчину внаслідок утворення нової комплексної сполуки між пірокатехіновим комплексом германію та КПАР (приєднання КПАР до пірокатехінового комплексу германію), ця сполука не міцна і утворюється тільки при вмістах КПАР не менше $4,5 \cdot 10^6$ моль/дм³. Вузький інтервал НВК зв'язаний з тим, що при вмістах більших $6,5 \cdot 10^5$ моль/дм³ КПАР здатний руйнувати пірокатехіновий комплекс германію, що робить використаний спосіб неможливим. Вузький інтервал рН зв'язаний з тим, що при рН більше 1,7 германій помітно гідролізується в водному розчині і не повністю взаємодіє з визначаємим КПАР, при рН менше 0 виконання способу стає неможливим, бо германій не здатний сполучатися з барвником пірокатехіновий фіолетовий внаслідок того, що барвник перетворюється на іншу йонну форму.

Найбільш близьким за технічною сутністю (спектрофотометричний спосіб визначення, використання барвника) і досягнутому результату (найнижча межа кількісного визначення КПАР,

якомога широкій інтервал НВК та широкій інтервал рН розчину) є спосіб (далі - спосіб-прототип) спектрофотометричного визначення концентрації КПАР у водному розчині, згідно з яким до аналізованого водного розчину, що містить КПАР, додають буферний розчин (для створення необхідного значення рН), барвник бромпірогалоловий червоний та вимірюють оптичну густину розчину при 620 нм (Xirong Huang, Shuhua Han, Wenjuan Zhang, Yongquan Yin, Nianqin Jie, Jianping Huang Interaction between bromopyrogallol red anionic dye and cationic surfactants and its application in the determination of cationic surfactants // Indian Journal of Chemistry - 1997 - Vol 36A - P 1097-1100) Спосіб дозволяє виконувати визначення КПАР без проведення екстракції в органічну фазу. Недоліками способу є недостатня межа визначення КПАР (за 3 σ -критерієм $3,5 \cdot 10^7$ моль/дм³, практична $1 \cdot 10^6$ моль/дм³), вузький інтервал НВК (від $1,0 \cdot 10^6$ моль/дм³ до $2,3 \cdot 10^5$ моль/дм³) та необхідність виконувати визначення КПАР при вузькому інтервалі рН від 5 до 8.

Визначення КПАР відбувається за рахунок змін оптичної густини розчину внаслідок утворення нової досить стійкої сполуки між визначаємим КПАР та бромпірогалоловим пурпуровим тільки при вмісті КПАР, не менше $1,0 \cdot 10^6$ моль/дм³, це є причиною неналежної межі визначення КПАР. Зміни оптичної густини цієї сполуки, які покладені в основу способу, відбуваються лише при концентраціях КПАР від $1,0 \cdot 10^6$ моль/дм³ до $2,3 \cdot 10^5$ моль/дм³, при більших вмістах КПАР виконання способу не стає можливим, тому що оптична густина розчину не залежить від концентрації КПАР завдяки повному витрачання барвника. Це є причиною неналежного інтервалу НВК. Барвник бромпірогалоловий червоний здатний до протолітичних перетворень. При рН менше 5 або при рН більше 8 він утворює інші йонні форми, такі, що не здатні сполучатися з КПАР. Це є причиною того, що кількісне визначення КПАР при інших значеннях рН стає неможливим.

Інших способів, які б забезпечували низьку межу визначення КПАР, широкий діапазон рН розчину та великий інтервал НВК, серед відомих способів спектрофотометричного визначення КПАР немає.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу спектрофотометричного кількісного визначення вмісту КПАР шляхом здійснення послідовності, що заявляється, та умов її проведення. Кращий технічний результат, а саме нижча межа визначення КПАР, більший інтервал НВК та більший інтервал рН- досягається внаслідок утворення в розчині іонно-асоційованої сполуки між барвником пінаціанолхлоридом (ПНЦ) і безкопійною речовиною тетрафенілборатом натрію (ТФБ) та здатності цієї сполуки руйнуватися під впливом КПАР.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі кількісного визначення КПАР, за яким до аналізованого розчину додається барвник, інші речовини (для досягнення необхідного значення рН) та вимірюється оптична густина розчину при певній довжині хвилі, згідно винаходу, до ана-

лізуемого розчину додають барвник ПНЦ концентрацією $5 \cdot 10^6$ - $1 \cdot 10^5$ моль/дм³ в суміші з безколірною речовиною ТФБ концентрацією в 2-3 рази більше, ніж барвник, створюють рН розчину 3,5-9,5 одиниць, а вимірювання величини оптичної густини розчину здійснюють при 595нм - 605нм. Спосіб, як і прототип, не потребує проведення екстракції.

Наявність ПНЦ для здійснення способу обумовлена необхідністю створення забарвлення у розчині.

Наявність ТФБ для здійснення способу обумовлена необхідністю утворення між ПНЦ та ТФБ іонно-асоційованої сполуки в розчині складу ПНЦ⁺ ТФБ⁻, за схемою ПНЦ⁺+ТФБ⁻=ПНЦ⁺ ТФБ⁻, де ПНЦ⁺ - катіон пінаціанолу, а ТФБ⁻ - аніон тетрафенілборату. Завдяки утворенню цієї сполуки, оптична густина розчину значно менша, ніж розчину, що містить тільки ПНЦ. У разі додатків КПАР до розчину сполуки відбуваються зміни оптичної густини чим більше вміст КПАР, тим більше оптична густина розчину. Тому величина оптичної густини розчину при незмінних концентраціях ПНЦ і ТФБ та при певній довжині хвилі поглинання знаходиться в прямо пропорційній залежності від вмісту КПАР. Такі зміни оптичної густини розчину під впливом КПАР, що додається, і які покладені в основу винаходу, відбуваються внаслідок руйнування сполуки ПНЦ⁺ ТФБ⁻, при цьому в розчині утворюється безколірна сполука складу КПАР⁺ ТФБ⁻. Поглинання розчину збільшується саме за рахунок вивільнення забарвленого ПНЦ⁺ зі складу сполуки ПНЦ⁺ ТФБ⁻ за схемою ПНЦ⁺ ТФБ⁻+КПАР⁺= ПНЦ⁺+ТФБ⁻ КПАР⁺. Таким чином, чим більше вміст КПАР в розчині, тим більше ПНЦ⁺ вивільняється і тим більше оптична густина розчину.

У відсутності ТФБ величина оптичної густини розчину не знаходиться у прямо пропорційній залежності від концентрацій КПАР, бо ПНЦ з КПАР при низьких концентраціях КПАР (до $3,5 \cdot 10^4$ моль/дм³) не взаємодіє. Зміни оптичної густини при змішуванні ПНЦ з КПАР (у відсутності ТФБ) спостерігаються лише при досить високих концентраціях КПАР (вище $3,5 \cdot 10^4$ моль/дм³) і великих надлишках КПАР по відношенню до ПНЦ. Тому кількісне визначення КПАР в розчині за допомогою способу, що заявляється, можливо тільки за умов сумісної присутності ПНЦ і ТФБ. Це визначення здійснюється за допомогою градуовального графіку, який є залежністю оптичної густини розчину (при фіксованому значенні довжини хвилі поглинання) від вмісту КПАР в розчині.

Використання речовин (ПНЦ, ТФБ), які не змінюють власних поглинаючих властивостей під впливом зміни кислотності водного середовища, забезпечує виконання способу в більш широкому, ніж у прототипі, інтервалі рН.

Таким чином запропонованою послідовністю усуваються причини недоліків способа-прототипа, а саме:

1 За рахунок того, що в заявляемому способі, на відміну від способа-прототипа, визначається КПАР взаємодіє не з барвником, а зі сполукою барвника (в заявляемому способі - ПНЦ з ТФБ), зміни оптичної густини відбуваються при вмістах КПАР, значно менших - від $7,5 \cdot 10^7$ моль/дм³. Руй-

нування означеної сполуки супроводжується вивільненням ПНЦ зі складу сполуки, що підвищує величину оптичної густини розчину вже при досить низьких вмістах КПАР. Це є причиною більш низької межі визначення КПАР в розчині.

2 За рахунок того, що в заявляемому способі, на відміну від способа-прототипа, барвник не витрачається на взаємодію з КПАР (ПНЦ з КПАР не утворює сполуки), зміни оптичної густини розчину відбуваються на більш широкому інтервалі НВК.

3 За рахунок того, що в заявляемому способі, на відміну від способа-прототипа, барвник ПНЦ та ТФБ не змінюють своїх власних форм (не здатні до перетворень) на інтервалі рН від 3,5 до 9,5 і можуть в цих умовах утворювати між собою сполуку ПНЦ⁺ ТФБ⁻, заявляемий спосіб має більш широкий інтервал рН кількісного визначення КПАР.

Винахід ілюструється фігурами

На фіг 1 представлена структурна хімічна формула хлориду пінаціанолу (ПНЦ)

На фіг 2 представлені змінення оптичної густини (А) розчину, що містить суміш ПНЦ та ТФБ (концентрації ПНЦ та ТФБ не змінюються) під впливом додатків КПАР (на прикладі цетилпирідиній хлориду (ЦПХ)).

Позначення на фіг 2 концентрація ПНЦ, моль/дм³, $5,0 \cdot 10^6$ (1-7), концентрація ТФБ, моль/дм³, $1,0 \cdot 10^5$ (1-7), концентрація ЦПХ, моль/дм³, 0(1) - ЦПХ відсутній, $1,0 \cdot 10^6$ (2), $5,0 \cdot 10^6$ (3), $5,0 \cdot 10^5$ (4), $1,0 \cdot 10^4$ (5), $3,0 \cdot 10^4$ (6), $3,5 \cdot 10^4$ (7) рН розчину 6,9. Розчин порівняння - вода Товщина шару, що поглинає, 1см.

З підвищенням концентрації КПАР підвищується оптична густина розчину. Внаслідок цих змін при певному значенні довжини хвилі поглинання встановлюється прямо пропорційна залежність оптичної густини розчину від вмісту КПАР.

На фіг 3 представлені змінення оптичної густини (А) розчину, які виникають при додаванні КПАР (на прикладі ЦПХ) до розчину ПНЦ, який не містить ТФБ.

Позначення на фіг 3 концентрація ПНЦ, моль/дм³, $5,0 \cdot 10^6$ (1-7), концентрація ЦПХ, моль/дм³, 0(1)- ЦПХ відсутній, $3,5 \cdot 10^4$ (2), $4,0 \cdot 10^4$ (3), $5,0 \cdot 10^4$ (4), $8,0 \cdot 10^4$ (5) рН розчину 6,9. Розчин порівняння - вода Товщина шару, що поглинає, 1см.

Прямо пропорційна залежність оптичної густини розчину від вмісту КПАР відсутня, ПНЦ з КПАР при низьких концентраціях КПАР (до $3,5 \cdot 10^4$ моль/дм³) не взаємодіє.

На фіг 4 зображені градуовальні графіки, тобто залежності оптичної густини розчину (А) від концентрації КПАР (на прикладі ЦПХ) в розчині при різних значеннях довжини хвилі поглинання розчину. Вихідна концентрація ПНЦ $5,0 \cdot 10^6$ моль/дм³, вихідна концентрація ТФБ $1,0 \cdot 10^5$ моль/дм³, рН водного розчину 6,8. Розчин порівняння - розчин, не вміщуючий ЦПХ.

Позначення на фіг 4 1 - довжина хвилі поглинання 595нм або 600нм, або 605нм, 2 - довжина хвилі поглинання 590нм, 3 - довжина хвилі поглинання 610нм, вертикальними рисками позначені межі ділянок лінійності (межі інтервалів НВК).

Переважає довжина хвилі - від 595нм до

605nm, бо при таких умовах забезпечується досягання найбільшого НВК завдяки найбільшому інтервалу лінійності означених залежностей

Приклади реалізації способу (як КПАР, що визначається, використовується цетилпідіній хлорид (ЦПХ))

Приклад 1

Приготування розчинів реактивів здійснюється таким чином

Розчиняють наважку ПНЦ 9,50мг у 200 см³ дистильованої води Кількісно переносять одержаний розчин в мірну колбу місткістю 500см³, додають води до мітки та перемішують, концентрація ПНЦ у вихідному розчині становить 5,0 10⁵ моль/дм³ Розчиняють наважку ТФБ 0,0171г у 200см³ дистильованої води Кількісно переносять одержаний розчин у мірну колбу місткістю 500см³, додають води до мітки та перемішують, концентрація ТФБ у вихідному розчині становить 1,0 10⁴ моль/дм³ В окрему колбу відбирають 25см³ вихідного розчину ПНЦ та 25см³ вихідного розчину ТФБ Після ретельного перемішування одержаного розчину концентрація ПНЦ становить 2,5 10⁵ моль/дм³, а концентрація ТФБ 5,0 10⁵ моль/дм³ Це розчин А Його поглинання відображується кривою 1 на фіг 2

Розчиняють 2,13мг ЦПХ у 250см³ дистильованої води та ретельно перемішують Це вихідний розчин ЦПХ з концентрацією 2,5 10⁵ моль/дм³

Побудування градувального графіку здійснюється таким чином

В окремі мірні колби місткістю 25см³ додають порціями 0см³, 1см³, (2см³, 3см³ і так далі до 10см³) вихідного розчину ЦПХ, 5,0см³ розчину А та дистильовану воду до мітки Ретельно перемішують розчини Концентрації ЦПХ у мірних колбах становлять, відповідно 0, 1,0 10⁶ моль/дм³, 2,0 10⁶ моль/дм³, 3,0 10⁶ моль/дм³ і так далі до 3,5 10⁴ моль/дм³ Величина рН розчинів знаходиться в інтервалі 6 5-7 0 одиниць рН Поглинання цих розчинів відображується кривими 2-7 на фіг 2 При 600nm вимірюють оптичну густину розчинів, до складу яких входить ЦПХ, відносно розчину, який не містить ЦПХ Будують графічну залежність (крива 1 на фіг 4) величини оптичної густини розчину при 600nm від концентрації ЦПХ в розчині (градувальний графік) та статистично її обробляють

Підготовка проби до аналізу здійснюється таким чином Шляхом розбавлення дистильованою водою досліджуваного розчину створюють розчин визначаемого КПАР з вмістом, що знаходиться в межах 5,0 10⁶ - 1,75 10³ моль/дм³ (в перерахунку на ЦПХ) Це розчин Б

Проведення аналізу здійснюється таким чином

В мірну колбу місткістю 25см³ додають 5,0см³ розчину А, 5,0см³ розчину Б та дистильовану воду до мітки Перевіряють значення рН (індикаторний папірець), яке повинно бути в межах від 3 5 до 9 5 одиниць В разі невідповідності коригують це значення додаванням 1см³ хлороводневої кислоти (НСІ) з вихідною концентрацією 0,01моль/дм³, якщо воно вище 9 5, або додаванням 1см³ ідкого натра (NaOH) з вихідною концентрацією 0,01моль/дм³, якщо воно нижче 3 5 Додають дис-

тильовану воду до мітки та перемішують Концентрація ПНЦ у розчині, що фотометрується, становить 5,0 10⁶ моль/дм³, концентрація ТФБ становить 1,0 10⁵ моль/дм³, (тобто співвідношення концентрацій ТФБ до ПНЦ становить 2 1), рН розчину 6 8 одиниць

Вимірюють оптичну густину отриманого розчину при 600nm відносно розчину, що приготований аналогічно, але не містить розчину Б За побудованим градувальним графіком (крива 1 на фіг 4), згідно одержаному значенню величини оптичної густини розчину, визначають концентрацію ЦПХ в пробі Очікуване значення концентрації КПАР, що визначається, повинно знаходитися в межах концентрацій, використаних для побудування градувального графіку В разі кількісного визначення іншого КПАР визначення проводять аналогічно, але при приготуванні реактивів, побудуванні градувального графіку, підготовці проби та проведенні аналізу замість ЦПХ використовують ту КПАР, що визначається, у відповідних до ЦПХ-стандарту молярних концентраціях

Приклади реалізації способу при інших умовах наведені в таблицях 1-3 Для здійснення прикладів розділи приготування розчинів реактивів, побудування градувального графіку, підготовка проби до аналізу, проведення аналізу такі ж, як і в прикладі 1, але створювалися інші (указані в таблицях) концентрації ПНЦ і ТФБ (таблиця 1), значення рН (таблиця 2) і використовувалися інші довжини поглинання (таблиця 3) Межа визначення КПАР за За-критерієм визначалася за відомими прийомами, висвітленими в Доерфель К Стистика в аналитической химии/Пер с нем И С Шапльгина под ред В В Налимова -Москва Мир - 247с, а межа визначення КПАР практична визначалася згідно Бланк А Б О чувствительности и определяемом минимуме цветной реакции// Журн аналитической химии - 1982 - Т 11, №9 -С 1040-1044

Приклади таблиці 1 свідчать про наступне

1 Найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК досягається при концентраціях ПНЦ 5 10⁶-1 10⁵ моль/дм³ і концентраціях ТФБ в 2-3 рази більших (приклади 10,11,17,18)

2 При концентраціях ПНЦ 2,5 10⁶ моль/дм³ або менше розчин суміші ПНЦ та ТФБ має досить низьку оптичну густину внаслідок малих вмістів ПНЦ Тому межа визначення КПАР занадто велика, оскільки зміни поглинання під впливом КПАР здійснюються лише при досить великих концентраціях КПАР (приклади 1-7)

3 Світлопоглинання розчину ПНЦ при 2,0 10⁵ моль/дм³ і більше має іншу колірність та інтенсивність внаслідок небажаної самоагрегації, яка перебігає за схемою 2ПНЦ⁺=(ПНЦ)²⁺ Внаслідок цього порушується пропорційна залежність між оптичною густиною і вмістом КПАР в розчині, що є причиною погіршення межі визначення КПАР та звуження інтервалу НВК (приклади 22-28) Крім того, при приготуванні суміші ТФБ та ПНЦ можливо утворення малорозчинної у воді сполуки складу (ПНЦ)₂²⁺ (ТФБ)₂²⁻, яка викликає появлення каламуті або осаду і не дає змоги визначати КПАР (приклад 29)

4 Надлишки ТФБ менші, ніж 2 1 по відношенню до ПНЦ, не призводять до утворення сполуки ПНЦ⁺ ТФБ в належних кількостях, тобто в розчині залишається занадто ПНЦ, не зв'язаного у сполуку з ТФБ цей надлишок заважає відбуванню змін оптичної густини розчину під впливом КПАР. Тому межа визначення КПАР незадовільна, інтервал НВК не широкий (приклади 8,9,15,16)

5 Надлишки ТФБ більші, ніж 3 1 по відношенню до ПНЦ, підвищують прочність сполуки ПНЦ⁺ ТФБ, тому руйнування її під впливом визначаємої КПАР здійснюється при суттєво більших концентраціях КПАР. Це викликає збільшення величини межі визначення, а зміни оптичної густини розчину спостерігаються у вузькому інтервалі НВК (приклади 12-14, 19-21)

Приклади таблиці 2 свідчать про наступне

1 Найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК досягається при рН від 3,5 до 9,5 одиниць (приклади 3-6). В цьому інтервалі рН і ПНЦ⁺, і ТФБ не перетворюються на інші форми, тому здатні утворювати сполуку ПНЦ⁺ ТФБ

2 Знебарвлення розчину ПНЦ при рН нижче 3,5 зв'язано з перетворенням однозарядного катіону ПНЦ у двухзарядний катіон ПНЦ за схемою $\text{ПНЦ}^+ + \text{H}^+ = (\text{H ПНЦ})^{2+}$, яке посилюється зі зменшенням рН. Внаслідок цього вміст в розчині сполуки ПНЦ⁺ ТФБ суттєво зменшується і розчин перестає бути чутливим до концентрації КПАР в належних інтервалах НВК (приклади 1-2)

3 Знебарвлення розчину ПНЦ при рН більше 9,5 зв'язано з гідролізом катіону ПНЦ $\text{ПНЦ}^+ + \text{OH}^- = \text{ПНЦ} + \text{OH}^-$, яке посилюється з підвищенням рН. Внаслідок цього вміст в розчині сполуки ПНЦ⁺

ТФБ суттєво зменшується і розчин перестає бути чутливим до концентрації КПАР в належних інтервалах НВК (приклади 7-8)

Приклади таблиці 3 свідчать про наступне

1 Найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК досягається при довжині хвилі поглинання від 595 нм до 605 нм (приклади 2-4)

2 Розрахунки межі визначення ЦПХ та інтервалу НВК при довжині

хвилі поглинання менше 590 нм та більше 610 нм недоцільні внаслідок різкого посилення неплінійності градувального графіку (приклади 1, 5)

Можливість реалізації способу, а також властивості способу-прототипу досліджена на модельних розчинах, що вміщували відомі концентрації ЦПХ. В таблиці 4 приведені результати кількісного визначення ЦПХ, яке здійснювалося за допомогою способу, що пропонується (згідно з Прикладом 1), та способу-прототипу. Спосіб, що заявляється, на відміну від прототипу, здатний визначати КПАР при суттєво менших концентраціях (приклад 1). Крім того, заявляемий спосіб здатний визначати КПАР також при вмістах від $3,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ до $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Таким чином, межа визначення КПАР і інтервал НВК у заявляемого способу суттєво кращі.

Властивості способу-прототипу і способу, що пропонується, наведені в таблиці 5. Порівняння способів свідчить, що спосіб, що пропонується, на відміну від прототипу, здатний визначати ЦПХ з меншою межею визначення КПАР, суттєво більш широким інтервалом НВК та на більш широкому інтервалі рН.

Таблиця 1

Виконання способу при різних вихідних концентраціях ПНЦ, ТФБ та при їх різних співвідношеннях

Приклад	Вихідна концентрація ПНЦ, моль/дм ³	Вихідна концентрація ТФБ, моль/дм ³	Спів-відношення вихідних концентрацій ТФБ/ПНЦ	Межа визначення ЦПХ, моль/дм ³ , за 3σ-критерієм/практична	Інтервал НВК, моль/дм ³	Примітка
1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$	1/2	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$	-*)	Ні при яких значеннях вихідної концентрації ТФБ та ні при яких співвідношеннях ТФБ/ПНЦ найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК не досягаються
2	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1/1	$2 \cdot 10^{-6} / 5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	
3	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	2/1	$8 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	
4	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	3/1	$8 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$	
5	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	4/1	$1 \cdot 10^{-6} / 4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	
6	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	5/1	$3 \cdot 10^{-6} / 7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$	
7	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	10/1	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	-*)	
8	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1/2	$\sim 6 \cdot 10^{-6}$	-*)	
9	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	1/1	$8 \cdot 10^{-7} / 3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-4}$	

Продовження таблиці 1

Приклад	Вихідна концентрація ПНЦ, моль/дм ³	Вихідна концентрація ТФБ, моль/дм ³	Співвідношення вихідних концентрацій ТФБ ПНЦ	Межа визначення ЦПХ, моль/дм ³ , за 3σ-критерієм/практична	Інтервал НВК, моль/дм ³	Примітка
10	$5,0 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5$	2 1	$2 \cdot 10^7 / 7,5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^4$	Відповідає умовам приклада 1 Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
11	$5,0 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^5$	3 1	$2 \cdot 10^7 / 7,5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^4$	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
12	$5,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	4 1	$8 \cdot 10^7 / 3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^4$	
13	$5,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^5$	5 1	$1,2 \cdot 10^6 / 5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^4$	
14	$5,0 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^5$	10 1	$-7 \cdot 10^6$	-*)	
15	$1,0 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^6$	1 2	$-5 \cdot 10^6$	-*)	
16	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	1 1	$7 \cdot 10^7 / 3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^4$	
17	$1,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	2 1	$2 \cdot 10^7 / 7,5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^4$	Досягається
18	$1,0 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	3 1	$2 \cdot 10^7 / 7,5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6 - 3,5 \cdot 10^4$	найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
19	$1,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	4 1	$6 \cdot 10^7 / 2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^4$	
20	$1,0 \cdot 10^5$	$5,0 \cdot 10^5$	5 1	$-4 \cdot 10^6$	-*)	
21	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$	10 1	практична на рівні $4 \cdot 10^5$	-*)	
22	$2,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$	2 1	$-3 \cdot 10^5$	-*)	
23	$2,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	1 1	$7 \cdot 10^6 / 2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^4$	
24	$2,0 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$	2 1	$5 \cdot 10^6 / 1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^4$	
25	$2,0 \cdot 10^5$	$6,0 \cdot 10^5$	3 1	$5 \cdot 10^6 / 1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^4$	
26	$2,0 \cdot 10^5$	$8,0 \cdot 10^5$	4 1	$7 \cdot 10^6 / 3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^4$	
27	$2,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^4$	5 1	$9 \cdot 10^6 / 4 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^4$	
28	$2,0 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^4$	10 1	$-6 \cdot 10^5$	-*)	Не при яких значеннях вихідної концентрації ТФБ та ні при яких співвідношеннях ТФБ ПНЦ найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК не досягаються
29	$3,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4 - 3,0 \cdot 10^4$	від 1 2 до 10 1	-/не нижче $6 \cdot 10^5$	-*)	В розчині з'являється каламуть

*) Інтервал НВК не визначався внаслідок неналежної межі визначення ЦПХ

Таблиця 2

Виконання способу при різних значеннях рН розчину
 Вихідна концентрація ПНЦ $5,0 \cdot 10^6$ моль/дм³, вихідна концентрація
 ТФБ $1,0 \cdot 10^5$ моль/дм³ (співвідношення концентрацій ТФБ ПНЦ дорівнює 2)

Приклад	рН водного розчину	Межа визначення ЦПХ, моль/дм ³ , за 3σ-критерієм/практична	Інтервал НВК, моль/дм ³	Примітка
1	2,8	-/на рівні $5 \cdot 10^5$	-*)	Розчин А суттєво знебарвлений внаслідок власного знебарвлення ПНЦ
2	3,3	$2,0 \cdot 10^6$ / $5,0 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$ - $1,0 \cdot 10^4$	Розчин А частково знебарвлений внаслідок власного знебарвлення ПНЦ
3	3,5	$2,0 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
4	6,8	$2,0 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	Відповідає умовам прикладу 1. Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
5	9,2	$2,0 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
6	9,5	$2,0 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
7	9,7	$8,0 \cdot 10^7$ / $3,0 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^6$ - $1,0 \cdot 10^4$	Розчин А частково знебарвлений внаслідок власного знебарвлення ПНЦ
8	10,0	-/на рівні $5 \cdot 10^5$	-*)	Розчин А суттєво знебарвлений внаслідок власного знебарвлення ПНЦ

*) Інтервал НВК не визначався внаслідок неналежної межі визначення ЦПХ

Таблиця 3

Виконання способу при різних значеннях довжини хвилі поглинання, вихідна концентрація ПНЦ $5,0 \cdot 10^6$ моль/дм³, вихідна концентрація ТФБ $1,0 \cdot 10^5$ моль/дм³ (співвідношення концентрацій ТФБ ПНЦ дорівнює 2), рН водного розчину 6,8

Приклад	Довжина хвилі поглинання, нм	Межа визначення ЦПХ, моль/дм ³ , за 3σ-критерієм / практична	Інтервал НВК, моль/дм ³	Примітка
1	590	$4 \cdot 10^7$ / $2,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$ - $1,5 \cdot 10^4$	Інтервал НВК не досягає найбільшого значення (також див. фіг 3, крива 2)
2	595	$2 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
3	600	$2 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	
4	605	$2 \cdot 10^7$ / $7,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$ - $3,5 \cdot 10^4$	
5	610	$5 \cdot 10^7$ / $3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$ - $1,0 \cdot 10^4$	Інтервал НВК не досягає найбільшого значення (також див. фіг 3, крива 3)

Таблиця 4

Кількісне визначення ЦПХ в модельних розчинах за допомогою способу-прототипу та способу, що пропонується

Приклад	Створено концентрацію ЦПХ, моль/дм ³	Визначено концентрацію ЦПХ, моль/дм ³	
		Спосіб, що заявляється	Спосіб-прототип
1	$8,0 \cdot 10^7$	$(8,0 \pm 1,5) \cdot 10^7$	Не визначається
2			

Продовження таблиці 4

Приклад	Створено концентрацію ЦПХ, моль/дм ³	Визначено концентрацію ЦПХ, моль/дм ³	
		Спосіб, що заявляється	Спосіб-прототип
5	$7,1 \cdot 10^6$	$(7,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(6,90 \pm 0,15) \cdot 10^6$
6	$1,9 \cdot 10^5$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$
7	$3,6 \cdot 10^5$	$(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$	Не визначається
8	$5,5 \cdot 10^5$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^5$	Не визначається
9	$8,0 \cdot 10^5$	$(8,1 \pm 0,1) \cdot 10^5$	Не визначається
10	$1,2 \cdot 10^4$	$(1,23 \pm 0,06) \cdot 10^4$	Не визначається
11	$3,5 \cdot 10^4$	$(3,45 \pm 0,06) \cdot 10^4$	Не визначається

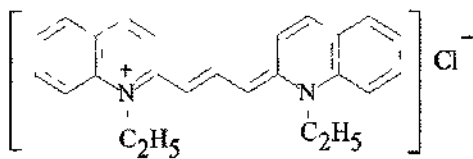
Таблиця 5

Характеристики способу-прототипу та способу, що пропонується (порівняння технічних результатів способів)

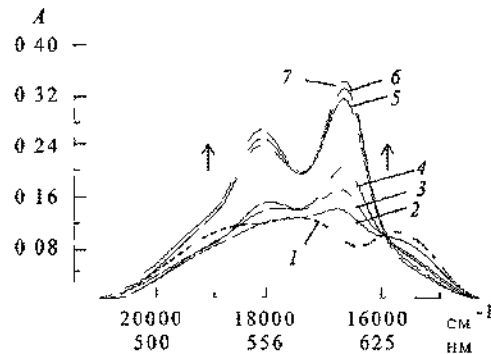
Суттєві ознаки способу	Спосіб-прототип	Спосіб, що заявляється	Перевага способу, що заявляється, у відношенні до прототипу
1 Межа килькісного визначення КПАР (ЦПХ стандарт), моль/дм ³ - за 3 σ -критерієм ^{*)} – практична**)	$3,5 \cdot 10^7$ не менше $1,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^7$ $7,5 \cdot 10^7$	В 1,75 рази межа нижча (за 3 σ -критерієм)
2 Інтервал НВК, моль/дм ³ (нижня межа - верхня межа)	від $1,0 \cdot 10^6$ до $2,3 \cdot 10^5$	від $1,0 \cdot 10^6$ до $3,5 \cdot 10^4$	Верхня межа інтервалу в 15,2 рази більша
3 Оптимальний інтервал рН водного розчину, одиниці, (розмах варіювання)	5-8 (3 0)	3 5-9 5 (6 0)	На 3 0 одиниці більш широкий

^{*)} Визначалася згідно Доерфель К Стистика в аналитической химии / Пер с нем И С Шаплыгина под ред В В Налимова - Москва Мир - 247с

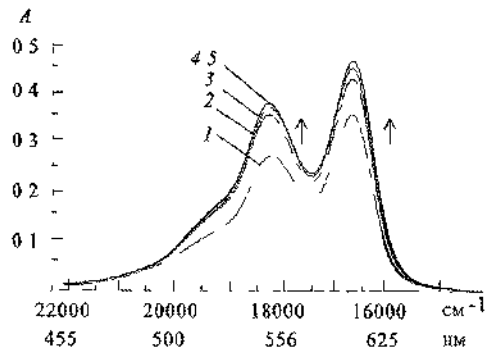
Визначалася згідно Бланк А Б О чувствительности и определяемом минимуме цветной реакции // Журн аналитической химии - 1962 - Т 17, №9 - С 1040*1044



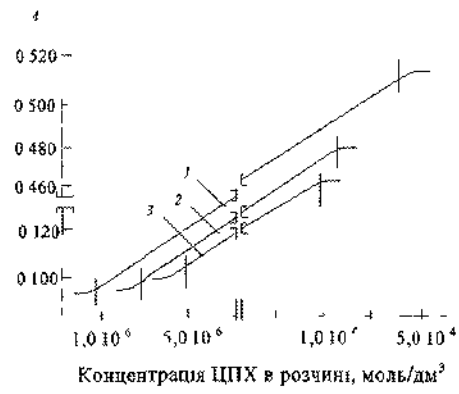
Фиг 1 Хімічна формула хлориду піацанола (ПНЦ)



Фиг 2 Змінення оптичної густини (А) розчину, який містить суціль ПНЦ та ТФБ під впливом додатків ЦПХ



Фиг 3 Змінення оптичної густини (A) розчину ПНЦ (у відсутності ТФБ) під впливом ЦПХ



Фиг 4 Градувальні графіки (залежності оптичної густини розчину (A) від концентрації ЦПХ в розчині) при різних значеннях довжини хвилі в поглинання розчину