



УКРАЇНА

(19) UA (11) 58985 (13) U  
(51) МПК  
G01N 21/78 (2011.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АЦЕТОНУ У ВОДІ

1

2

(21) u20101013687

(22) 18.11.2010

(24) 26.04.2011

(46) 26.04.2011, Бюл. № 8, 2011 р.

(72) ШАПОВАЛОВ СЕРГІЙ АНДРІЙОВИЧ, КИСЕЛЬОВА ЯНА СЕРГІЇВНА

(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н.КАРАЗІНА

(57) Спосіб спектрофотометричного визначення вмісту ацетону у воді, що включає додавання до водного розчину, що аналізується, забарвленої речовини, створення певної кислотності розчину

та подальше вимірювання оптичної густини розчину при певній довжині хвилі поглинання, який **відрізняється** тим, що як забарвлену речовину використовують барвник пінаціанолхлорид концентрацією  $3,0 \cdot 10^{-6}$ - $6,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> та сумісно з ним барвник бромкрезоловий пурпуровий концентрацією в 4-6 разів більшою, ніж пінаціанолхлориду, створюють кислотність розчину 4,2-4,7 одиниць рН, а вимірювання оптичної густини розчину здійснюють при довжині хвилі поглинання 595-605 нм.

Корисна модель, що пропонується, належить до галузі аналітичної хімії, зокрема до способів контролю за вмістом (концентрацією) розчинених у воді органічних речовин, і може бути використана для кількісного спектрофотометричного визначення вмісту ацетону (або 2-пропанона,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) у воді.

Відомі способи, що в теперішній час використовуються для кількісного визначення ацетону, характеризуються недостатньою межею визначення та водночас вузьким інтервалом надійно визначених концентрацій (НВК). Це призводить до небажаної необхідності залучати для кількісного аналізу на вміст ацетону декілька способів водночас в залежності від того, в якому діапазоні концентрацій, слід очікувати вміст ацетону. Такі 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 оптичних і спектральних інструментальних методів, у тому числі - люмінесцентного і спектрофотометричного, - які здатні вимірювати показник заломлення води, люмінесценцію або оптичну густину розчинів в залежності від вмісту (концентрації) в них ацетону.

Відомий спосіб [1], за яким визначення вмісту (концентрації) ацетону здійснюється рефрактометричним методом за рахунок існування градуальної залежності коефіцієнта заломлення води,

що містить ацетон, від кількісного вмісту ацетону. Вміст ацетону визначають за кількісним значенням коефіцієнта заломлення в діапазоні концентрацій ацетону від 5 до 30 %. Недоліками способу є неможливість визначати вміст ацетону у воді нижче, ніж 5 % (50 г/л). Це зв'язано з тим, що при вмісті ацетону нижче 5 % коефіцієнт заломлення рідини практично не змінюється від кількості ацетону і чисельно не відрізняється від коефіцієнту заломлення чистої води.

Відомий спосіб [2], за яким кількісне визначення вмісту ацетону відбувається люмінесцентним методом. Спосіб заснований на фотохімічній реакції між ацетоном і органічним барвником ураніном, який додають до води. Уранін, як реагент на ацетон, за умов ультрафіолетового опромінення води з вмістом ацетону, утворює з ацетоном забарвлену сполуку. Ця сполука має власну інтенсивність люмінесценції, яка зменшується в залежності від вмісту (концентрації) ацетону у воді і часу ультрафіолетового опромінення. Визначення вмісту ацетону ґрунтується на використанні залежності логарифма інтенсивності люмінесценції води від вмісту ацетону, вираженого у відсотках. Спосіб може бути використаний для визначення вмісту ацетону у воді в інтервалі 0,01-0,10 % ( $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>). Недоліками способу є вузький інтервал НВК. Це пояснюється тим, що, внаслідок перебігу побічних фотохімічних реакцій під час ультрафіолетового опромінення і утворення побічних сполук у воді, при інших вмістах ацетону спостерігається логарифм

(13) U  
(11) 58985  
(19) UA

рифмічна, а не лінійна залежність, або зовсім її відсутність.

Найбільш близьким за технічною сутністю (додавання до проби, тобто до розчину ацетону у воді, що аналізується, забарвленої речовини, яка реагує з ацетоном, створення певної кислотності розчину та подальше вимірювання оптичної густини розчину при певній довжині хвилі поглинання) і досягнутому результату (найнижча межа кількісного визначення ацетону, якомога широкий інтервал НВК) є спосіб спектрофотометричного визначення вмісту ацетону у воді [3] (далі - найближчий аналог).

При реалізації зазначеного способу до води, що містить ацетон, додають ванілін. Ацетон реагує з ваніліном при кислотності розчину близької до нейтральної ( $\text{pH}=7$ ) з утворенням сполуки жовто-помаранчевого забарвлення, інтенсивність поглинання якої при 430 нм збільшується зі зростанням вмісту ацетону у воді. Вміст ацетону визначають на основі наявності пропорційної залежності оптичної густини розчину, яку вимірюють при довжині хвилі 430 нм, від концентрації ацетону, визначеної у відсотках.

Недоліками способу є недостатня межа визначення ацетону ( $5 \cdot 10^{-5} \%$ , тобто  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ ), вузький інтервал НВК ( $5 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4} \%$ , тобто  $0,5$ - $5 \text{ мг/дм}^3$ ). Визначення ацетону відбувається тільки при вмісті ацетону не менше  $5 \cdot 10^{-5} \%$ , тобто  $0,5 \text{ мг/дм}^3$ , за рахунок зміни оптичної густини розчину внаслідок утворення недостатньо забарвленої сполуки між ацетоном та ваніліном. При менших вмістах оптична густина розчину при довжині хвилі 430 нм близька до нуля. Це є причиною неналежної межі визначення ацетону. Зміни оптичної густини цієї сполуки, які покладені в основу способу, відбуваються лише при концентраціях ацетону від  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-4} \%$ , ( $0,5$ - $5 \text{ мг/дм}^3$ ); при більших вмістах ацетону виконання способу стає неможливим тому, що оптична густина розчину не здатна змінюватися при подальшому підвищенні концентрації ацетону. Це є причиною вузького інтервалу НВК.

Інших відомих способів, які б забезпечували низьку межу визначення вмісту ацетону у воді та широкий інтервал НВК, серед способів спектрофотометричного визначення ацетону немає.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалення способу спектрофотометричного визначення вмісту ацетону у воді, у якому за рахунок створення нової сукупності ознак були б досягнуті нижча межа визначення ацетону та якомога широкий інтервал НВК.

Найкращий технічний результат досягається внаслідок утворення у розчині іонно-асоційованої сполуки між двома барвниками та за рахунок здатності цієї сполуки руйнуватися в залежності від вмісту ацетону у воді.

Для вирішення поставленої задачі у способі спектрофотометричного визначення вмісту ацетону у воді, що включає додавання до водного розчину, що аналізується, забарвленої речовини, створення певної кислотності розчину та подальше спектрофотометричне вимірювання оптичної густини розчину при певній довжині хвилі погли-

нання, згідно корисної моделі, як забарвлену речовину використовують барвник пінаціанолхлорид (ПНЦ) з концентрацією  $3,0 \cdot 10^{-6}$ - $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$  та сумісно з ним барвник бромкрезоловий пурпуровий (БКП) з концентрацією в 4-6 разів більшою, ніж барвника ПНЦ, створюють кислотність розчину 4,2-4,7 одиниць рН, а вимірювання оптичної густини розчину здійснюють при довжині хвилі поглинання 595-605 нм.

Наявність ПНЦ для здійснення способу обумовлена необхідністю створення забарвлення у розчині; при цьому ПНЦ перебуває у формі однозарядного катіона  $\text{ПНЦ}^+$ .

Наявність БКП для здійснення способу обумовлена необхідністю утворення між ПНЦ та БКП іонно-асоційованої сполуки в розчині складу  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$  за схемою:  $\text{ПНЦ}^+ + \text{БКП}^- = \text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$  де  $\text{ПНЦ}^+$  - катіон пінаціанола, що в розчині є формою пінаціанолхлориду, а  $\text{БКП}^-$  - аніон бромкрезолового пурпурового. Завдяки утворенню сполуки  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$  оптична густина розчину значно менша, ніж розчину, що містить тільки  $\text{ПНЦ}^+$ . У разі присутності обох барвників у воді та додаванні ацетону відбуваються зміни оптичної густини: чим більше вміст ацетону, тим більше оптична густина розчину. Тому величина оптичної густини розчину при незмінних концентраціях ПНЦ і БКП, певному значенні рН розчину та при певній довжині хвилі поглинання знаходиться в прямо пропорційній залежності від вмісту ацетону. Такі зміни оптичної густини розчину під впливом збільшування в ньому вмісту ацетону, що і покладено в основу корисної моделі, відбуваються внаслідок руйнування сполуки  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$ . Поглинання розчину при певній довжині хвилі поглинання збільшується зі збільшенням вмісту ацетону за рахунок вивільнення інтенсивно забарвленого  $\text{ПНЦ}^+$  зі складу сполуки  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$  за схемою:  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^- \rightarrow \text{ПНЦ}^+ + \text{БКП}^-$ . Таким чином, чим більше вміст ацетону в розчині, тим більше  $\text{ПНЦ}^+$  вивільняється і тим більше оптична густина розчину.

У присутності ПНЦ і відсутності БКП або у присутності БКП і у відсутності ПНЦ величина оптичної густини розчину не знаходиться у прямо пропорційній залежності від концентрації ацетону у воді, бо ацетон з ПНЦ або з БКП не взаємодіє. Тому кількісне визначення ацетону у воді за допомогою способу, що заявляється, можливо тільки за умов сумісної присутності ПНЦ і БКП. Це визначення здійснюється за допомогою градуального графіку, який представляє собою залежність оптичної густини розчину (при певному значенні довжини хвилі поглинання) від вмісту ацетону в розчині.

Таким чином, запропонованою послідовністю усуваються причини недоліків найближчого аналога, а саме:

1. За рахунок того, що в способі, який заявляється, на відміну від найближчого аналога, ацетон, що визначають, взаємодіє зі сполукою двох барвників (в способі, що заявляється -  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$ ), зміни оптичної густини відбуваються при вмістах ацетону, значно менших - від  $2 \cdot 10^{-5} \%$ , тобто  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  і більше. Руйнування означеної сполуки супроводжується вивільненням інтенсивно забар-

вленого ПНЦ зі складу сполуки, що спричинює підвищення величини оптичної густини розчину вже при досить низьких вмістах ацетону. Це є причиною більш низької межі визначення ацетону в розчині.

2. За рахунок того, що в способі, який заявляється, на відміну від найближчого аналога, зміни оптичної густини розчину відбуваються при значно менших вмістах ацетону, вони спостерігаються на більш широкому інтервалі концентрацій ацетону у воді. Це є причиною більш широкого інтервалу НВК.

Сутність корисної моделі пояснюється ілюстраціями (фіг. 1 - фіг. 4).

На фіг. 1 представлена структурна хімічна формула пінаціанолхлориду (ПНЦ), який у воді перебуває у формі однозарядного катіона ПНЦ<sup>+</sup>.

На фіг. 2 представлена структурна хімічна формула бромкрезолового пурпурового (БКП), який в розчині перебуває у формі однозарядного аніона БКП<sup>-</sup>.

На фіг. 3 представлена графічні залежності змінення оптичної густини А розчину, що містить суміш ПНЦ та БКП (концентрації ПНЦ та БКП не змінюються) під впливом різного вмісту ацетону у воді (концентрація ацетону у воді послідовно збільшується).

Позначення на фіг. 3: А - оптична густина розчину (світлопоглинання); нм - довжина хвилі поглинання в нанометрах; см<sup>-1</sup> - частота хвилі поглинання, обернені сантиметри. Концентрація ПНЦ, моль/дм<sup>3</sup>:  $4,5 \cdot 10^{-6}$  (7-9); концентрація БКП, моль/дм<sup>3</sup>:  $2,25 \cdot 10^{-5}$  (7-9); вміст ацетону, моль/дм<sup>3</sup>: 0(7) - ацетон відсутній; 0,20(2); 0,65(3); 0,90(4); 1,20(5); 1,40(6); 1,70(7); 2,0 (8); 2,50 (9). рН розчину 4,5. Товщина шару, що поглинає, 1 см.

З підвищенням концентрації ацетону підвищується оптична густина розчину. Внаслідок цих змін встановлюється прямо пропорційна залежність оптичної густини розчину при 600 нм ( $16670 \text{ см}^{-1}$ ) від вмісту ацетону.

На фіг. 4 зображені градувальні графіки, тобто залежності оптичної густини розчину А від концентрації (вмісту) ацетону в розчині при різних значеннях довжини хвилі поглинання. Вихідна концентрація ПНЦ  $5,5 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, вихідна концентрація БКП  $2,7 \cdot 10^{-5}$  моль/дм, рН водного розчину 4,5.

Позначення на фіг. 4: 10 - для довжини хвилі поглинання 595 нм або 605 нм; 77 - для довжини хвилі поглинання 590 нм; 12 - для довжини хвилі поглинання 610 нм; вертикальними рисками позначені межі ділянок лінійності залежностей (тобто межі інтервалів НВК).

Переважає довжина хвилі - від 595 нм до 605 нм, бо при таких умовах забезпечується досягання найбільшого НВК завдяки найбільшому інтервалу лінійності означених залежностей.

Приклад реалізації способу.

Приготування розчинів реактивів здійснюють наступним чином. Розчиняють наважку ПНЦ 9,7 мг у 200 см<sup>3</sup> дистильованої води. Кількісно переносять одержаний розчин в мірну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, додають води до мітки та перемішують;

концентрація ПНЦ у вихідному розчині становить  $5,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Це вихідний розчин ПНЦ.

Розчиняють наважку БКП 67,5 мг у 200 см<sup>3</sup> дистильованої води. Кількісно переносять одержаний розчин у мірну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, додають води до мітки та перемішують; концентрація БКП у вихідному розчині становить  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Це вихідний розчин БКП.

Співвідношення концентрацій ПНЦ і БКП у вихідних розчинах становить 5:1.

Розчиняють 100 мг ацетону у 1000 см<sup>3</sup> дистильованої води та ретельно перемішують. Це вихідний розчин ацетону з концентрацією 0,1 мг/дм<sup>3</sup> або  $1,0 \cdot 10^{-2} \%$ .

Побудову градувального графіку здійснюють наступним чином.

В окрему мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> послідовно додають: 10,0 см<sup>3</sup> вихідного розчину ПНЦ, 10,0 см<sup>3</sup> вихідного розчину БКП, 0,20 см<sup>3</sup> вихідного розчину ацетону, створюють рН=4,5 за допомогою хлороводневої кислоти (HCl) з вихідною концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup> і додають дистильованої води до мітки і перемішують. Вимірюють оптичну густина розчину при 600 нм. Повторюють готування розчину, але вихідного розчину ацетону додають 0,40 см<sup>3</sup> і вимірюють оптичну густина розчину при 600 нм. Повторюють готування розчинів, але вихідного розчину ацетону додають в окремому випадку 0,60 см<sup>3</sup>, 0,80 см<sup>3</sup> і так далі до 10,0 см<sup>3</sup>. Вимірюють оптичну густина кожного розчину при 600 нм.

Концентрації ацетону у мірних колбах становлять, відповідно: 0,2 мг/дм<sup>3</sup> (або  $2,0 \cdot 10^{-5} \%$ ), 0,4 мг/дм<sup>3</sup> (або  $4,0 \cdot 10^{-5} \%$ ), 0,6 мг/дм<sup>3</sup> (або  $6,0 \cdot 10^{-5} \%$ ), 0,8 мг/дм<sup>3</sup> (або  $8,0 \cdot 10^{-5} \%$ ) і так далі до 10 мг/дм<sup>3</sup> (або  $1,0 \cdot 10^{-3} \%$ ). Концентрація ПНЦ у всіх колбах однакова і становить  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрація БКП у всіх колбах однакова і становить  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>; співвідношення концентрацій БКП і ПНЦ в усіх випадках становить 5:1.

Будують графічну залежність величини оптичної густини розчину при 600 нм від концентрації ацетону в розчині (градувальний графік).

Підготовку проби до аналізу здійснюють таким чином.

Шляхом розбавлення дистильованою водою досліджуваного розчину створюють розчин ацетону, що визначають, із вмістом, що знаходиться в межах від 2 мг/дм<sup>3</sup> ( $2,0 \cdot 10^{-4} \%$ ) до 100,0 мг/дм<sup>3</sup> ( $1,0 \cdot 10^{-2} \%$ ). Це проба, що аналізується.

Проведення аналізу здійснюють таким чином.

В мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> додають 10,0 см<sup>3</sup> вихідного розчину ПНЦ, 10,0 см<sup>3</sup> вихідного розчину БКП. Перевіряють значення рН (індикаторний папірець), яке повинно бути в межах від 4,2 до 4,7 одиниць. В разі невідповідності коригують рН додаванням хлороводневої кислоти (HCl) з вихідною концентрацією 0,01 моль/дм<sup>3</sup>. Додають 10,0 см<sup>3</sup> проби, що аналізується, дистильовану воду до мітки та перемішують. Концентрація ПНЦ у розчині, що фотометрують, становить  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>; концентрація БКП становить  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (таким чином співвідношення концентрацій БКП до ПНЦ дорівнює 5:1); концентрація ацетону, що визначають, становить в межах

від  $0,2 \text{ мг/дм}^3$  ( $2,0 \cdot 10^{-5} \%$ ) до  $10,0 \text{ мг/дм}^3$  ( $1,0 \cdot 10^{-3} \%$ ).

Вимірюють оптичну густину отриманого розчину при 600 нм. За побудованим градувальним графіком (крива 10 на фіг.4), згідно одержаному значенню величини оптичної густини розчину, визначають концентрацію ацетону в пробі.

Приклади реалізації способу при інших умовах наведені в табл. 1 - табл. 3. Для здійснення насту-

пних прикладів приготування розчинів реактивів, побудова градувального графіку, підготовка проби до аналізу, проведення аналізу виконують так, як і у прикладі, що наведений вище, але створюють інші (указані в таблицях) концентрації ПНЦ і БКП (табл. 1), значення рН (табл. 2) і використовують інші довжини хвиль поглинання (табл. 3). Межа визначення ацетону визначається за відомими прийомами, висвітленими, наприклад [4].

Таблиця 1

Виконання способу при різних концентраціях ПНЦ, БКП та при різних співвідношеннях БКП і ПНЦ.

Приклад	Концентрація ПНЦ, моль/дм <sup>3</sup>	Концентрація БКП, моль/дм <sup>3</sup>	Співвідношення концентрацій БКП: ПНЦ	Межа визначення ацетону, мг/дм <sup>3</sup> , (%)	Інтервал НВК, мг/дм <sup>3</sup>
1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	3:1	1,5 ( $1,5 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
2	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	4:1	0,9 ( $9 \cdot 10^{-5}$ )	0,9-3,0
3	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	5:1	0,6 ( $6 \cdot 10^{-5}$ )	0,6-3,5
4	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	6:1	0,6 ( $6 \cdot 10^{-5}$ )	0,6-3,5
5	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	7:1	0,7 ( $7 \cdot 10^{-5}$ )	0,7-3,0
6	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	8:1	0,8 ( $8 \cdot 10^{-5}$ )	0,8-2,5
7	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	10:1	1,0 ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
8	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	2:1	1,0 ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
9	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	3:1	0,6 ( $6 \cdot 10^{-5}$ )	0,6-3,5
10	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	4:1	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0
11	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	5:1	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0
12	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	6:1	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0
13	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	7:1	0,6 ( $6 \cdot 10^{-5}$ )	0,6-4,5
14	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	8:1	0,7 ( $7 \cdot 10^{-5}$ )	0,7-3,0
15	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	2:1	0,9 ( $9 \cdot 10^{-5}$ )	0,9-2,5
16	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	3:1	1,0 ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
17	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	4:1	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0
18	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	5:1	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0
19	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	6:1	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0
20	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	7:1	0,6 ( $6 \cdot 10^{-5}$ )	0,6-4,5
21	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	8:1	1,5 ( $1,5 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
22	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	2:1	1,3 ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
23	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	3:1	0,7 ( $7 \cdot 10^{-5}$ )	0,7-4,5
24	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	4:1	0,6 ( $6 \cdot 10^{-5}$ )	0,6-4,0
25	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	5:1	0,4 ( $4 \cdot 10^{-5}$ )	0,7-3,0
26	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	6:1	0,7 ( $7 \cdot 10^{-5}$ )	0,9-2,5
27	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	7:1	1,3 ( $1,3 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
28	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	8:1	1,5 ( $1,5 \cdot 10^{-4}$ )	-*)
29	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$ - $6,4 \cdot 10^{-5}$	від 3:1 до 8:1		-*)

\*) Інтервал НВК не визначався внаслідок неналежної межі визначення ацетону.

Приклади, які наведені в табл. 1, свідчать про наступне:

1. Найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК досягається при концентраціях ПНЦ  $3 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> і концентраціях БКП в 4-6 разів більших (приклади 10-12, 17-19).

2. При концентраціях ПНЦ менше  $3,0 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> розчини мають низьку оптичну густину внаслідок малих вмістів ПНЦ. Тому межа визначення ацетону занадто велика, оскільки зміни поглинання під впливом ацетону здійснюються лише при досить великих концентраціях (приклади 1-7).

3. Світлопоглинання розчину ПНЦ при концентраціях більше  $6,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> має іншу колір-

ність та інтенсивність поглинання внаслідок небажаної самоагрегації, яка перебігає за схемою:  $2\text{ПНЦ}^+ = (\text{ПНЦ}_2)^+$ . Внаслідок цього порушується пропорційна залежність між оптичною густиною і вмістом ацетону в розчині, що є причиною погіршення межі визначення ацетону та звуження інтервалу НВК (приклади 22-28). Крім того, при приготуванні суміші ПНЦ та БКП можливо утворення малорозчинної у воді сполуки, яка спричинює виникнення каламуті або осаду і не дає змоги визначати ацетону (приклад 29).

4. Надлишки БКП менші, ніж 4:1 по відношенню до ПНЦ, не призводять до утворення сполуки  $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БКП}^-$  в належних кількостях, тобто в розчині

залишається занадто багато ПНЦ, не зв'язаного у сполуку з БКП; цей надлишок заважає відбуванню змін оптичної густини розчину під впливом ацетону. Тому межа визначення ацетону незадовільна, інтервал НВК не широкий (приклади 8, 9, 15, 16).

5. Надлишки БКП більші, ніж 6:1 по відношенню до ПНЦ, підвищують стійкість сполуки ПНЦ<sup>+</sup>-

БКП, тому руйнування її під впливом ацетону, що визначається, здійснюється при суттєво більших концентраціях ацетону. Це спричиняє збільшення величини межі визначення, а зміни оптичної густини розчину спостерігаються у вузькому інтервалі НВК (приклади 13, 14, 20, 21).

Таблиця 2

Концентрація ПНЦ  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, концентрація БКП  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (співвідношення концентрацій БКП:ПНЦ дорівнює 5:1).

Приклад	pH водного розчину	Межа визначення ацетону, мг/дм <sup>3</sup> , (%)	Інтервал НВК, мг/дм <sup>3</sup>	Примітка
1	4,0	0,5 ( $5 \cdot 10^{-5}$ )	0,5-6,0	Вихідний розчин ПНЦ частково знебарвлений
2	4,2	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
3	4,4	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	Відповідає умовам прикладу 1. Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
4	4,6	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
5	4,7	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
6	4,8	0,4 ( $4 \cdot 10^{-5}$ )	0,8-5,0	Розчин, що аналізується, знебарвлений
7	5,0	0,8 ( $8 \cdot 10^{-5}$ )	*)	Розчин, що аналізується, суттєво знебарвлений

\*) Інтервал НВК не визначався внаслідок неналежної межі визначення ацетону.

Приклади наведені в табл. 2 свідчать про наступне:

1. Найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК досягається при pH від 4,2 до 4,7 одиниць (приклади 2-5). В цьому інтервалі pH барвники ПНЦ і БКП не перетворюються на інші форми, тому здатні утворювати сполуку ПНЦ<sup>+</sup>-БКП.

2. Знебарвлення розчину ПНЦ при pH нижче 4,2 зв'язано з перетворенням однозарядного катіона ПНЦ<sup>+</sup> у двохзарядну малозабарвлену форму

за схемою:  $\text{ПНЦ}^+ + \text{H}^+ = (\text{H} \cdot \text{ПНЦ})^{2+}$ . Внаслідок цього вміст в розчині сполуки ПНЦ<sup>+</sup>-БКП суттєво зменшується і розчин перестає бути чутливим до концентрації ацетону в належних інтервалах НВК (приклад 1).

3. Знебарвлення утворених розчинів при pH більше 4,7 зв'язано з гідролізом сполуки ПНЦ<sup>+</sup>-БКП, яке посилюється з підвищенням pH. Внаслідок цього оптична густина розчину не залежить від вмісту ацетону (приклади 6, 7).

Таблиця 3

Виконання способу при різних значеннях довжини хвилі поглинання; концентрація ПНЦ  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>, вихідна концентрація БКП  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (співвідношення концентрацій БКП:ПНЦ дорівнює 5:1), pH водного розчину 4,5.

Приклад	Довжина хвилі поглинання, нм	Межа визначення ацетону, мг/дм <sup>3</sup> , (%)	Інтервал НВК, мг/дм <sup>3</sup>	Примітка
1	590	0,8 ( $8 \cdot 10^{-5}$ )	0,8-4,0	Інтервал НВК не досягає найбільшого значення, а межа визначення - найменшого значення
2	595	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	Досягається найнижча межа визначення та найбільший інтервал НВК
3	600	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	
4	605	0,2 ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	0,2-10,0	

Продовження таблиці 3

Приклад	Довжина хвилі поглинання, нм	Межа визначення ацетону, мг/дм <sup>3</sup> , (%)	Інтервал НВК, мг/дм <sup>3</sup>	Примітка
5	610	1,1 (1,1·10 <sup>-4</sup> )	0,9-3,0	Інтервал НВК не досягає найбільшого значення, а межа визначення - найменшого значення

Приклади табл. 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).

Розрахунки межі визначення ацетону та інтервалу НВК при довжині хвилі поглинання менше 595 нм та більше 605 нм недоцільні внаслідок посилення нелінійності градувального графіка (приклади 1, 5).

Можливість реалізації способу, а також властивості способу, прийнятого за найближчий аналог, досліджені на модельних розчинах, що вміщували відомі концентрації ацетону. В табл. 4 наведені результати кількісного визначення ацетону, яке здійснювалося за допомогою способу, що пропонується, та способом найближчого аналога (дані статистично оброблені для трьох паралельних визначень).

Таблиця 4

Кількісне визначення ацетону в модельних розчинах за допомогою способу, що заявляється, та способом найближчого аналога.

Приклад	Створено концентрацію ацетону, мг/дм <sup>3</sup>	Визначено концентрацію ацетону, мг/дм <sup>3</sup>	
		Спосіб, що заявляється	Спосіб найближчого аналога
1	0,2	0,2±0,08	Не визначається
1	0,3	0,3±0,08	Не визначається
2	0,4	0,4±0,08	Не визначається
3	0,5	0,5±0,08	0,5±0,08
4	0,8	0,8±0,06	0,8±0,08
5	3,0	3,0±0,06	3,0±0,07
6	6,0	6,0±0,05	Не визначається
7	9,0	9,0±0,05	Не визначається

Спосіб, що заявляється, на відміну від найближчого аналога, здатний визначати ацетон при суттєво менших концентраціях. Крім того, спосіб, що заявляється, здатний визначати ацетон також при вмістах 5,0-10,0 мг/дм<sup>3</sup> (5·10<sup>-4</sup>-1·10<sup>-3</sup> %). Таким

чином, межа визначення ацетону та інтервал НВК для способу, що заявляється, суттєво кращі.

Властивості способу найближчого аналога і способу, що заявляється, наведені в табл. 5.

Таблиця 5

Порівняння технічних результатів способів.

Суттєві ознаки способу	Спосіб - найближчий аналог	Спосіб, що заявляється	Перевага способу, що заявляється, у відношенні до прототипу
Межа кількісного визначення ацетону, мг/дм <sup>3</sup> (%) *)	0,5 (5·10 <sup>-5</sup> )	0,2 (2·10 <sup>-5</sup> )	В 2,5 рази межа нижча
Інтервал НВК, мг/дм <sup>3</sup> (%)	від 0,5 (5·10 <sup>-5</sup> ) до 5,0 (5·10 <sup>-4</sup> )	від 0,2 (2·10 <sup>-5</sup> ) до 10,0 (1·10 <sup>-3</sup> )	Нижня межа - нижча, верхня межа - вища

\*) Визначалася згідно [5].

Порівняння способів свідчить, що спосіб, що пропонується, на відміну від способу найближчого аналога, здатний визначати ацетон з меншою межею визначення і більш широким інтервалом НВК.

Джерела інформації:

1. Луцук В.И., Соболев А.Е., Чурсанов Ю.В. Оптические и спектральные методы в лабораторном практикуме по физико-химическим методам анализа. - 2007. - 1-е изд. - Тверь: ТГТУ. - 40 с.

2. Карякин А.В., Чиркова Т.С., Аникина Л.И. Определение ацетона в воде методом люминесценции // Журнал прикладной спектроскопии. - 1970. - Т. 13, № 3. - с. 468-471.

3. Sulbha A., Gupta V.K. Spectrophotometric determination of acetone using vanillin // Analyst. - 1990. - Vol. 115, № 10. - с. 1385-1387.

4. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. И.С. Шаплыгина под ред. В.В. Налимова. - Москва: Мир, 1969. - 247 с.

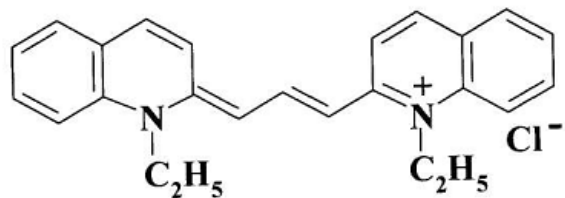


Fig. 1

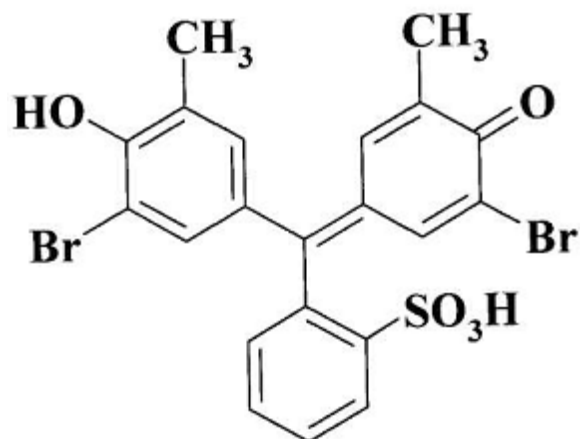


Fig. 2

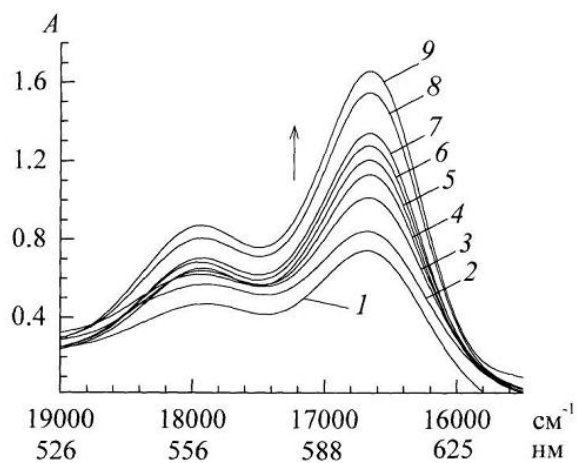


Fig. 3

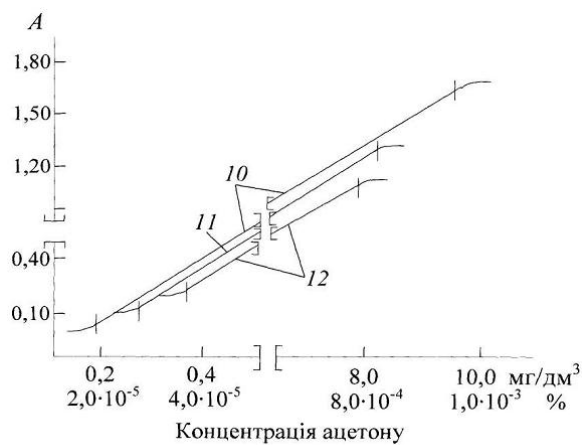


Fig. 4