

УДК 543.4: 544.36:544.34

Р.Є. Хома^{1,2*}, А.А.-А. Еннан¹, Т.С. Бєньковська¹, Є.Ю. Бугова²,
Л.Т. Осадчий¹, К.М. Менчук³

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
МОН України та НАН України, вул. Преображенська 3, 65082, Одеса

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082

³Одеський національний медичний університет,
пров. Валіховський, 2, Одеса, Україна, 65082

*e-mail: rek@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ НОСН₂СН₂НН₂ – ТРОПЕОЛІН ООО – Н₂О В ПРИСУТНОСТІ НСІ, НСІО₄, Н₂SO₄ ТА SO₂·Н₂О

Здійснено рН-, спектрофото- та кольориметричне дослідження впливу хлороводневої, хлорної, сірчаної та сірчистої кислот на протолітичні рівноваги в системі моноетаноламін (МЕА) – тропеолін ООО (TrOOO) – вода. Досліджено кислотно-основну поведінку системи НОСН₂СН₂НН₂ – TrOOO – Н₂О при $C_{\text{TrOOO}} = 1,12 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{МЕА}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0$ М (рН = 8,25 ÷ 12,05), T = 293 К. Відзначена пряmlinійна залежність між значеннями рН розчинів та повною колірною відмінністю (ΔE_{76}). Суттєва відмінність спектрофотометричної та кольориметричної поведінки системи SO₂ – МЕА – TrOOO – Н₂О від систем із НСІ, НСІО₄ та Н₂SO₄ зумовлена окисно-відновною взаємодією сірко(IV)оксианіонів із азоіндикатором.

Ключові слова: кольориметрія, моноетаноламін, водні розчини, мінеральні кислоти.

Раніше нами [1–5] з метою розробки теоретичних основ створення хемосорбентів кислих газів респіраторного призначення детально досліджені процеси взаємодії оксиду сірки(IV) з водними розчинами етаноламінів (зокрема, моноетаноламіном): визначено склад, будову і відносну стійкість сполук, що утворюються; виділені та охарактеризовані фізико-хімічними методами індивідуальні продукти взаємодії; описані рідинна та газо-рідинна рівноваги. Розроблено імпрегновані волокнисті хемосорбенти для уловлювання кислих газів (SO₂) з візуальною індикацією динамічної поглинальної ємності (ІВХС-І), отримані шляхом просочування волокнистих носіїв водними розчинами N-вмісних органічних основ (Am), до складу яких додавались кислотно-основні індикатори, зокрема тропеолін ООО (TrOOO) [6–8].

Як відомо [9, 10], викидні гази різних промислових підприємств можуть містити, крім оксиду сірки(IV), ще й НСІ, Н₂SO₄ тощо. Однак, вивчення впливу різних кислот на поведінку системи Am – TrOOO – Н₂О досі не проводилося. Тому у цій роботі приведені результати дослідження кислотно-основних властивостей модельних систем НОСН₂СН₂НН₂ – TrOOO – Н₂О у присутності НСІ, НСІО₄, Н₂SO₄ і SO₂ при 293 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Кислотно-основні взаємодії у водних розчинах вивчали за допомогою методів рН-метрії, спектрофотометрії та кольориметрії, подібно [11–13]. Вихідні розчини TrOOO ($C = 3,5 \cdot 10^{-3}$ М) та моноетаноаміну (МЕА; $C = 2,0$ М) готували шляхом розбавлення точних наважок барвника та Аm безпосередньо перед використанням. Для дослідження протолітичних рівноваг здійснювали таке.

1. У системі $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$: у мірні колби ємністю на 50 мл вносили відповідні аліквоти 2,0 М розчину МЕА, 1,6 мл $3,5 \cdot 10^{-3}$ М розчину TrOOO та доводили дистильованою водою до мітки.

2. У системах HCl (HClO_4 , H_2SO_4) – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$: у мірні колби ємністю на 50 мл вносили 2,5 мл 2,0 М розчину МЕА, 1,6 мл $3,5 \cdot 10^{-3}$ М розчину TrOOO, додавали 20 мл H_2O , до необхідного значення рН доводили водним розчином відповідної кислоти та доводили дистильованою водою до мітки.

3. У системі $\text{SO}_2 - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$: у конічну колбу ємністю 350 мл поміщали 250 мл 0,1 М розчину МЕА та 8,0 мл $3,5 \cdot 10^{-3}$ М розчину TrOOO і проводили титрування отриманого розчину газоподібним SO_2 до певного значення рН згідно [14, 15].

Потенціометричні вимірювання проводили за допомогою рН-метру типу рН-150М. Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 (ОКБ “Ломо-Спектр”, С.-Петербург, РФ) у діапазоні довжин хвиль 320–780 нм відносно водного розчину порівняння (при 293 К).

Використовували такі кольориметричні функції: L, A, B – координати кольору в рівноконтрастній системі CIELAB; ΔE_{76} – повна різниця кольорів у системі CIELAB; насиченість кольору (S); питома різниця кольорів (SCD). Необхідні кольориметричні функції досліджуваних розчинів одержували виходячи з координат кольору X, Y, Z, розрахованих на основі зареєстрованих спектрів світлопоглинання за допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометру. Величини SCD та ΔE_{76} визначали згідно [11].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

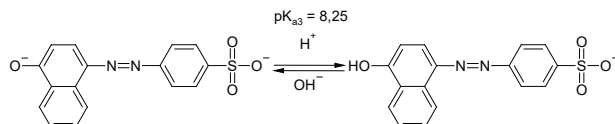
Система $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$

Залежність $\text{pH} = f(C_{\text{МЕА}})$, що представлена на рис. 1, у концентраційному діапазоні $10^{-4} \text{ М} \leq C_{\text{МЕА}} \leq 10^{-1} \text{ М}$ описується рівнянням виду:

$$\text{pH} = 12,03 - 0,3927 \cdot \text{p}C_{\text{МЕА}} - 0,1371 \cdot (\text{p}C_{\text{МЕА}})^2; R^2 = 0,9989; n = 37 \quad (1)$$

де $\text{p}C_{\text{МЕА}} = -\lg(C_{\text{МЕА}})$.

В електронних спектрах поглинання системи МЕА – TrOOO – H_2O (рис. 2), при $10,37 \leq \text{pH} \leq 12,05$ ($5 \cdot 10^{-3} \leq C_{\text{МЕА}} \leq 1,0$ М) спостерігається одна інтенсивна смуга з максимумом при 515 нм. При зниженні концентрації МЕА (до 10^{-4} М), що спричинює зменшення рН середовища (до 8,25), спостерігається гіпсохромний зсув до 480 нм, що зумовлено такою таутомерною рівновагою:



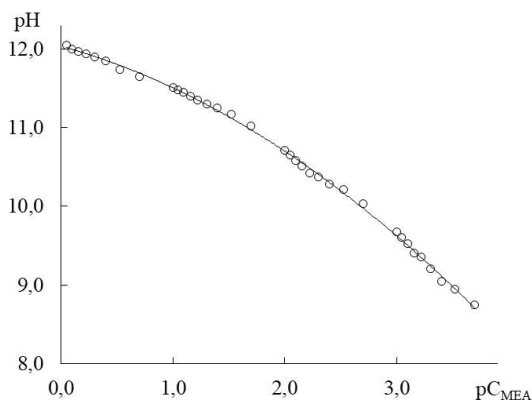


Рис. 1. Концентраційна залежність pH водних розчинів MEA при 293 К.

Fig. 1. MEA aqueous solutions pH concentration dependency at 293 K.

Також великий внесок у міжмолекулярну взаємодію у системі MEA – TrOOO – H₂O вносять водневі зв'язки. На це вказує наявність декількох максимумів (при $C_{MEA} = 3 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$ та $5 \cdot 10^{-2}$ М) на діаграмі $A = f(C_{MEA}, \lambda)$. У цілому, у спектрах поглинання системи MEA – TrOOO – H₂O виражених ізобестичних точок немає (рис. 2).

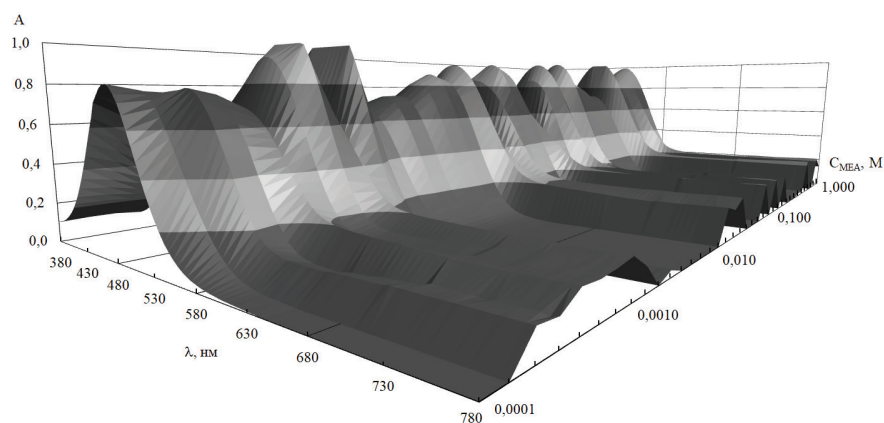


Рис. 2. Залежність спектрів поглинання системи MEA – TrOOO – H₂O від концентрації MEA.

Fig. 2. MEA – TrOOO – H₂O system absorption spectra dependency on the MEA concentration.

З використанням даних спектрофотометрії (рис. 2) були розраховані кольориметричним методом значення повної колірної відмінності (ΔE_{76}) і питомої колірної відмінності (SCD) залежно від концентрації MEA і pH (рис. 3). Згідно з отриманими даними, зі зниженням концентрації MEA, що супроводжується зменшенням концентрації іонів OH⁻ (і, як наслідок, зменшенням pH), значення повної колірної відмінності зменшуються, причому спостерігається пряmlinійна залежність $\Delta E_{76} = f(pH)$ (рис. 3a), що описується рівнянням (2):

$$\Delta E_{76} = 2,4306 + 0,793 \cdot \text{pH}; R^2 = 0,996; n = 36. \quad (2)$$

Положення максимумів на $\text{SCD} = f(C_{\text{MEA}})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$ залежностях у цілому співпадають з положенням максимумів на $A = f(\text{pH}, \lambda)$ залежності. Слід зазначити розходження ходу залежностей $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$, на відміну від описаної в [12]. Відсутність повного взаємозв'язку зазначених кольориметричних функцій, очевидно, можна пояснити таким. Зміна кольоровості систем $\text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ зумовлена не лише протолітичною рівновагою, а так само і Н-зв'язуванням між іонними формами TrOOO і молекулами $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

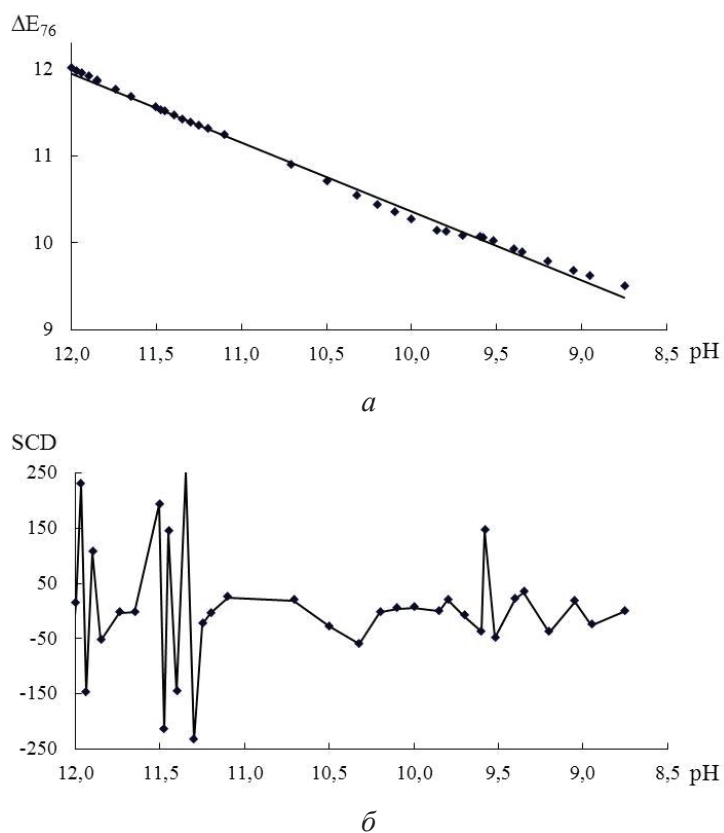


Рис. 3. Залежності величин кольориметричних функцій ΔE_{76} (а) та SCD (б) системи $\text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ в від pH середовища.

Fig. 3. $\text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system colorimetric functions ΔE_{76} (a) and SCD (b) dependencies on the medium pH .

Системи HCl (HClO_4 , H_2SO_4) – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ – TrOOO – H_2O

Отримані дані спектрофотометричного дослідження кислотно-основної взаємодії у системах HCl (HClO_4 , H_2SO_4) – MEA – TrOOO – H_2O наведені на рис. 4–6. В електронних спектрах поглинання системи із HCl (рис. 4), так само як і системи із HClO_4 (рис. 5) при $\text{pH} \leq 9,0$ спостерігається одна інтенсивна смуга з максимумом при 515 нм. При підвищенні кислотності у системах з HCl та HClO_4 спостерігаються гіпsoхромні зсуви до 475 нм ($\text{pH} = 6,0$ та $7,0$, відповідно), що супроводжується гіпохромними ефектами. Подальше зменшення pH не спричинює зміну положення максимумів поглинання у вказаних системах.

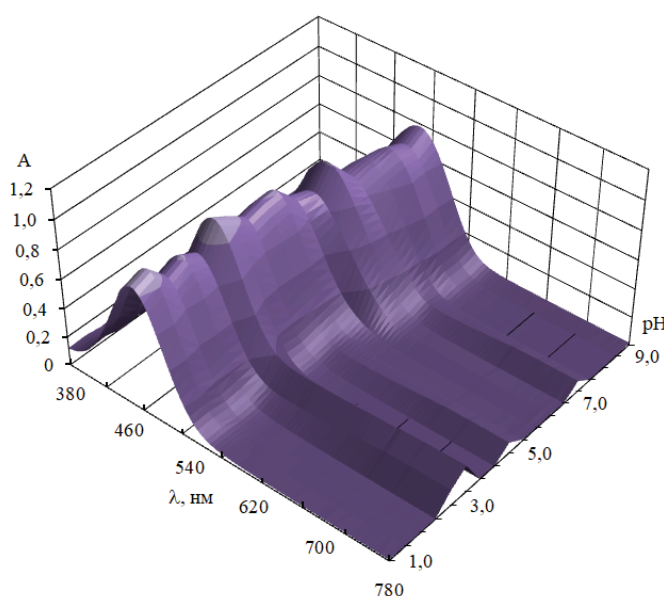
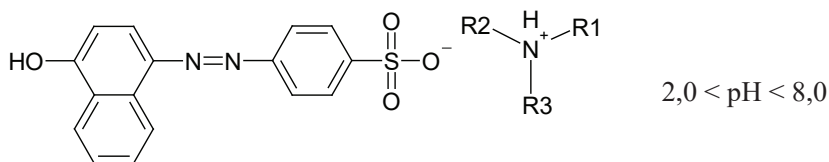
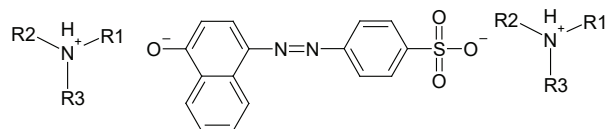


Рис. 4. Залежність спектрів поглинання системи HCl – MEA – TrOOO – H_2O від pH середовища.

Fig. 4. HCl – MEA – TrOOO – H_2O system absorption spectra dependency on the medium pH .

В електронних спектрах поглинання системи H_2SO_4 – MEA – TrOOO – H_2O (рис. 6) при підвищенні кислотності ($8,0 \leq \text{pH} \leq 9,5$) спостерігається батохромний зсув від 490 до 510 нм, що супроводжується гіперхромним ефектом. Подальше зменшення pH до 7,0 викликає гіпsoхромний зсув, що супроводжується гіперхромним ефектом. Наступне зменшення pH не спричинює зміни положення максимуму поглинання у вказаній системі. Зазначені ефекти, очевидно, спричинені утворенням іонних пар між моноетаноламонієвими катіонами і сульфогрупами аніонного барвника:





$8,0 \leq \text{pH}$

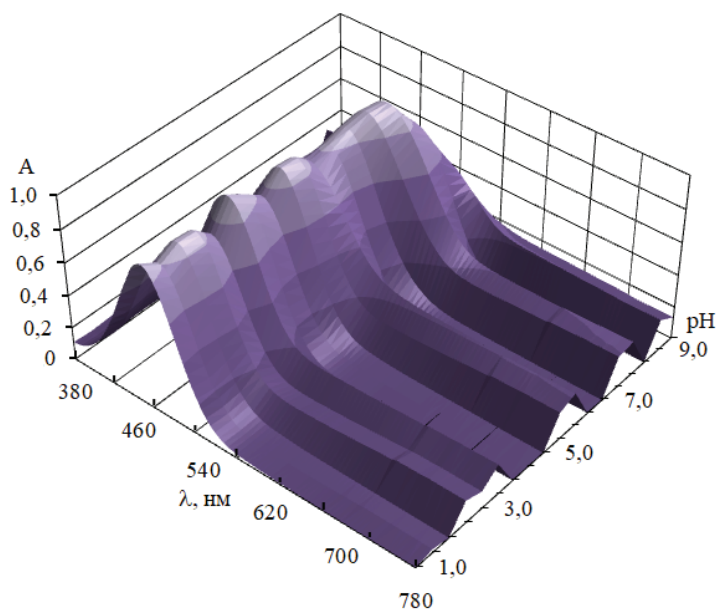


Рис. 5. Залежність спектрів поглинання системи $\text{HClO}_4 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ від pH середовища.

Fig. 5. $\text{HClO}_4 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system absorption spectra dependency on the medium pH.

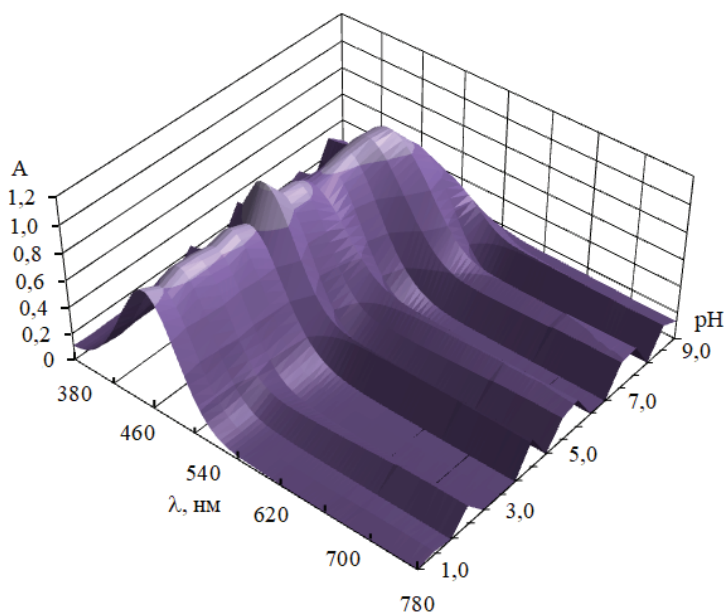


Рис. 6. Залежність спектрів поглинання системи $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ від pH середовища.

Fig. 6. $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system absorption spectra dependency on the medium pH.

Відмінність поведінки системи із сірчаною кислотою від систем із хлороводневою та хлорною кислотами, очевидно, пов'язано з таким. В області $8,0 \leq \text{pH}$ при взаємодії першої кислоти із MEA утворюється сульфат моноетаноламонію:



який відрізняється більшою стійкістю, ніж іонні пари $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{HSO}_4)$, $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{ClO}_4)$ та $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{Cl}$, а також іонний асоціат $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{O}_3\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3)[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$. У цілому, у спектрах поглинання систем Acid – MEA – TrOOO – H_2O (Acid: HCl, HClO_4 та H_2SO_4) виражені ізобестичні точки відсутні (рис. 4–6). Також великий внесок у міжмолекулярну взаємодію у вказаних системах вносять водневі зв'язки.

З використанням даних спектрофотометрії (рис. 4–6) кольориметричним методом розраховані значення ΔE_{76} і SCD залежно від pH (рис. 7). Згідно з отриманими даними, константи кислотно-основної дисоціації іонних пар у системах Acid – MEA – TrOOO – H_2O істотно залежать від будови і фізико-хімічних властивостей мінеральної кислоти.

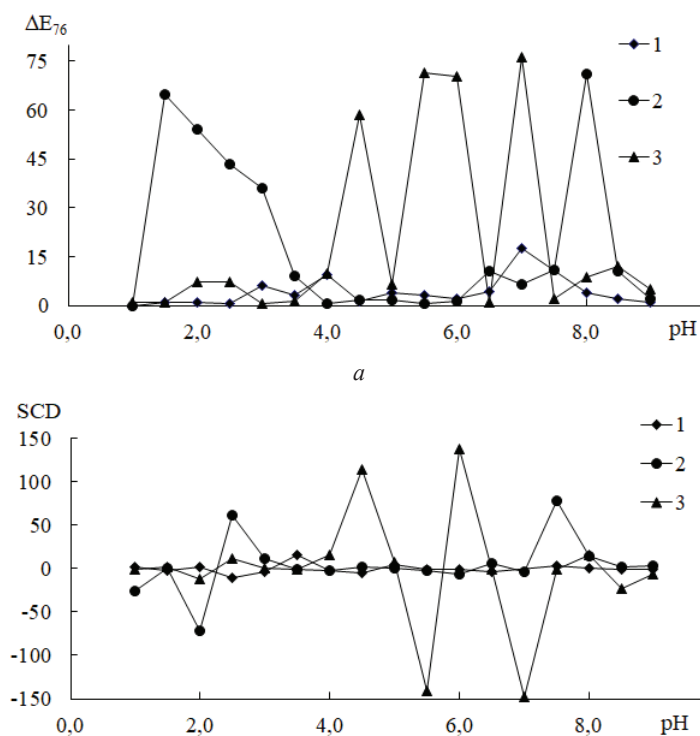


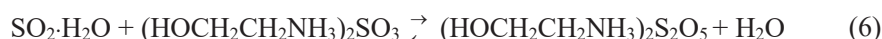
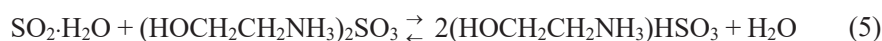
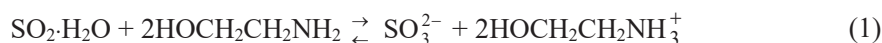
Рис. 7. Залежності величин кольориметричних функцій ΔE_{76} (а) та SCD (б) систем Acid – MEA – TrOOO – H_2O від pH середовища.

Fig. 7. Acid – MEA – TrOOO – H_2O systems colorimetric functions ΔE_{76} (a) and SCD (b) dependencies on the medium pH. Acid: HCl (1), HClO_4 (2), H_2SO_4 (3)

Слід зазначити часткову відповідність екстремумів залежностей $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$, на відміну від описаної в [12]. Відсутність повного взаємозв'язку зазначених кольориметричних функцій можна пояснити тим, що зміна кольоровості систем Acid – MEA – TrOOO – H_2O зумовлена не лише протолітичною рівновагою.

Система SO₂ – HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O

Згідно з даними, наведеними в [1, 2, 4, 5], при хемосорбції оксиду сірки(IV) водними розчинами MEA відбувається утворення сульфит-аніонів (рівняння 1) та відповідних асоціатів між вказаними аніонами та моноетаноламонійними катіонами (рівняння 2) аж до співвідношення SO₂: MEA = 1,0: 2,0 (при 8,5 < pH для C_{MEA} = 0,1 М), які при в подальшому перетворюються у гідросульфіти та піросульфіти (рівняння 3, 4), а також відповідні асоціати (рівняння 5, 6) до співвідношення SO₂: MEA = 1,0: 1,0 (2,5 < pH < 8,5).



Причому при SO₂: MEA > 0,8 (pH < 6,0) мольна частка вільних сульфит-аніонів менше 2,0%; у концентраційному інтервалі 0,5 < SO₂: MEA ≤ 1,0 сумарний вміст HSO₃⁻ та S₂O₅²⁻ у системі SO₂ – MEA – H₂O не перевищує 5,0 мольн. %.

У системі Acid – MEA – TrOOO – H₂O заміна HCl (рис. 4) на SO₂ (рис. 8) спричинює зміщення смуги поглинання при 515 нм (pH = 8,5 ÷ 9,5) у короткохвильову область на 25 нм; в області pH від 2,5 ÷ 6,0 спостерігається батохромний зсув смуги поглинання при 475 нм на 15 нм. Крім того з'являється нова смуга з максимумом при 345 ÷ 375 нм.

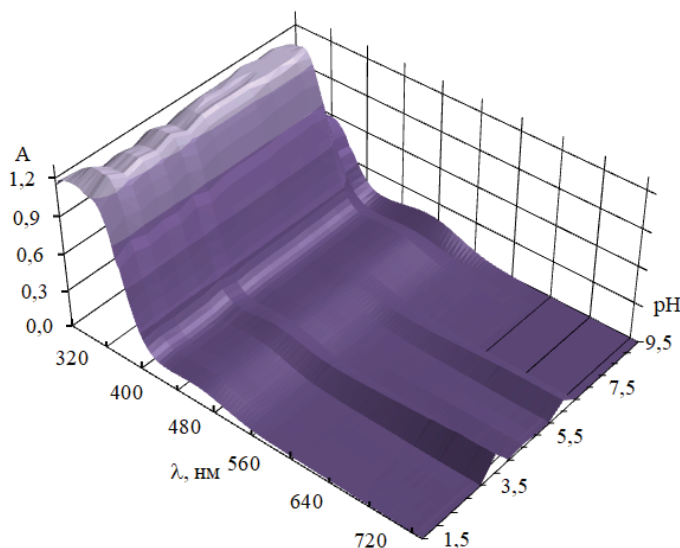


Рис. 8. Залежність спектрів поглинання системи SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O від pH середовища.

Fig. 8. SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O system absorption spectra dependency on the medium pH.

В електронних спектрах поглинання системи $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \leq 7,5$; $T = 293 \text{ K}$) присутня виражена ізобестична точка при 415 нм, що вказує на наявність динамічної рівноваги між іон-молекулярними формами.

Слід відзначити збіг максимумів на кривих $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ та $\text{SCD} = f(\text{pH})$ (рис. 9), на відміну від інших систем, досліджених у цій роботі. Суттєва відмінність спектрофотометричної та кольориметричної поведінки системи $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ від поведінки систем із HCl , HClO_4 та H_2SO_4 , очевидно, зумовлена окисно-відновною взаємодією сірко(IV)оксианіонів із азоіндикатором, подібно описаній в [16, 17].

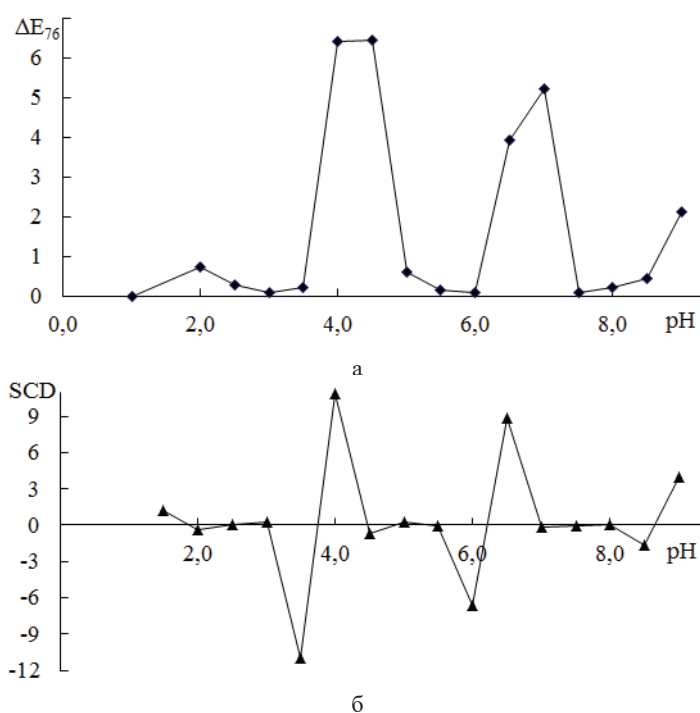


Рис. 9. Залежності величин кольориметричних функцій ΔE_{76} (а) та SCD (б) систем $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ від pH середовища.

Fig. 9. $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system colorimetric functions ΔE_{76} (a) and SCD (b) dependencies on the medium pH .

Таким чином, отримані спектрофотометричні та кольориметричні дані щодо хімізму взаємодії в системах $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{H}_2\text{O}$ підтверджують і доповнюють наявну інформацію (отриману і узагальнену раніше). Відзначені відмінності кольориметричної поведінки досліджених систем можуть бути використані при розробці хемосорбентів кислих газів з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Состав и относительная устойчивость продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2009. – № 5. – С. 86–89.
2. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. Взаимодействие оксида серы (VI) с водными растворами моноэтаноламина. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2010. – Т. 15, № 12. – С. 34–44.
3. Хома Р.Е., Гельмбольдт В.О., Короева Л.В., Эннан А.А., Мазепа А.В., Брусиловский Ю.Э. Спектральные характеристики продуктов взаимодействия оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов // Питання хімії та хімічн. технолог. – 2012. – № 1. – С. 133–136.
4. Хома Р.Е., Шестака А.А., Гельмбольдт В.О. О взаимодействии оксида серы (IV) с водными растворами этаноламинов. // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1656–1665. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Хома Р.Е., Длубовский Р.М., Гельмбольдт В.О. Хемосорбция диоксида серы водными растворами этаноламинов в статических условиях. // Журн. общей химии. – 2016. – Т. 86, № 8. – С. 1271–1279. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
6. Патент України на корисну модель UA94660, МПК B01D39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н., Наумчак В.А. – № u201405985; заявл. 02.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
7. Патент України на корисну модель UA 100331, МПК B01D39/00 Склад для просочування фільтруючого матеріалу. / Эннан А.А.-А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.Н. – № u201414213; заявл. 31.12.2014; опубл. 27.07.2015, Бюл. № 14.
8. Патент України на корисну модель UA143599 B01D39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту / Эннан А.А., Хома Р.Е., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. – № u201912042; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
9. Córdoba P. Emissions of Inorganic Trace Pollutants from Coal Power Generation. Air Pollution – Monitoring, Quantification and Removal of Gases and Particles. – 2019. – Chapter 8. – P. 127–144. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79918>
10. Sorrels J. Wet and Dry Scrubbers for Acid Gas Control. U.S. Environmental Protection Agency (Section 5 – Chapter 1). – 2021. – 122 p.
11. Ivanov V.M., Kuznetsova O. V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. // Russ. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 70, N5. – P. 357–372. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>
12. Снігур Д.В. Застосування кольориметричних функцій в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних сполук. Дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 2017. – 140 с.
13. Snigur D. V., Chebotarev A. N., Bevziuk K. V. Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry // J. Appl. Spectrosc. – 2018. – Vol. 85, N1. – P. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
14. Никитин В.И., Хома Р.Е., Гавриленко М.И. Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 14–16.
15. Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О. Комплексообразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде. // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18–24. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010034>
16. Liu W., Hu W., Liu J. Study on the photoreductive decolorization of azo dyes by sulfite aqua. // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1794, N1. – P. 050006–1 – 050006–8. <https://doi.org/10.1063/1.4971952>
17. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V. Colorimetry at the indicator impregnated fibrous chemosorbents of sulfur dioxide development. // Укр. хім. журн. (у друці)

Стаття надійшла до редакції 25.10.2021

**Р. Е. Хома^{1,2*}, А. А.-А. Эннан¹, Т. С. Беньковская¹, Е. Ю. Бугова²,
Л. Т. Осадчий¹, Е. М. Менчук³**

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
МОН Украины и НАН Украины, ул. Преображенская 3, Одесса, 65082, Украина

²Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082

³Одесский национальный медицинский университет,
пер. Валиховский, 2, Одесса, Украина, 65082

*email: rek@onu.edu.ua

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ HOCH₂CH₂NH₂ – ТРОПЕОЛИН ООО – H₂O В ПРИСУТСТВИИ HCl, HClO₄, H₂SO₄ И SO₂·H₂O

Осуществлено pH-, спектрофото- и цветометрическое исследование влияния хлороводородной, хлорной, серной и сернистой кислот на протолитические равновесия в системе моноэтаноламин (MEA) – тропеолин ООО (TrOOO). Исследовано кислотно-основное поведение системы HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O при C_{TrOOO} = 1,12 · 10⁻⁴ М, C_{MEA} = 1,0 · 10⁻⁴ ÷ 1,0 М (рН = 8,25 ÷ 12,05), Т = 293 К. Отмечена прямолинейная зависимость между значениями рН растворов и полным цветовым отличием.

Отличие поведения системы H₂SO₄ – HOCH₂CH₂NH₂ – TrOOO – H₂O от поведения систем с HCl и HClO₄ обусловлено тем, что при взаимодействии первой кислоты с MEA (8,0 ≤ рН) образуется ионный ассоциат [HOCH₂CH₂NH₃]₂(SO₄), отличающийся большей устойчивостью, чем ионные ассоциаты [HOCH₂CH₂NH₃](HSO₄), [HOCH₂CH₂NH₃](ClO₄), [HOCH₂CH₂NH₃]Cl и [HOCH₂CH₂NH₃](O₃S-C₁₀H₆-N=N-C₆H₄-SO₃)[H₃NCH₂CH₂OH].

Существенное отличие спектрофотометрического и цветометрического поведения системы SO₂ – MEA – TrOOO – H₂O от систем с HCl, HClO₄ и H₂SO₄ обусловлено окислительно-восстановительным взаимодействием серо(IV)окисианионов с азоиндикатором.

Ключевые слова: цветометрия, моноэтаноламин, водные растворы, минеральные кислоты.

**R. E. Khoma^{1,2*}, A. A.-A. Ennan¹, T. S. Ben'kovs'ka¹, E. Yu Bugova²,
L. T. Osadchiy¹, E. M. Menchuk³**

¹Physical-Chemical Institute for Environment and Human Protection of
MES of Ukraine and NAS of Ukraine, Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine;

²Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine

³Odessa National Medical University,
Valikhovsky Lane 2, Odessa, 65082, Ukraine

*email: rek@onu.edu.ua

HOCH₂CH₂NH₂ – TROPEOLIN ООО – H₂O SYSTEM ACID-BASIC PROPERTIES IN THE PRESENCE OF HCl, HClO₄, H₂SO₄ AND SO₂·H₂O

The influence of hydrochloric, chloric, sulfuric and sulfurous acids (HCl, HClO₄, H₂SO₄ and SO₂·H₂O, respectively) on protolytic equilibria in the system monoethanolamine (MEA) – tropeolin ООО (TrOOO) – water (C_{MEA} = 0.1 M; pH = 1.0 ÷ 9.5) was studied by pH-metric, spectrophotometric and colorimetric methods.

The acid-base behavior of the $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system was investigated at $C_{\text{TrOOO}} = 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MEA}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \div 1,0 \text{ M}$ ($\text{pH} = 8,25 \div 12,05$), $T = 293 \text{ K}$. TrOOO in this system exists in two tautomeric forms due to acid-base dissociation of the 4-OH group and associates formed by H-bonding with MEA molecules. There is a direct ratio between the pH values of solutions and the total color difference (ΔE_{76}), in contrast to the specific color difference (SCD).

The difference in the behavior of the $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system from the systems with HCl and HClO_4 is due to the fact that the interaction of the first acid with MEA ($8,0 \leq \text{pH}$) forms an ionic associate $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2(\text{SO}_4)$, which is more stable than ionic pairs $[[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{HSO}_4)]$, $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{ClO}_4)$, $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{Cl}$ и $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3](\text{O}_3\text{S}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3)[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$. Acid-base dissociation constants in systems significantly depend on the structure and physicochemical parameters of the mineral acid.

In the electronic absorption spectra of the $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system ($\text{pH} \leq 7,5$), there is a pronounced isobestic point at 415 nm, due to the dynamic equilibrium between ion-molecular forms. The coincidence of the maxima on the curves $\Delta E_{76} = f(\text{pH})$ and $\text{SCD} = f(\text{pH})$ for the indicated system, in contrast to others studied in this work, was stated. The difference between the spectrophotometric and colorimetric behavior of the $\text{SO}_2 - \text{MEA} - \text{TrOOO} - \text{H}_2\text{O}$ system from behavior of the systems with HCl, HClO_4 , and H_2SO_4 systems is due to the sulfur(IV)oxyanions with an azo indicator redox interaction.

Key words: colorimetry, monoethanolamine, aqueous solutions, mineral acids.

REFERENCES

1. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *The composition and the relative stability of products of sulfur(IV) oxide interaction with ethanolamines aqueous solutions*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2009, no 5, pp. 86–89. (in Russian)
2. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. Sulphur dioxide interaction with monoethanolamine aqueous solutions. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 12, pp. 34–44. (in Russian)
3. Khoma R.E., Gelmboldt V.O., Koroeva L.V., Ennan A.A., Mazepa A.V., Brusilovskiy Yu.E. *Spectral characterization of products descriptions of sulphur (IV) oxide interaction with ethanolamines aqueous solutions*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2012, no 1, pp. 133–136. (in Russian)
4. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gelmboldt V.O. *On interaction of sulfur(IV) oxide with aqueous solutions of ethanolamines*. Russ. J Gen. Chem, 2012, vol. 85, no 11. pp. 1667–1675. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110067>
5. Khoma R.E., Dlubovskii R.M., Gelmboldt V.O. *Chemisorption of sulfur dioxide by aqueous solutions of ethanolamines under static conditions*. Russ. J Gen. Chem, 2016, vol. 86, no 8, pp. 1811–1818. <https://doi.org/10.1134/S1070363216080065>
6. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnating Filter Materials*. Patent UA, no 94660, publ. 25.11.2014 (in Ukrainian)
7. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N., Naumchak V.A. *Composition for Impregnation of Filtering Material*. Patent UA, no 100331, publ. 27.07.2015. (in Ukrainian)
8. Ennan A.A.-A., Dlubovskiy R.M., Khoma R.E., Abramova N.N. *Impregnated Composition for Obtaining Chemosorbent*. Patent UA, no 143599, publ. 19.12.2019. (in Ukrainian)
9. Córdoba P. *Emissions of Inorganic Trace Pollutants from Coal Power Generation. Air Pollution – Monitoring, Quantification and Removal of Gases and Particles*, 2019, Chapter 8, pp. 127–144. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79918>
10. Sorrels J. *Wet and Dry Scrubbers for Acid Gas Control*. U.S. Environmental Protection Agency (Section 5 – Chapter 1), 2021, 122 p.
11. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev., 2001, vol. 70, no 5, pp. 357–372. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n05A-BEH000636>
12. Snigur D.V. *The use of tristimulus colorimetry functions in the study of the acid-base equilibria in solutions of organic compounds*. Thesis of Ph.D dissertation, 25.00.02. Uzhgorod, 2017, 140 p. (in Ukrainian)

13. Snigur D.V., Chebotarev A.N., Bevziuk K.V. *Acid–Base Properties of Azo Dyes in Solution Studied Using Spectrophotometry and Colorimetry*. J. Appl. Spectrosc., 2018, v. 85, no 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9>
14. Nikitin V.I., Khoma R.E., Gavrilenko M.I. *Potentiometric studies on sulfur dioxide sorption by aqueous carbamide solution*. Izv. VUZov. Khimija i khim. tehnol., 2000, vol. 43, no 2, pp. 14–16. (in Russian)
15. Khoma R.E., Shestaka A.A., Gavrilenko M.I., Sokhranenko G.P., Gelmboldt V.O. Complexing of sulfur(IV) oxide with hexamethylenetetramine and hexamethylenediamine in aqueous solutions. Russ. J. Appl. Chem. 2011, vol. 84, no 1, pp 18–24. <https://doi.org/10.1134/S1070427211010034>
16. Liu W., Hu W., Liu J. *Study on the photoreductive decolorization of azo dyes by sulfite aqua*. AIP Conf. Proc., 2017, vol. 1794, no 1, pp. 050006–1 – 050006–8. <https://doi.org/10.1063/1.4971952>
17. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V. *Colorometry at the indicator impregnated fibrous chemosorbents of sulfur dioxide development*. Ukr. Chem. J. in press