ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти Магістр

«Індикаторні імпрегновані волокнисті хемосорбенти діоксиду сірки»

«Indicator impregnated fibrous chemosorbents of sulfur dioxide»

Виконала: здобувачка вищої освіти
заочної форми навчання
спеціальності 102 «Хімія»
ОНП «Фармацевтична хімія»
Ватраль Олена Сергіївна
Керівник: д.х.н., проф. Хома Р. Є._____
(підпис)
Рецензент: д.х.н., проф. Кокшарова Т. В._____
(підпис)

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 14 від 17 червня 2024 р.

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Щербакова Т. М.
(підпис)

Захищено на засіданні ЕК № __
протокол № __ від 25 червня 2024 р.
Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS,бал)

Голова ЕК
_____ д. х. н., проф. Шевченко О. В.
(підпис)

Одеса – 2024

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню колориметричної поведінки індикаторних імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (ІВХС-І) при уловлюванні діоксиду сірки. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за тематикою кафедри «Розробка та удосконалення комбінованих методів контролю якості фармацевтичних препаратів, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища» та є частиною проведених у Фізико-хімічному інституті захисту навколишнього середовища і людини (ФХІЗНСІЛ) МОН України та НАН України систематичних досліджень з розробки хемосорбентів кислих газів з пасивною індикацією "спрацьовування" динамічної поглинальної ємності. Робота виконана в рамках договору про науково-технічне співробітництво між ОНУ імені І.І. Мечникова і ФХІЗНСІЛ у відділі № 3 "Теоретичних основ уловлювання кислих і основних газів" інституту.

Мета роботи: виявлення особливостей колориметричної поведінки індикаторних імпрегнованих волокнистих хемосорбентів при "спрацьовуванні" по SO_2.

Встановлені особливості колориметричної поведінки імпрегнованих волокнистих хемосорбентів (на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію та буферних систем "моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію" і "поліетиленполіамін – цитрат поліетиленполіамонію" із пасивною індикацією моменту "спрацьовування" по SO_2.

Можлива область застосування: засоби індивідуального та колективного захисту органів дихання.

Ключові слова: хімічна колориметрія, діоксид сірки, імпрегновані волокнисті хемосорбенти, кислотно-основні індикатори.

Дипломна робота складається із: 63 стор. машинописного тексту, 15 рис., 18 табл., 57 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

Скорочення	Назва
ΔE_{76}	повна кольорова відмінність
A_B	ефективне поглинання за синім
A_G	ефективне поглинання за зеленим
Am	N-вмісні органічні основи
A_R	ефективне поглинання за червоним
A_T	загальне поглинання
AZ	азолітмін
BCG	бромкрезоловий зелений
BPB	бромфеноловий синій
BXB	бромксиленоловий синій
CoR	конго червоний
CR	кольорове співвідношення
EDTA	етилендіамінтетраоцтова кислота динатрієва сіль
ESL	кінець терміну служби
ESLI	індикатори закінчення терміну служби
Gp	жовтизна
H_3Cit	лимонна кислота
HMTA	гексаметилентетрамін
Ind	індикатор
K_y	інтенсивність жовтого відтінку
LA	лакмоїд
MEA	моноетаноламін
$(MEAH)_3Cit$	цитрат моноетаноламонію
MR	метиловий червоний
Na_3Cit	цитрат натрію
PEPA	поліетиленполіамін

$(РЕРАН)_3Cit$	цитрат поліетиленполіамонію
PR	феноловий червоний
R^2	величина достовірності апроксимації
S	насиченість кольору
T	кольоровий тон
TrO	тропеолін О
TrOO	тропеолін ОО
TrOOO	тропеолін ООО
W	відносна білизна зразків
ХО	ксиленоловий оранжевий
АХНРІД	аварійно хімічно небезпечних речовин інгаляційної дії
ВН	волокнистий носій
ГПС	газоповітряна суміш
ЗІЗОД	засіб індивідуального захисту органів дихання
ІВХС	імпрегновані волокнисті хемосорбенти
$ІВХС\text{-}(МЕАН)_3Cit\text{-}I$	ІВХС-І на основі цитрату моноетаноламонію
$ІВХС\text{-}(РЕРАН)_3Cit\text{-}I$	ІВХС-І на основі цитрату поліетиленполіамонію
$ІВХС\text{-}Na_3Cit\text{-}I$	ІВХС-І на основі цитрату натрію
ІВХС-І	імпрегновані волокнисті хемосорбенти з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності
МОК	металоорганічні каркаси
ПГФ	протигазовий фільтр

ВСТУП

Актуальність теми. При використанні респіраторів момент їх “спрацьовування” встановлюється на основі даних щодо поглинальної ємності протигазових елементів (**ПГЕ**), важкості роботи, що виконує користувач, результатів інструментальних вимірювань рівня забруднення повітря під час експлуатації користувачем респіратору або органолептично. Для одержання необхідної інформації потрібні спеціальне обладнання та підготовлений персонал, а момент “проскоку” встановлюється суб’єктивно і може привести до отруєння користувача [1].

Співробітниками ФХІЗНСІЛ розроблені імпргеновані волокнисті хемосорбенти (**ІВХС**) кислих газів (зокрема, SO_2) респіраторного призначення з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності [2-8], одержані шляхом просочування волокнистих носіїв (**ВН**) водними розчинами N-вмісних органічних основ (Am: моноетаноламіном (**МЕА**), гексаметилентетраміном (**НМТА**), полетиленполіаміном (**РЕРА**) тощо). Для запобігання винесенню легколетючих Am (наприклад, МЕА) із поверхні ІВХС потоком газоповітряної суміші (**ГПС**) до складу просочуючих розчинів на основі Am автори [9, 10] додавали багатоосновні органічні кислоти, наприклад лимонну (**H_3Cit**), завдяки чому були покращені захисні характеристики ІВХС щодо SO_2. Співробітниками кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова вивчена поведінка кислотно-основних індикаторів у водних розчинах [11-13] та на поверхні ІВХС при взаємодії із SO_2 або NH_3 [1, 14]. Тому встановлення особливостей колориметричної поведінки ІВХС з індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності (**ІВХС-І**) на основі цитратів натрію (**ІВХС-Na_3Cit-І**), моноетаноламонію (**ІВХС-$(MEAH)_3$Cit-І**) та поліетиленполіамонію (**ІВХС-$(PEPAH)_3$Cit-І**) при поглинанні SO_2 є, безумовно, актуальним завданням.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є виявлення особливостей колориметричної поведінки індикаторних імпрегнованих волокнистих

хемосорбентів при “спрацьовуванні” по SO_2. Для реалізації вказаної мети було необхідно вирішити наступні завдання:

- провести колориметричне дослідження взаємодії ІВХС-І на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполамонію із SO_2;
- провести колориметричне дослідження взаємодії ІВХС-І на основі буферних систем “моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію” та “поліетиленполіамін – цитрат поліетиленполіамонію” із SO_2;
- зробити порівняльну оцінку колориметричних характеристик початкових та “спрацьованих” по SO_2 зразків ІВХС-І на основі вказаних солей та буферних систем з літературними даними.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше виявлено вплив цитрат іонів на колориметричні характеристики ІВХС-І на основі моноетаноламіну та поліетиленполіаміну при хемосорбції діоксиду сірки.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1. Способи фіксації моменту “спрацьовування” протигазових фільтрів

Користувачам респіраторів часто важко визначити, коли протигазовий фільтр (**ПГФ**) “спрацьовує” захисну ефективність при уловлюванні аварійно хімічно небезпечних речовин інгаляційної дії (**АХНРІД)** і досягає свого кінця терміну служби (end-of-service-life, **ESL**). Для позначення цього моменту використовуються запах або подразнююча дія газу, але на той час, коли користувач відчуває запах, небезпечні концентрації газу вже можуть бути присутніми. Відповідно до OSHA 1910.134, властивості сенсорного попередження не можуть використовуватися для визначення необхідності заміни фільтра [15, 16]. Моделі програмного забезпечення, що надаються виробниками ЗІЗОД, зараз використовуються, щоб допомогти користувачам оцінити, коли відбудеться прорив [15, 16]. На жаль, непередбачувані вхідні дані, такі як типи та концентрації АХНРІД, відносна вологість та частота дихання можуть бути недоступні користувачу. Крім того, більшість теоретичних моделей, включених у програмне забезпечення, призначені лише для пари органічних сполук.

1.1 Активні індикатори “спрацьовування” протигазових фільтрів

У 1984 році NIOSH опублікував стандарти сертифікації датчиків, що вказують на прорив (так звані «індикатори закінчення терміну служби» або **ESLI**), щоб стимулювати їхню розробку [17]. Датчики призначені для оповіщення користувача в режимі реального часу про те, що поглинальна ємність ПГФ близька до максимальної здатності і прорив газів (пари) неминучий. Стандарти ESLI вимагають наявності надійного датчика, що вказує на виснаження захисних характеристик адсорбенту (хемосорбенту) на 90% [16].

Поточні проблеми при розробці цих датчиків для установки в респіратори включають вплив вологості, а також обмеження за розміром, вагою та потужністю. Крім того, виробники вимагають обмежувати витрати до рівня не більше 1 долара за ПГФ для датчика та 20–50 доларів за обладнання, пов'язане з датчиком, та електроніку на респіратор [16]. Доступні лише кілька колориметричних та якісних показників ESLI (наприклад, для HCN, SO_2, NH_3 та парів ртуті), вони засновані на суб'єктивному візуальному виявленні для фіксації зміни забарвлення [2-8, 16]. Ці показники недоречні в погано освітлених приміщеннях або для користувачів з дальтонізмом.

Як і у випадку з багатьма іншими забруднювачами, їх вплив безпосередньо корелює зі ступенем та інтенсивністю індивідуальної шкідливої дії, тому ключовим моментом для запобігання будь-яким шкідливим наслідкам є можливість обмежити вплив та захистити користувачів [18]. Завдання такого роду нетривіальне, і в будь-якому випадку і для будь-якого прийнятого рішення необхідно забезпечити, щоб робітники піддавалися впливу концентрацій хімічних сполук нижче за ГДК, рівня, при якому оператор може щодня піддаватися впливу АХНРІД без шкідливих наслідків для здоров’я [19]. У цьому контексті можна виділити дві основні стратегії: з одного боку, у конкретних ситуаціях можна скоротити викиди АХНРІД та досягти безпечних умов довкілля. З іншого боку, коли цю дію неможливо реалізувати, необхідно зменшити вплив шкідливої сполуки на одну людину. Це завдання зазвичай вирішується з використанням ЗІЗОД, які при правильній експлуатації користувачами гарантують відповідний та повний захист [20]. Ця друга робоча стратегія, очевидно, потребує більшої уваги: технології ЗІЗОД широко поширені, знаходять застосування у багатьох галузях промисловості для захисту від найнебезпечніших хімічних сполук. Зрозуміло, що здатність гарантувати повний та постійний захист операторів є ключовим моментом для будь-якого постачальника ЗІЗОД. Завдяки цьому за останні десятиліття в цій галузі було досягнуто багато успіхів у використанні нових матеріалів, конфігурацій та комбінацій технологій [21].

У цьому контексті, коли використовуються ЗІЗОД, споряджені ПГФ, ключовим моментом, який досі залишається невирішеним, є можливість знати, коли настав час їх замінити [22]. Досі кожен день у більшості робочих ситуацій рішення операторів про заміну ґрунтується на деяких основних факторах, таких як загальні рекомендації постачальників ПГФ щодо довговічності ЗІЗОД, досвід оператора, який працює з цими конкретними ЗІЗОД, або нюх користувача ЗІЗОД [23]. Ці фактори, на жаль, є слабким керівництвом: вони суворо залежать від випадку та оператора, не враховують можливі зміни у робочому середовищі і, наприклад, у разі, якщо рішення засноване на нюху оператора, вони безпосередньо піддають негативному впливу шкідливих сполук користувачів ЗІЗОД. Тому зрозуміло, що таким чином неможливо гарантувати користувачам відповідний захист. Всі ці міркування, а також необхідність постійного підвищення безпеки працівників на робочому місці, стимулювали ідеї та думки про те, як робітники та оператори зможуть контролювати термін служби своїх ЗІЗОД та мати можливість змінювати їх у той час, щоб бути завжди під надійним захистом. Пристрій із таким функціоналом зазвичай називають «індикатор закінчення терміну служби» (ESLI) [24], і його можна визначити наступним чином: ESLI – сенсорний пристрій, що попереджає користувача про наближення кінця терміну служби ЗІЗОД, щоб можна було зробити своєчасну заміну ПГФ.

Зазвичай пристрої ESLI проектуються так, щоб їх можна було інтегрувати у відповідні ЗІЗОД таким чином, щоб вони могли відстежувати профілі адсорбції (хемосорбції) та рух газів на матеріалі, що фільтрує, і виявляти насичення системи. Це ключовий момент, оскільки це більш простий спосіб, за допомогою якого пристрій ESLI може відстежувати та контролювати термін служби ЗІЗОД, використовуючи його функцію [25]. На жаль, хоча деякі з цих пристроїв вже доступні на ринку, їх поширення дуже обмежене, і їх використовують небагато галузей і компаній. Причин може бути багато, наприклад, високі витрати, незручні технології, недостатня чутливість або

вибірковість. З усіх цих причин розробка належних технологій ESLI залишається відкритим завданням.

Основним елементом будь-якого пристрою ESLI є вбудований датчик. Фактично, здатність пристрою виявляти АХНРІД має вирішальне значення для визначення терміну служби обладнання, що залишився.

У цьому контексті інтелектуальні датчики, безсумнівно, є однією з найбільш важливих технологій завдяки своїй універсальності, настроюваності та легкої інтеграції в інше основне обладнання [26]. Вочевидь, що «розумний датчик» — це велика тема з безліччю змінних.

Розумні матеріали

Технології та матеріали, що використовуються в інженерних додатках, зазнали важливу еволюцію за останні 20 років [27]. Нові інтелектуальні матеріали були розроблені та ретельно вивчені з упором на конкретні функції, які можна використовувати у широкому спектрі додатків. У контексті інтересу до цієї роботи багато матеріалів, таких як металоорганічні каркаси, наноструктури або полімери з власною мікропористістю, можуть бути використані та інтегровані як сенсорні пристрої для виявлення АХНРІД [28-30].

Однією з найбільш важливих властивостей усіх цих систем, безсумнівно, є велика питома площа поверхні, яка гарантує високий рівень поглинання і поведінку, що настроюється. Більш того, присутність поверхневих хімічних функціональних груп може сприяти адсорбції АХНРІД та покращувати важливі сенсорні властивості [31].

Вочевидь, кожен датчик має різний принцип роботи, проте зазвичай демонструється зміна його структурних, електричних чи оптичних властивостей після взаємодії датчика з АХНРІД, що дозволяє визначити наявність газу (пари) [24]. Інтеграція цих датчиків у респіраторні ПГФ, їх калібрування та налаштування з урахуванням умов роботи всієї системи дозволяє отримати показник закінчення терміну служби ПГФ, що дозволяє підвищити безпеку користувачів.

Одним з найбільш визнаних та корисних матеріалів у галузі газового зондування є полімери з внутрішньою мікропористістю [32]. Цей унікальний клас структур зазвичай класифікується як органічний пористий полімер, що містить безперервну мережу взаємопов’язаних міжмолекулярних порожнин. Пористість структури досягається за рахунок внутрішньої макромолекулярної будови ланцюга, які неефективно упаковуються у твердому стані та мають жорстку нелінійну структуру. Щоб гарантувати постійну мікропористість, дуже важливо уникати обертання вздовж полімерного ланцюга [33]. Це реалізується за рахунок використання сплавленої кільцевої конструкції; більш того, стеричне пригнічення можна використовувати, щоб уникнути змін конформації.

Доступні різні методи синтезу, але в будь-якому випадку з попередніх міркувань необхідний конформаційно заблокований мономер і має бути проведена реакція полімеризації, яка визначає зв'язок із забороненим обертанням. Можуть бути реалізовані три основні реакції полімеризації. Коротко перша типологія полімеризації представлена механізмом подвійного ароматичного нуклеофільного заміщення, що дозволяє отримати дибензодіоксиновий зв'язок. Друга можливість використовує утворення основи Трогера, і, нарешті, можна отримати цей тип полімеру шляхом утворення амідних зв'язків, починаючи з мономірних ланок [34].

Ці структури мають важливі властивості. Насамперед можна відзначити високу розчинність у звичайних органічних розчинниках, що, ймовірно, обумовлено жорсткими макромолекулярними структурами, що сприяють зменшенню міжмолекулярних когезійних взаємодій, обмежують тісний контакт між полімерними ланцюгами. Більш того, ці системи продемонстрували термічну стабільність до 450 °C із важливою стійкістю до деформації [35]. Мікропористість, безумовно, є найбільш важливою особливістю цих полімерів, що визначає високий вільний об'єм, велику площу внутрішньої поверхні та високу спорідненість до газів (парів).

Всі ці властивості зробили цей матеріал ідеальним кандидатом виготовлення датчиків для відстеження АХНРІД. Яскравим прикладом цього є інтеграція цього мікропористого матеріалу в тонкоплівковий перетворювач, який викликає зміни кольору під впливом широкого спектра летких органічних сполук [36]. Цей датчик був виготовлений з використанням металізованої (Ni-метал) підкладки з поліетилентерефталату, а полімерна мікропориста сітка була отримана за допомогою біс-катехіну.5,5’,6,6’-тетрагідрокси-3,3,3’,3’-тетраметил-1,1’-спіробісіндану, отриманого з утворенням дибензодіоксану.

Принцип роботи датчика заснований на інтерференційному фільтрі, що відбиває, реалізованому шляхом розміщення мікропористого матеріалу (товщиною 500-600 нм) між двома металевими шарами, що відбивають світло [2016]. Часткове відбиття світла забезпечувалося металевим дзеркалом (товщиною 10 нм), тоді як інша частина падаючого світла пропускалася через мікропористий шар. Світло відображається через стопку проникним металевим дзеркалом (товщиною 200-300 нм) і оптично інтерферує зі світлом, відбитим від часткового дзеркала. Адсорбція газів у мікропористій сітці, якщо їх концентрація перевищує мінімальний рівень індикації (МІП), впливає на світловідбивні властивості системи, визначаючи зсув довжини хвилі відбитого світла.

Цей механізм визначає оптичний вихідний сигнал, який може повідомляти про наявність газу та, при правильній інтеграції, контролювати прогресуючу адсорбцію газу в ПГФ респіратора.

Система дуже чуйна та реагує при концентраціях до 50 частин на мільярд. Ця технологія є першою, реалізованою у промисловості. Як повідомляється у літературі [2016], цей оптичний датчик можна прикріпити до внутрішньої стінки ПГФ з опором випаровування АХНРІД поряд з активованим адсорбентом (хемосорбентом) фільтра і використовувати як ELSI цього конкретного пристрою. Коли АХНРІД проходить крізь ПГФ, вона також проходять через проникний шар, що відбиває, і полімер внутрішньої пористості

поглинає їх. Це є причиною зміни кольору, і проходження АХНРІД через картридж можна спостерігати за зростанням індикаторної смуги ESLI.

У цій системі зміна забарвлення індикатора не є еталонним кольором «кінцевого стану», але воно відстежує прогрес поглинання газів на ПГФ, і коли якась частина індикаторної смуги стосується зазначеної кінцевої лінії, настає ESL. Зрозуміло, що розташування датчика нетривіально: чутливий елемент повинен стикатися з адсорбентом (хемосорбентом), щоб стежити за прогресуючим насиченням останнього і контактувати з газами, що змінюють його відбивну здатність.

Система такого типу була протестована з різними органічними парами та в різних умовах вологості, температури та витрати ГПС. Її характеристики в кожному проведеному тесті відповідали вимогам NIOSH (Національний інститут безпеки та здоров'я США), тому закінчення терміну служби ПГФ вказується при досягненні 90% фактичного терміну служби або раніше.

Цей пристрій є однією з небагатьох систем такого типу вже доступних на ринку, його ефективність широко продемонстрована. Можуть бути розроблені і інші технології для отримання кінцевої системи, легко інтегрованої в картриджі респіраторів.

Металоорганічні каркаси

Одним з найбільш важливих сімейств перспективних матеріалів у галузі поглинання та зондування газів є металоорганічні каркаси (**МОК**). Це клас пористих систем, що складаються з іонів металів, пов'язаних між собою органічними лінкерами, з великою площею внутрішньої поверхні до 6000 мкм^2/г [37]. Їх зазвичай називають координаційними мережами, що містять потенційні порожнечі. Під час свого формування система починає розширюватися за допомогою повторюваних структур в одному вимірі, але завдяки поперечним зв'язкам між ланцюжками вся мережа може зростати у двох або трьох вимірах [38]. У літературі описані різні стратегії їх синтезу, які можуть відрізнятися залежно від типології реалізованих МОК [39]. Насамперед, оскільки вивчення МОК розвинулося з вивчення цеоліту, спочатку їх

отримували аналогічним способом, використовуючи гідротермальні або сольвотермальні методи з повільним вирощуванням кристалів з гарячого розчину [40]. За минулі роки були розроблені нові методи, що використовують мікрохвильовий синтез, ультразвук чи електрохімію. Крім того, в даний час великий інтерес викликає отримання плівок і композитів МОК без розчинників, наприклад, за допомогою хімічного осадження з газової фази [41].

МОК є дуже універсальними матеріалами, і їх можна інтегрувати в різні інженерні системи, щоб використовувати їх властивості, такі як висока поглинаюча здатність, та застовувати їх у додатках для вимірювання газу (Лі та ін., 2020a). Яскравим прикладом цього є використання металоорганічних сполук.

Оптичні волокна

Оптичні волокна є гнучкими прозорими волокнами, діаметр яких перевищує діаметр людського волосся, вони мають відмінну здатність передавати світло. Ці пристрої зазвичай виготовляються з кремнезему або пластику та знаходять застосування в різних областях, таких як зв'язок, електроніка та датчики [42]. Працюючи з такими пристроями можна отримати безліч переваг завдяки різним властивостям, таким як малий розмір, відсутність запиту на електроживлення або несприйнятливість до зовнішніх перешкод електричного поля. Більш того, їх можна правильно налаштувати для передбачуваного застосування. З цієї причини датчики на основі оптичного волокна стали використовуватися для виявлення летких органічних сполук, а їх застосування як індикатор закінчення терміну служби обговорювалося в літературі [42].

Одна з можливих конструкцій датчика ESLI заснована на оптичному вимірі забарвленої сполуки диспергованої на білому носії. Наявність невеликих фотодетекторів, недорогих оптичних волокон та малопотужних світлодіодних джерел світла дозволяє припустити, що проста конфігурація з дифузним відображенням може задовольнити вимоги щодо розміру, вартості та потужності. Крім того, папір відносно дешевий і його легко придбати. Звичайні

зразки середовища для дифузного відображення включають ґрунт, фарбу, тканини, кристали і папір [16]. Для отримання лінійної залежності спектральної інтенсивності від ступеня спрацьовування хемосорбенту автори [16] застосовують функцію Кубелки-Мунка.

1.2 Пасивні індикатори “спрацьовування” протигазових фільтрів

Згідно даним авторів [1], забарвлення вихідних зразків IBXC-MEA-EDTA-I, IBXC-PEPA-I та IBXC-HMTA-I суттєво залежить не лише від будови індикатору (**Ind**), а і природи Am, що входять до їх складу. Присутність Am у складі вихідних зразків IBXC-I спричинює лужне середовище їхньої поверхні:

$$Am + H_2O \rightleftarrows AmH^+ + OH^-, \quad (1.1)$$

що зумовлює відповідне забарвлення. Однак, забарвлення зразків на основі лише PEPA (Ind = TrOO, TrOOO, BCG, BCP, BXB, BPB, BPR та CrR) та деяких MEA (Ind = BXB) і HMTA (AL, BXB) подібне забарвленню індикаторів у водних розчинах лугів [1]. Відмінність забарвлення решти зразків від забарвлення водних розчинів лугів з одними й тими ж Ind, очевидно, спричинена специфічними взаємодіями між амонійними катіонами та аніонними формами барвників.

Хемосорбція діоксиду сірки зразками IBXC-MEA-EDTA-I відбувається лише при наявності “вільної” води. При цьому в результаті кислотно-основної взаємодії утворюються “амонієві” сульфіти, гідросульфіти і піросульфіти [43, 44]:

$$SO_2 + nH_2O \rightleftarrows SO_2\cdot H_2O + (n\text{-}1)H_2O, \quad (1.2)$$

$$SO_2\cdot H_2O + 2MEA \rightarrow (MEAH)_2SO_3, \quad (1.3)$$

$$(MEAH)_2SO_3 + SO_2\cdot H_2O \rightleftarrows 2(MEAH)HSO_3, \quad (1.4)$$

$$2(MEAH)HSO_3 + (n\text{-}2)H_2O \rightleftarrows (MEAH)_2S_2O_5 + (n\text{-}1)H_2O. \quad (1.5)$$

Порівняння даних [45] вказує, що наявність EDTA у складі зразків IBXC-I зумовлює ступінь “спрацьовування” MEA по SO_2 за рахунок більш глибокого

перетворення останнього, зі збільшенням частки гідросульфітів та піросульфітів, подібно [44]. Забарвлення “спрацьованих” зразків ІВХС-МЕА-EDTA-I, як і ІВХС-РЕРА-I та ІВХС-НМТА-I, відмінні від таких же властивостей водних розчинів бренстедовських кислот [1]. Для зразків ІВХС-МЕА-EDTA-I із трифенілметановими барвниками колориметричні характеристики $X_г$, $Z_г$, ΔS та A_R симбатно змінюються зі значеннями pH нижньої границі (pH_1) переходу забарвлення Ind [1]:

$$X_г = -55,7 + 13,1 \cdot pH_1;\ R^2 = 0,9304;\ n = 6 \text{ (крім ВХВ)}, \quad (1.6)$$

$$\Delta S = -18270 + 2952 \cdot pH_1;\ R^2 = 0,9640;\ n = 6 \text{ (крім BCG)}, \quad (1.7)$$

$$A_R = -1,66 + 0,217 \cdot pH_1;\ R^2 = 0,8957;\ n = 6 \text{ (крім ВХВ)}, \quad (1.8)$$

а $G_г$, ΔS та A_R – зі значеннями $pK_{4\text{-}OH}$:

$$G_г = -487 + 77,1 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9468;\ n = 6 \text{ (крім BPR)}, \quad (1.9)$$

$$\Delta S = -21300 + 2970 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9696;\ n = 6 \text{ (крім BCG)}, \quad (1.10)$$

$$A_R = -1,75 + 0,197 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,8354;\ n = 6 \text{ (крім ВХВ)}. \quad (1.11)$$

Це свідчить про те, що при хемосорбції діоксиду сірки вказаними зразками ІВХС-І зміна забарвлення їхньої поверхні протікає за бренстедівським механізмом в слабокислому середовищі. При хемосорбції SO_2 зразками ІВХС-МЕА-EDTA-I на основі азоіндикаторів зміна забарвлення їх поверхні, очевидно, відбувається і за рахунок окисно-відновної взаємодії сірко(IV)оксианіонів із AzoD [1], подібно [46]. Описаний вище збіг забарвлення початкових зразків ІВХС-РЕРА-I із азо-барвниками супроводжується наступним [1]. Жовтизна змінюється антибатно, а відносна білизна – симбатно зі значеннями pH верхньої границі (pH_2) переходу забарвлення Ind:

$$G_0 = 267 - 12,8 \cdot pH_2;\ R^2 = 0,9286;\ n = 5, \quad (1.12)$$

$$W_0 = 34,2 + 2,44 \cdot pH_2;\ R^2 = 0,9584;\ n = 5. \quad (1.13)$$

З урахуванням даних [44], хемосорбція діоксиду сірки вказаними зразками в статичних та динамічних умовах (відбувається також при наявності “вільної” води) зупиняється на стадії утворення поліамонієвих сульфітів:

$$2NH_2(CH_2CH_2NH)_nH + (n+1)SO_2 + (n+1)H_2O \rightarrow [NH_3(CH_2CH_2\text{-} \quad (1.14)$$

$NH_2)_nH]_2(SO_3)_{n+1}$.

При цьому прослідкуються наступні залежності:

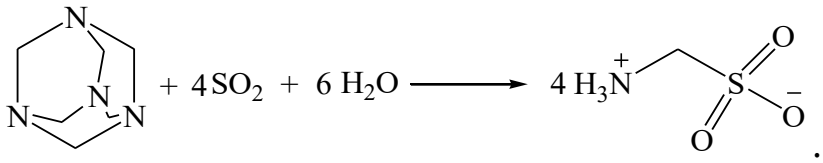
$$W_r = 82{,}1 + 0{,}572 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9381;\ n = 5, \quad (1.15)$$

$$\Delta E_{76} = 101 - 1{,}52 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}8574;\ n = 5, \quad (1.16)$$

$$\Delta W = 48{,}0 - 1{,}87 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9312;\ n = 5. \quad (1.17)$$

Вказане свідчить про стабілізацією азоіндикаторів молекулами РЕРА та їхніми амонієвими катіонами щодо протікання окислювально-відновних реакцій. Зміна забарвлення у цьому випадку відбувається за бренстедівським механізмом.

Хемосорбція діоксиду сірки зразками **ІВХС-НМТА-І** [1] зумовлена супроводженою окисненням S(IV)→S(VI) конденсацією, що включає кислотно-каталізований гідроліз НМТА, з утворенням амінометансульфокислоти [47]:



(1.18)

При цьому колориметричні характеристики G_r та Kg_r “спрацьованих” зразків ІВХС-НМТА-І (Ind = трифенілметанові барвники) антибатно змінюються із значенням pH_1.

$$G_r = 2901 - 40{,}7 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9236;\ n = 4 \text{ (крім ВРВ)} \quad (1.19)$$

$$Kg_r = 251 - 36{,}1 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9786;\ n = 4 \text{ (крім ВРВ)} \quad (1.20)$$

Це свідчить про утворення іонних асоціатів між цвіттеріонами AMSA та аніонними формами вказаних індикаторів.

З підвищенням значень pH границі переходу забарвлення азоіндикаторів для зразків ІВХС на основі НМТА величина ΔS зменшується (на відміну від зразків ІВХС-МЕА-EDTA-І із трифенілметановими барвниками):

$$\Delta S = -93{,}8 - 365 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9976;\ n = 4, \quad (1.21)$$

$$\Delta S = -813 - 348 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9792;\ n = 4. \quad (1.22)$$

Авторами [1] показано, що під час “спрацьовування” зразків ІВХС-І по SO_2 відбувається їх знебарвлення.

Таким чином, не дивлячись на сучасні досягнення з розробки ELSI, для створення теоретичних основ розробки хемосорбентів кислих газів, зокрема діоксиду сірки, з активною індикацією “спрацьовування” динамічної поглинальної ємності експериментальних даних на сьогоднішній день не існує, окрім роботи [1]. Тому в даній роботі встановлено особливості колориметричної поведінки IBXC-I при хемосорбції SO_2, що стане теоретичним підґрунтям для розробки активних ESLI.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об’єкти дослідження

Для проведення досліджень використовували МЕА, Na_3Cit і класифікації “хч” та РЕРА (CAS 29320-38-5) без попереднього очищення, характеристики яких наведено в табл. 2.1, а також наступні Ind (табл. 2.2). В якості ВН використовували неткане голкопробивне полотно для фільтрації на основі лавсанового волокна товщиною 4,0 мм та поверхневою густиною 400 г/м^2.

ІВХС-Na_3Cit-I, ІВХС-$(МЕАН)_3$Cit-I та **ІВХС-$(РЕРАН)_3$Cit-I.** У мірну колбу (100 мл) поміщали 30 мл водного розчину, що містить 1,0 моль/л цитратів (у вигляді лимонної кислоти або цитрату натрію) та 3,0 моль/л іонів натрію (pH = 8,82), МЕА (pH = 8,82) або РЕРА (pH = 5,45) розчиняли 0,04 г Ind згідно рекомендацій [48] та доводили до мітки дистильованою водою. Отриманими розчинами імпрегнували ВН із розрахунку 6 мл розчину на ВН діаметром 58 мм до повного всмоктування. Зразки висушували на повітрі при температурі 20-25 ^{0}C.

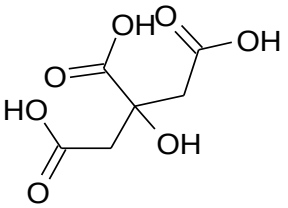
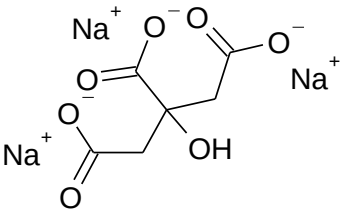
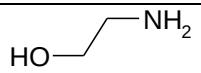
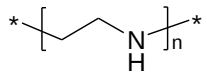
ІВХС-3МЕА-$(МЕАН)_3$Cit-I та **ІВХС-3РЕРА-$(РЕРАН)_3$Cit-I.** Подібно ІВХС-$(МЕАН)_3$Cit-I та ІВХС-$(РЕРАН)_3$Cit-I в мірну колбу ємністю на 100 мл поміщали 30 мл розчину із вмістом 0,5 моль/л H_3Cit та 3,0 моль/л МЕА (pH = 8,35) або РЕРА (pH = 10,15). Подальшу процедуру виконували аналогічно описаній вище.

2.2. Методики проведення експерименту

Дослідження проводили у динамічних умовах за допомогою спеціальної газодинамічної установки, описаної в [49]. Концентрацію SO_2 в ГПС визначали за допомогою електрохімічного газоаналізатору марки 667ЕХ10. Випробування ІВХС-І здійснювались в умовах реального використання респіраторів:

Таблиця 2.1

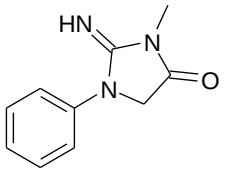
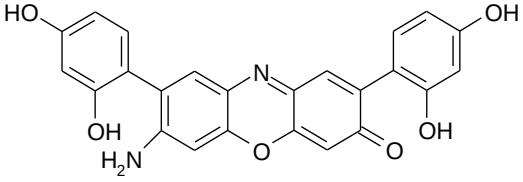
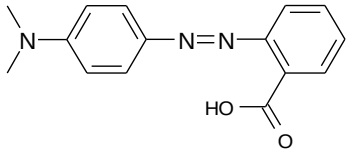
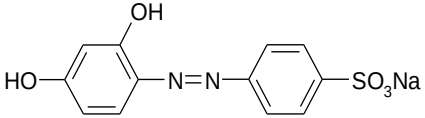
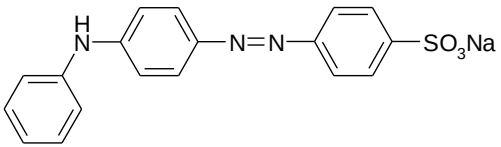
Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики багатоосновних кислот

Реагент		M, г/моль	pK_a	logP_{ow}	$T_{пл.}$, °C	$T_{кип}$, °C	$P_{н.п.}$, Па (20 ^{0}C)	LD_{50}^*, ммоль/кг	LC_{50}, ммоль/(м^3·ч)	Літ-ра
Лимонна кислота (H_3Cit)		192,12	-1,64		156	310	$2{,}3\cdot10^{-6}$	15,62	0,94	[50, 51]
Цитрат натрію (Na_3Cit)		258,06	-1,72		300	309,6 (розкл.)	0	6,00	-	[52]
Моноетаноламін (MEA)		61,08	-1,31		10,3	170,8	53,3	28,2	19,8	[53]
Поліетиленполіамін (PEPA)	 n = 5-7	42,04	-		-32	(розкл.)	<1,33	40,9	-	[53]

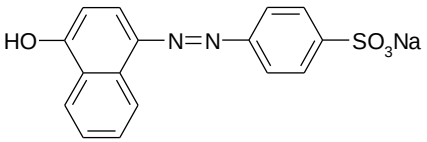
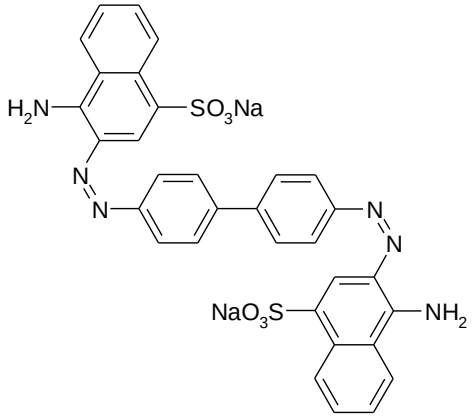
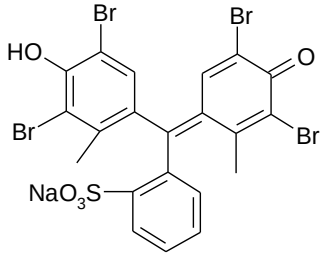
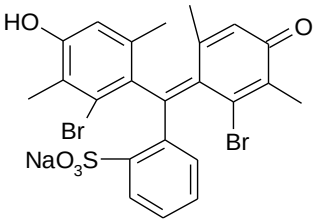
*щури, перорально; **щури, інгаляційно; ***НД – недоступно

Таблиця 2.2

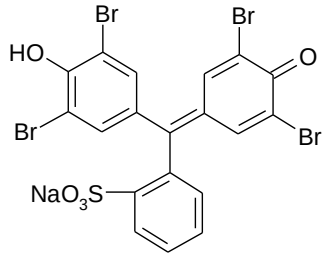
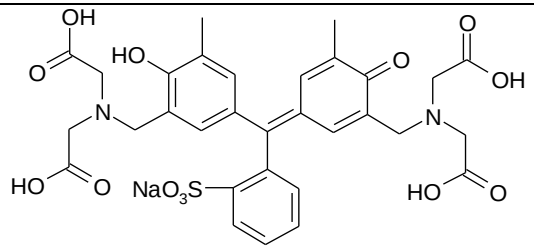
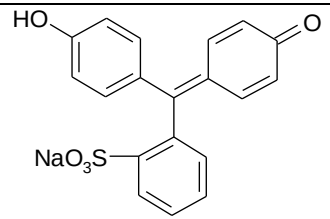
Характеристики кислотно-основних індикаторів [14]

Назва	Скорочення	Структурна формула	pK_a	Інтервал pH переходу забарвлення	Зміна забарвлення у водних розчинах
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Азолітмін	AZ		6,4	4,5-8,3	червоне – оранжеве
Азиновий барвник					
Лакмоїд	LA		5,31	4,4-6,4	оранжево-червоне – фіолетове
Азобарвники					
Метиловий червоний	MR			4,4-6,2	червоне – жовте
Тропеолін О	TrO		-0,8 (4’-SO_3H) 0,5 (-N=N-) 6,5 (2-OH) 12,0 (4-OH)	11,0-12,7	жовте – червоне
Тропеолін ОО	TrOO		-0,6 (4’-SO_3H) 0,8 (-N=N-) 2,0 (-NH-)	1,3-3,2	червоне – жовте

Продовження табл. 2.2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Тропеолін ООО	TrOOO		-0,7 (4'-SO_3H) 2,0 (-N=N-) 8,5 (2-OH)	7,4-8,6 10,2-11,8	бурштинове – оранжеве оранжеве – червоне
Конго червоний	CoR		3,0 4,1	3,0-5,2	синьо-червоне – фіолетове
Трифенілметанові барвники					
Бромкрезоловий зелений	BCG		0,3 ($=OH^+$) 4,6 (4-OH)	3,8-5,4	жовте – синьо-зелене
Бромксиленоловий синій	BXB		-1,5 ($=OH^+$) 6,80 (4-OH)	6,0-7,6	жовте – синє

Продовження табл. 2.2

1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Бромфеноловий синій	BPB		0,3 (=OH^+) 4,0 (4-OH)	3,0-4,6	жовте – синьо-фіолетове
Ксиленоловий оранжевий	XO		-1,1 (=OH^+) 6,4 (4-OH)	6,4-10,4	жовте – оранжево-червоне
Феноловий червоний	PR		1,2 (=OH^+) 8,4 (4-OH)	6,8-8,4	жовте – червоне

концентрація SO_2 у ГПС – 150 мг/м^3 (15 ГДК), відносна вологість ГПС – 90÷95 %; швидкість потоку ГПС – 2,0 см/с. Проскок відповідав моменту появі вмісту SO_2 в очищеній ГПС за шаром матеріалу на рівні 1-3 мг/м^3 (ГДК = 10 мг/м^3).

Колориметричні характеристики зразків ІВХС-І (початкових та "спрацьованих" по SO_2) оцінювали методом хімічної колориметрії [40] шляхом обробки даних планшетного сканеру у складі (МФУ А4 ч/б HP Laser 13 з використанням кольорового режиму True Color (16,5 млн колірних відтінків), оптична роздільна здатність – 600 dpi (збільшення дозволу до 1200 dpi не дало жодних поліпшень характеристик зображень), аналогічно [1]. Усереднені значення ***R***, ***G***, ***B*** характеристик досліджуваних зразків визначали за допомогою on line програми IMGonline [54]. Використовували наступні колориметричні функції: ***X***, ***Y***, ***Z*** (координати кольору в системі CIEXYZ), ***L***, ***A***, ***B*** (координати кольору в рівноконтрастній системі CIELAB), насиченість кольору (***S***), кольоровий тон (***T***), повну кольорову відмінність (ΔE_{76}), жовтизну (***G***), розраховані згідно [55]; відносну білизну зразків (***W***) та інтенсивність жовтого відтінку (K_y) [1, 14].

В якості аналітичних сигналів "спрацьовування" зразків ІВХС-І застосовували також ефективні поглинання за червоним (A_R), зеленим (A_G) та синім (A_B) кольорами, величини яких розраховували за формулами, подібно [1, 14]:

$$A_R = -\lg(R_r/R_0); \quad (2.1)$$

$$A_G = -\lg(G_r/G_0); \quad (2.2)$$

$$A_B = -\lg(B_r/B_0), \quad (2.3)$$

де R_0, G_0, B_0 – координати кольору початкових зразків; R_r, G_r, B_r – координати кольору "спрацьованих" зразків. Величини загального поглинання (A_T) та кольорового співвідношення (***CR***) визначали аналогічно [1, 14]:

$$A_T = A_R + A_G + A_B; \quad (2.4)$$

$$CR = R_r/R_0 + G_r/G_0 + B_r/B_0 \quad (2.5)$$

Забарвлення та колориметричні RGB, XYZ та Lab-характеристики для вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-І наведені в табл. 2.3-2.18.

Таблиця 2.3

Забарвлення зразків ІВХС-І

Реа-гент	**Na_3Cit**		**$(MEAH)_3Cit$**		**$3MEA\text{-}(MEAH)_3Cit$**		**$(PEPAH)_3Cit$**		**$3PEPA\text{-}(PEPAH)_3Cit$**	
Ind	Вихідний	“Спрацьо-ваний”	Вихідний	“Спрацьо-ваний”	Вихідний	“Спрацьо-ваний”	Вихідний	“Спрацьо-ваний”	Вихідний	“Спрацьо-ваний”
Az										
LA	-	-								
CoR										
MR										
TrOOO										
BCG	-	-								
BPB										
TrO										
TrOO										
XO	-	-								
PR										
BXB										

Таблиця 2.4

Колориметричні функції *R, G, B* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків IBXC-Na_3Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	R_0	G_0	B_0	R_r	G_r	B_r
CoR	253	94	110	254	91	106
MR	253	157	143	254	156	144
TrO	253	164	121	253	169	111
TrOO	253	251	112	254	253	140
TrOOO	253	201	170	253	204	167
Az	251	184	188	250	184	191
BXB	253	239	85	253	240	89
BPB	86	175	180	75	165	186
PR	253	176	102	253	186	105

Таблиця 2.5

Колориметричні функції *X, Y, Z* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків IBXC-Na_3Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	X_0	Y_0	Z_0	X_r	Y_r	Y_r
CoR	47	30	18	47	30	17
MR	58	47	32	58	47	32
TrO	57	49	24	58	50	22
TrOO	78	91	29	81	93	39
TrOOO	69	66	47	69	67	46
Az	66	58	55	66	58	57
BXB	73	83	21	73	84	22
BPB	27	36	49	25	32	51
PR	58	53	20	61	57	21

Таблиця 2.6

Колориметричні функції *L, a, b* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків IBXC-Na_3Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	L_0	a_0	b_0	L_r	a_r	b_r
CoR	62	61	24	62	61	26
MR	74	35	23	74	35	23
TrO	75	27	37	76	27	41
TrOO	96	-16	65	97	-14	53
TrOOO	85	14	23	86	12	25
Az	81	26	8	81	26	6
BXB	93	-12	72	93	-14	71
BPB	67	-27	-11	63	-22	-19
PR	78	19	48	80	17	50

Таблиця 2.7

Колориметричні функції *R, G, B* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	R_0	G_0	B_0	R_r	G_r	B_r
LA	42	96	148	67	117	158
CoR	229	113	131	221	114	133
MR	253	167	87	253	165	109
TrO	163	114	44	166	110	38
TrOO	254	160	22	253	160	17
TrOOO	254	76	15	254	116	48
Az	241	199	193	249	213	202
BCG	6	86	193	10	97	191
BXB	168	167	59	212	174	46
BPB	28	73	166	21	74	183
XO	208	143	109	218	147	103
PR	254	75	9	254	110	34

Таблиця 2.8

Колориметричні функції *X, Y, Z* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-$(МЕАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	X_0	Y_0	Z_0	X_r	Y_r	Y_r
LA	10	11	30	15	16	35
CoR	42	30	25	40	29	26
MR	56	49	16	57	49	21
TrO	22	20	5	22	19	4
TrOO	54	46	7	53	46	7
TrOOO	44	26	3	48	34	7
Az	66	63	59	74	72	66
BCG	13	11	52	14	12	51
BXB	31	36	10	43	44	9
BPB	10	8	37	11	8	46
XO	39	34	19	42	37	18
PR	43	26	3	47	32	5

Таблиця 2.9

Колориметричні функції *L, a, b* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-$(МЕАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	L_0	a_0	b_0	L_r	a_r	b_r
LA	40	-4	-34	47	-1	-28
CoR	62	46	11	61	44	8
MR	75	25	52	75	27	42
TrO	52	15	45	51	20	48
TrOO	74	28	74	74	26	74
TrOOO	58	68	67	65	49	59
Az	83	14	8	88	12	10
BCG	40	18	-61	41	17	-57
BXB	67	-12	52	72	4	65
BPB	34	21	-53	34	28	-64
XO	65	23	28	67	22	34
PR	58	65	67	63	53	65

Таблиця 2.10

Колориметричні функції *R, G, B* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-3МЕА-$(МЕАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	R_0	G_0	B_0	R_r	G_r	B_r
LA	146	162	169	179	171	170
CoR	254	83	104	254	79	90
MR	254	209	48	253	173	84
TrO	251	225	120	250	222	117
TrOO	253	224	53	254	229	61
TrOOO	254	233	191	253	246	210
Az	149	214	244	251	217	208
BCG	5	58	163	14	85	157
BXB	68	150	221	241	234	131
BPB	188	159	199	207	183	199
XO	224	184	219	250	230	197
PR	161	149	210	147	212	223

Таблиця 2.11

Колориметричні функції *X, Y, Z* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-3МЕА-$(МЕАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	X_0	Y_0	Z_0	X_r	Y_r	Y_r
LA	32	35	43	40	42	44
CoR	46	28	16	46	27	13
MR	64	67	12	57	51	15
TrO	70	76	29	69	74	27
TrOO	68	74	14	70	77	16
TrOOO	79	83	61	85	91	74
Az	53	61	95	76	75	70
BCG	8	6	35	10	9	33
BXB	26	28	72	70	79	33
BPB	43	40	59	53	51	61
XO	61	55	74	78	81	64
PR	37	34	66	49	59	79

Таблиця 2.12

Колориметричні функції *L, a, b* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-3МЕА-$(МЕАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	L_0	a_0	b_0	L_r	a_r	b_r
LA	82	-13	-21	89	10	9
CoR	66	-5	-6	71	0	2
MR	60	65	25	59	69	31
TrO	89	-5	80	90	-7	78
TrOO	86	1	79	77	22	56
TrOOO	93	0	23	96	-3	18
Az	29	23	-59	36	12	-45
BCG	60	-3	-43	91	-11	51
BXB	69	15	-16	77	12	-5
BPB	90	-5	54	89	-3	55
XO	79	22	-12	92	2	19
PR	65	16	-30	81	-18	-12

Таблиця 2.13

Колориметричні функції *R, G, B* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-$(РЕРАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	R_0	G_0	B_0	R_r	G_r	B_r
LA	143	183	190	152	181	188
CoR	246	49	62	244	40	53
MR	251	226	176	254	242	192
TrO	253	179	62	254	192	93
TrOO	248	192	116	250	198	118
TrOOO	245	72	49	245	105	77
Az	221	157	151	223	165	157
BCG	48	113	148	72	141	159
BXB	237	117	25	245	116	19
BPB	51	102	170	69	133	177
XO	230	181	131	239	186	128
PR	127	119	135	130	180	188

Таблиця 2.14

Колориметричні функції *X, Y, Z* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-(РЕРАН)$_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	X_0	Y_0	Z_0	X_r	Y_r	Y_r
LA	38	43	55	39	43	54
CoR	40	22	7	39	21	5
MR	75	78	52	82	88	63
TrO	57	53	12	62	60	19
TrOO	61	59	25	63	62	26
TrOOO	41	24	5	44	30	11
Az	47	42	35	50	45	38
BCG	12	15	30	18	23	36
BXB	41	31	5	44	32	4
BPB	13	13	40	19	21	45
XO	53	52	29	57	55	28
PR	20	19	26	35	41	54

Таблиця 2.15

Колориметричні функції *L, a, b* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-(РЕРАН)$_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	L_0	a_0	b_0	L_r	a_r	b_r
LA	72	-9	-8	72	-6	-7
CoR	54	73	41	53	74	47
MR	91	2	28	95	-3	25
TrO	78	17	66	82	12	57
TrOO	81	12	45	83	10	46
TrOOO	56	67	53	62	52	41
Az	71	21	13	73	20	12
BCG	46	-15	-24	55	-19	-16
BXB	63	39	64	63	45	70
BPB	43	4	-42	53	-5	-30
XO	77	9	32	79	12	37
PR	51	10	-9	70	-13	-10

Таблиця 2.16

Колориметричні функції *R, G, B* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-ЗРЕРА-$(РЕРАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	R_0	G_0	B_0	R_r	G_r	B_r
LA	143	183	189	150	199	202
CoR	245	49	62	242	39	52
MR	252	225	177	254	241	191
TrO	253	177	33	253	230	115
TrOO	247	192	118	250	198	118
TrOOO	246	73	49	247	106	79
Az	220	157	151	223	164	157
BCG	47	114	148	49	113	145
BXB	237	117	25	245	116	19
BPB	51	104	172	52	108	172
XO	228	180	130	240	186	127
PR	128	121	135	131	181	187

Таблиця 2.17

Колориметричні функції *X, Y, Z* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-ЗРЕРА-$(РЕРАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	X_0	Y_0	Z_0	X_r	Y_r	Y_r
LA	37	43	55	44	52	64
CoR	40	22	7	38	21	5
MR	75	78	53	82	88	62
TrO	57	52	9	72	79	28
TrOO	60	59	25	63	62	26
TrOOO	41	25	5	45	31	11
Az	47	42	35	50	45	38
BCG	13	15	30	12	15	29
BXB	41	31	5	44	32	4
BPB	14	14	41	14	14	41
XO	52	51	28	57	55	28
PR	20	20	26	35	41	53

Таблиця 2.18

Колориметричні функції *L, a, b* вихідних та "спрацьованих" по SO_2 зразків ІВХС-ЗРЕРА-$(РЕРАН)_3$Cit-I

	Вихідний			"Спрацьований" по SO_2		
Ind	L_0	a_0	b_0	L_r	a_r	b_r
LA	72	-12	-8	77	-15	-7
CoR	54	73	41	53	71	47
MR	91	2	27	95	-3	26
TrO	77	20	74	91	-6	58
TrOO	81	10	45	83	10	46
TrOOO	57	63	54	63	51	42
Az	71	21	13	73	20	12
BCG	46	-8	-24	46	-15	-22
BXB	63	39	64	63	45	70
BPB	44	4	-41	44	4	-41
XO	77	9	33	79	12	37
PR	52	5	-7	70	-13	-9

2.3. Результати та їх обговорення

Для всіх досліджених індикаторів (табл. 2.2) спостерігається залежність між точками кінця (pH_2) та початку (pH_1) інтервалу переходу їх забарвлення:

$$pH_2 = 1{,}6386 + 0{,}9983 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9748;\ n = 12. \quad (2.6)$$

У випадку трифенілметанових Ind відмічена залежність між pK_a 4-ОН групи ($pK_{4\text{-}OH}$) та значеннями pH_1:

$$pH_1 = -0{,}3792 + 0{,}8958 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9748;\ n = 5. \quad (2.7)$$

Згідно отриманим даним (табл. 2.2, 2.3), забарвлення вихідних зразків ІВХС-МЕА-EDTA-I, ІВХС-РЕРА-I та ІВХС-НМТА-I суттєво залежить не лише від будови кислотно-основного індикатору (**Ind**), а й природи реагентів, що входять до їх складу. Присутність цитратів натрію та моноетаноламонію у складі вихідних зразків ІВХС-I зумовлює слабо лужне середовище (pH просочуючих розчинів 8,10) їхньої поверхні:

$$HOC_3H_4(COO^-)_3 + H_2O \rightleftarrows HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2 + OH^-, \quad (2.8)$$

У випадку ІВХС-І на основі буферних систем моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію (3МЕА–$(МЕАН)_3$Cit) та поліетиленполіамін – цитрат поліетиленполамонію (3РЕРА–$(РЕРАН)_3$Cit) поверхня дає більш лужну реакцію (pH 10,13 та 8,35, відповідно), спричинену рівновагами (2.8) – (2.10).

$$NH_2CH_2CH_2OH + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH + OH^- \quad (2.9)$$

$$NH_2(CH_2CH_2NH)_{k-1}H + k\,H_2O \rightleftarrows \overset{+}{N}H_3(CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2)_{k-1}H + kOH^- \quad (2.10)$$

Вказане спричинює забарвлення ІВХС-І. Проте, забарвлення зразків на основі лише TrOO (Na_3Cit, $(МЕАН)_3$Cit, 3МЕА–$(МЕАН)_3$Cit, 3РЕРА–$(РЕРАН)_3$Cit), MR (3МЕА–$(МЕАН)_3$Cit, 3РЕРА–$(РЕРАН)_3$Cit), ВХВ (3МЕА–$(МЕАН)_3$Cit, 3РЕРА–$(РЕРАН)_3$Cit) подібне забарвленню водних розчинів бренстедівських основ (табл. 2.2, 2.3). Відмінність забарвлення решти зразків від забарвлення водних розчинів бренстедівських основ з одними й тими ж Ind, очевидно, спричинена специфічними взаємодіями між цитрат аніонами, амонійними катіонами та аніонними формами барвників.

IBXC-Na_3Cit-I

Хемосорбція діоксиду сірки зразками ІВХС-І на основі цитрату натрію зумовлена перебіганням таких реакцій при наявності “вільної” води, подібно [43]:

$$SO_2^г \rightleftarrows SO_2^р, \quad (2.11)$$

$$SO_2^р + nH_2O \rightleftarrows SO_2{\cdot}H_2O + (n\text{-}1)H_2O, \quad (2.12)$$

$$SO_2{\cdot}H_2O + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + 2H_2O, \quad (2.13)$$

$$SO_2{\cdot}H_2O + SO_3^{2-} \rightleftarrows 2\,HSO_3^-, \quad (2.14)$$

$$2\,HSO_3^- \rightleftarrows S_2O_5^{2-} + H_2O. \quad (2.15)$$

Для вихідних зразків ІВХС-Na_3Cit-І із трифенілметановими індикаторами колориметричні функції x_0 та Gp_0 симбатно змінюються зі значеннями pH_2 переходу забарвлення Ind, а Z_0 – антибатно:

$$x_0 = 0{,}0066 + 0{,}0542 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9963;\ n = 3, \quad (2.16)$$

$$Gp_0 = -232{,}8 + 40{,}59 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9872;\ n = 3, \quad (2.17)$$

$$Z_0 = 72{,}65 - 8{,}098 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9712;\ n = 3, \quad (2.18)$$

При візуальній оцінці практично всі зразки IBXC-Na_3Cit-I не змінюють своє забарвлення при спрацьовування по SO_2 (табл. 2.2). Це зумовлено тим, що цитрат-аніони є більш сильними акцепторами H^+ (реакція 2.19) ніж аніонні форми індикаторів і заважають перебіганню реакції (2.20)

$$HOC_3H_4(COO^-)_3 + H_3O^+ \rightleftarrows HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2 \quad (2.19)$$

$$Ind^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HInd^- \quad (2.20)$$

Однак, колориметрія дозволяє зафіксувати зміни забарвлення, які неозброєним оком візуально зареєструвати неможливо (табл. 2.4 – 2.6). Забарвлення “спрацьованих” зразків IBXC-Na_3Cit-I (табл. 2.3) та водних розчинів бренстедівських кислот (табл. 2.2) відмінні. При цьому у випадку трифенілметанових Ind спостерігається симбатна зміна колориметричних функцій x_r (рис. 2.1) та Gp_r зі значеннями pH_1 переходу забарвлення Ind:

$$x_r = 0{,}0659 + 0{,}0557 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9962;\ n = 3, \quad (2.21)$$

$$Gp_r = -203{,}7 + 45{,}80 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9850;\ n = 3, \quad (2.22)$$

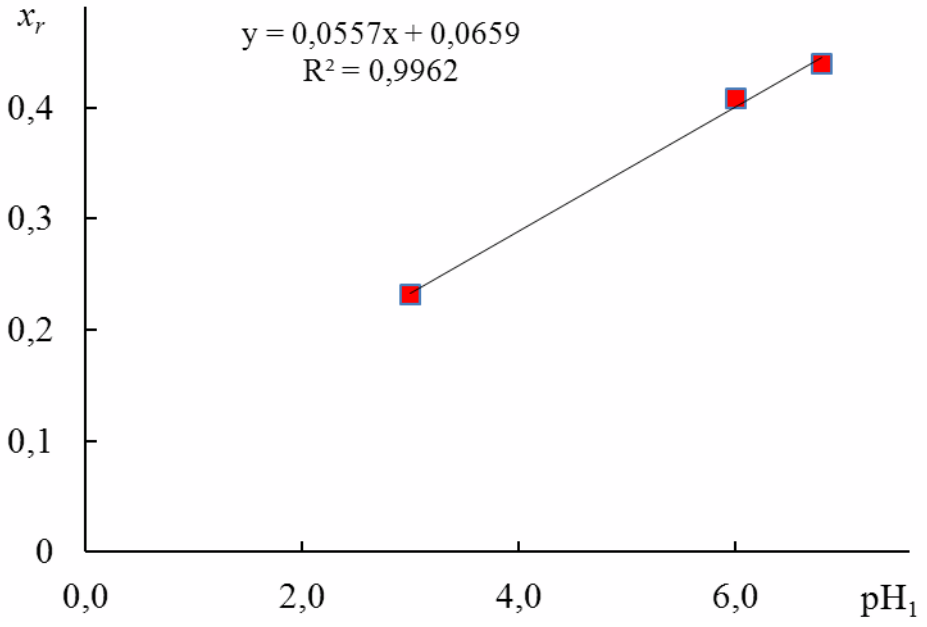


Рис. 2.1. Залежність колориметричної функції x_r зразків IBXC-Na_3Cit-I від pH_1 трифенілметанових індикаторів.

а ΔKy та ΔW – зі значеннями $pK_{4\text{-}OH}$:

$$\Delta Ky = -22{,}15 + 2{,}836 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9946;\ n = 3, \quad (2.23)$$

$$\Delta W = -5{,}267 + 0{,}8433 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9926;\ n = 3. \quad (2.24)$$

У випадку ΔL, Δb, A_G, A_T та C_R прослідкуються такі залежності:

$$\Delta L = 9{,}441 - 1{,}371 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9988;\ n = 3, \quad (2.25)$$

$$\Delta b = 17{,}04 - 2{,}298 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9950;\ n = 3, \quad (2.26)$$

$$A_G = -0{,}0709 - 0{,}0111 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9908;\ n = 3, \quad (2.27)$$

$$A_T = 0{,}1665 - 0{,}0254 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9436;\ n = 3, \quad (2.28)$$

$$C_R = 2{,}636 - 0{,}0562 \cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0{,}9477;\ n = 3. \quad (2.29)$$

Наявність залежностей (2.21) – (2.29) свідчить про те, що зміна забарвлення поверхні IBXC-Na_3Cit-I із вказаними Ind при хемосорбції SO_2 зразками протікає за бренстедівським механізмом в слабокислому середовищі, подібно зразкам IBXC-MEA-EDTA-I [1].

Для азо індикаторів тропеолінового ряду відмічено таке:

$$G_0 = 273{,}8 + 8{,}593 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9995;\ n = 3, \quad (2.30)$$

$$X_0 = 84{,}23 + 2{,}027 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9642;\ n = 3, \quad (2.31)$$

$$Y_0 = 101{,}8 - 4{,}159 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9999;\ n = 3, \quad (2.32)$$

$$L_0 = 101{,}8 - 2{,}061 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9999;\ n = 3, \quad (2.33)$$

$$a_0 = -26{,}02 - 4{,}312 \cdot pH_2;\ R^2 = 0{,}9866;\ n = 3, \quad (2.34)$$

$$G_r = 266{,}0 - 8{,}691 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9978;\ n = 3, \quad (2.35)$$

$$X_r = 84{,}88 - 2{,}355 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9861;\ n = 3, \quad (2.36)$$

$$Y_r = 99{,}46 - 4{,}464 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9995;\ n = 3, \quad (2.37)$$

$$L_r = 100{,}5 - 2{,}151 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9866;\ n = 3, \quad (2.38)$$

$$a_r = -19{,}90 + 4{,}277 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9999;\ n = 3, \quad (2.39)$$

$$T_r = -0{,}341 + 0{,}0906 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9479;\ n = 3, \quad (2.40)$$

$$\Delta S = -1648 + 193{,}1 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9431;\ n = 3, \quad (2.41)$$

$$\Delta Ky = -20{,}48 + 2{,}783 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9662;\ n = 3, \quad (2.42)$$

$$A_B = -0{,}1119 + 0{,}0143 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9720;\ n = 3, \quad (2.43)$$

$$A_T = -0{,}1151 + 0{,}0136 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9575;\ n = 3, \quad (2.44)$$

$$C_R = 3{,}293 - 0{,}0339 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9465;\ n = 3. \quad (2.45)$$

Збільшення значення pH_1 в ряду досліджених індикаторів супроводжується зростанням величини зміни інтенсивності жовтого відтінку зразків IBXC-Na_3Cit-I під час “спрацьовування” SO_2:

$$\Delta Ky = -19{,}50 + 2{,}771 \cdot pH_1;\ R^2 = 0{,}9579;\ n = 7 \text{ (крім CoR, MR)}, \quad (2.46)$$

Спостерігається симбатна залежність колориметричних функцій *B*, *X*, *Y*, *Z*, *S*, *T* “спрацьованих” зразків IBXC-Na_3Cit-I по діоксиду сірки із таким ж функціями відповідних вихідних зразків (наприклад, рис. 2.2):

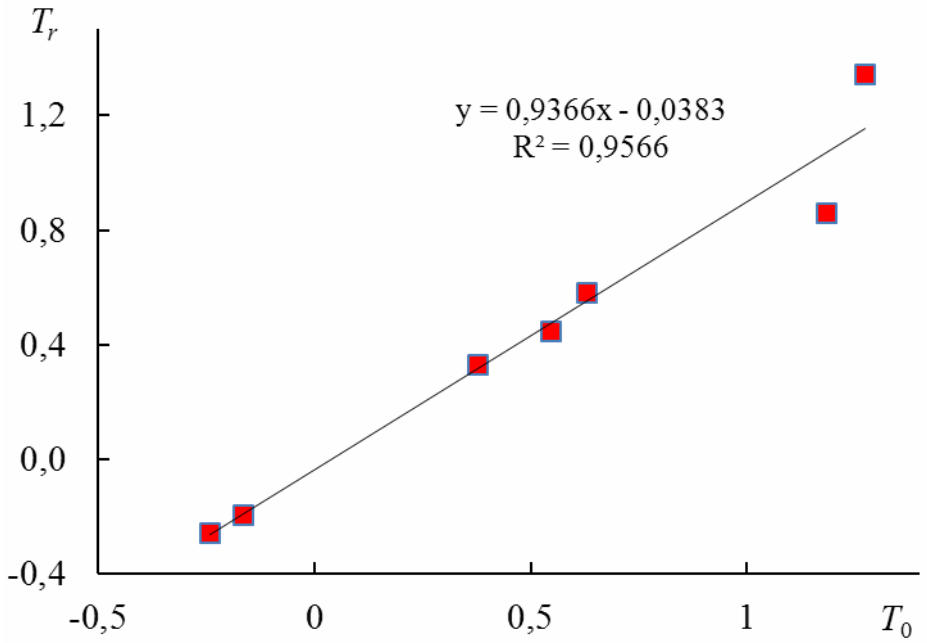


Рис. 2.2. Взаємозв’язок колориметричних функцій T_r та T_0 зразків IBXC-Na_3Cit-I.

$$B_r = 11{,}52 + 0{,}9482 \cdot B_0;\ R^2 = 0{,}9210;\ n = 7 \text{ (крім CoR, MR)}, \quad (2.47)$$

$$X_r = -3{,}066 + 1{,}062 \cdot X_0;\ R^2 = 0{,}9933;\ n = 7 \text{ (крім CoR, MR)}, \quad (2.48)$$

$$Y_r = -3{,}084 + 1{,}061 \cdot Y_0;\ R^2 = 0{,}9894;\ n = 7 \text{(крім CoR, MR)}, \quad (2.49)$$

$$Z_r = 2{,}149 + 0{,}9917 \cdot Z_0;\ R^2 = 0{,}9346;\ n = 7 \text{(крім CoR, MR)}, \quad (2.50)$$

$$S_r = 230{,}6 + 0{,}8381 \cdot S_0;\ R^2 = 0{,}9038;\ n = 7 \text{(крім CoR, MR)}, \quad (2.51)$$

$$T_r = -0{,}0383 + 0{,}9366 \cdot T_0;\ R^2 = 0{,}9566;\ n = 7 \text{(крім CoR, MR)}, \quad (2.52)$$

$$Ky_r = -3{,}609 + 1{,}013 \cdot Ky_0;\ R^2 = 0{,}9685;\ n = 7 \text{ (крім CoR, MR)}, \quad (2.53)$$

Gp_r = -12,63 + 1,136· Gp_0; R^2 = 0,9945; n = 7 (крім CoR, MR), (2.54)

W_r = -8,576 + 1,124· W_0; R^2 = 0,9753; n = 7 (крім CoR, MR). (2.55)

IBXC–(MEAH)$_3$Cit–I

Хемосорбція SO_2 зразками IBXC-(MEAH)$_3$Cit-I супроводжується реакціями (2.11)–(2.15) і (2.56)–(2.58) [56, 57].

$$2\{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}_3\{HOC_3H_4(COO^-)_3\} + SO_2\cdot H_2O \rightarrow$$
$$2\{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}_2\{HOC_3H_4(COOH)(COO^-)_2\} + \quad (2.56)$$
$$+ \{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}_2(SO_3^{2-}),$$

$$SO_2\cdot H_2O + \{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}_2(SO_3^{2-}) \rightleftarrows 2\{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}(HSO_3^-), \quad (2.57)$$

$$2\{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}(HSO_3^-) \rightleftarrows \{\overset{+}{N}H_3CH_2CH_2OH\}_2(S_2O_5^{2-}) + H_2O. \quad (2.58)$$

У ряду трифенілметанових індикаторів BPB (4,0) < BCG (4,6) < XO (6,4) < BXB (6,8) < PR (8,4) спостерігається симбатне збільшенням значень $pK_{4\text{-OH}}$ та колориметричних функцій R_0 (рис. 2.3), X_0, Y_0, x_0, z_0, L_0, T_0, Ky_0 і Gp_0 початкових зразків IBXC-(MEAH)$_3$Cit-I:

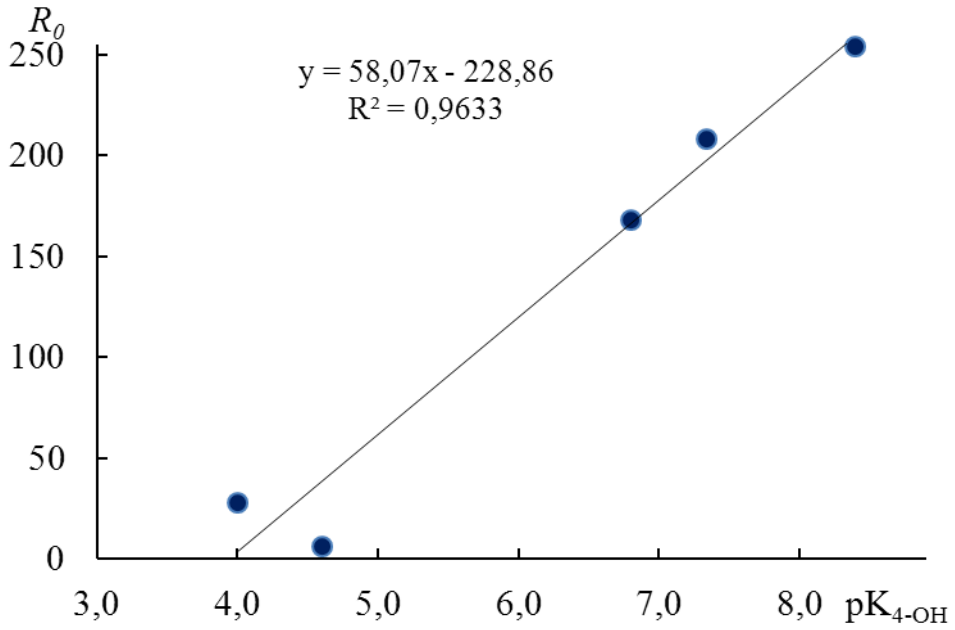


Рис. 2.3. Залежність колориметричної функції R_0 зразків IBXC-(MEAH)$_3$Cit-I від $pK_{4\text{-OH}}$ трифенілметанових індикаторів.

R_0 = -228,9 + 58,07·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9633; n = 5, (2.59)

X_0 = -22,57 + 7,992·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9852; n = 5, (2.60)

Y_0 = -28,21 + 8,875·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9595; n = 4 (крім PR), (2.61)

x_0 = -0,2342 + 0,0947·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9613; n = 5, (2.62)

z_0 = 1,341 - 0,1596·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9321; n = 5, (2.63)

L_0 = -6,489 + 10,20·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9666; n = 4 (крім PR), (2.64)

T_0 = -1,543 + 0,2861·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9742; n = 4 (крім ВХВ), (2.65)

Ky_0 = -280,9 + 46,56·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9109; n = 5, (2.66)

Gp_0 = -906,0 + 135,5·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9587; n = 5, (2.67)

Величини Y_0 та pH_2 для вказаних зразків ІВХС також пов'язані симбатною залежністю:

Y_0 = -13,26 + 4,585·pH_2; R^2 = 0,9978; n = 4 (крім ВХВ). (2.68)

У випадку ІВХС-І на основі цитрату моноетаноламонію лише зразок із ВХВ візуально не вдається зареєструвати "спрацьовування" по SO_2. Очевидно, амонієві катіони МЕА блокують цитрат-аніони за рахунок Н-звязування і тим самим перешкоджають перебіганню реакції (2.19), сприяючи протіканню (2.20). Таким чином, Ind з інтервалом переходу забарвлення у межах pH 1,3 ÷ 12,7 у складі ІВХС-$(MEAH)_3$Cit-I дозволяють візуально зафіксувати його "спрацьовування" по SO_2.

Для "спрацьованих" зразків ІВХС-$(MEAH)_3$Cit-I із трифенілметановими Ind спостерігаються прямі залежності величин R_r (рис. 2.4), X_r, Y_r, x_r, z_r, L_r, b_r, T_r, Ky_r, Gp_r, W_r, ΔW та A_R від значень p$K_{4\text{-OH}}$:

R_r = -239,0 + 61,34·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9457; n = 5, (2.69)

X_r = -25,11 + 9,074·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9461; n = 5, (2.70)

Y_r = -34,31 + 10,48·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9118; n = 4 (крім PR), (2.71)

x_r = -0,2154 + 0,0921·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9744; n = 5, (2.72)

z_r = 1,357 + -0,163·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9185; n = 5, (2.73)

L_r = -10,03 + 11,18·$pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9415; n = 4 (крім PR), (2.74)

b_r = -191,0 + 30,49·$pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9415; n = 4 (крім BXB), (2.75)

T_r = -1,468 + 0,255·$pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9262; n = 5, (2.76)

Ky_r = -287,1 + 45,93·$pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9851; n = 4 (крім BXB), (2.77)

Gp_r = -966,0 + 143,4·$pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9496; n = 5, (2.78)

W_r = 5,084 + 7,590·$pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9955; n = 4 (крім PR), (2.79)

ΔW = -4,849+ 1,485· $pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9881; n = 4 (крім XO), (2.80)

A_R = -0,5021+ 0,0614· $pK_{4\text{-}OH}$; R^2 = 0,9531; n = 4 (крім BPB). (2.81)

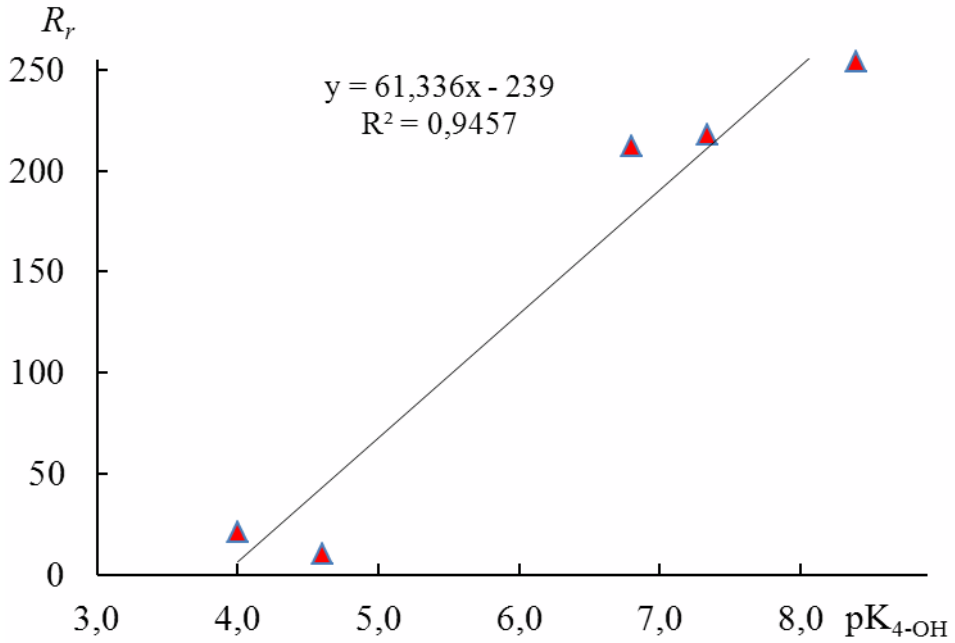


Рис. 2.4. Залежність колориметричної функції R_r зразків IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I від $pK_{4\text{-}OH}$ трифенілметанових індикаторів.

У випадку вихідних зразків IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I із азо індикаторами знайдено лише залежність (2.82):

X_0 = 88,75 - 5,245·pH_2; R^2 = 0,9997; n = 3 (крім TrOO), (2.82)

що свідчить про специфічні взаємодії в системах $NH_2CH_2CH_2OH$ – $HOC_3H_4(COOH)_3$ – Ind – H_2O з утворенням іонних асоціатів, іон-молекулярних комплексів, подібно [56]. Для “спрацьованих” зразків по SO_2 спостерігається антибатна залежність величини pH_1 із колориметричною функцією W_r, а pH_1 із ΔKy – симбатна:

W_r = 86,81 – 4,204·pH_1; R^2 = 0,9957; n = 3 (крім TrOO) (2.83)

$\Delta Ky = -28{,}79 + 2{,}897 \cdot pH_1$; $R^2 = 0{,}9861$; n = 3 (крім TrOO) (2.84)

При хемосорбції SO_2 зразками IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I на основі азоіндикаторів зміна забарвлення їх поверхні, очевидно, відбувається і за рахунок кислотно-основної дисоціації останніх. На це вказують симбатні залежності (2.85) – (2.100) для колориметричних функцій "спрацьованих" та початкових зразків IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I в ряді досліджених Ind (наприклад, рис. 2.5), на відміну від IBXC-MEA-EDTA-I [1], де перебігають окисно-відновні взаємодії сірко(IV)оксианіонів із азоіндикаторами.

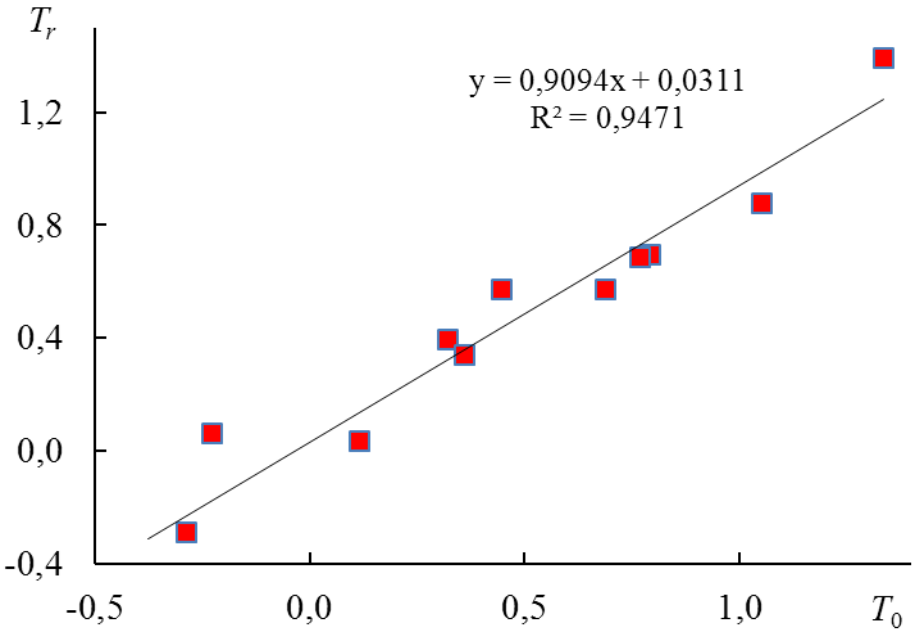


Рис. 2.5. Взаємозв'язок колориметричних функцій T_r та T_0 зразків IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I.

$R_r = 11{,}63 + 0{,}9707 \cdot R_0$; $R^2 = 0{,}9768$; n = 12 (2.85)

$G_r = 6{,}158 + 0{,}9707 \cdot G_0$; $R^2 = 0{,}9768$; n = 10 (крім TrOOO, PR) (2.86)

$B_r = 10{,}35 + 0{,}9675 \cdot B_0$; $R^2 = 0{,}9550$; n = 12 (2.87)

$X_r = 2{,}391 + 1{,}017 \cdot X_0$; $R^2 = 0{,}9587$; n = 12 (2.88)

$Y_r = 1{,}258 + 1{,}064 \cdot Y_0$; $R^2 = 0{,}9592$; n = 12 (2.89)

$Z_r = 0{,}8053 + 1{,}073 \cdot Z_0$; $R^2 = 0{,}9758$; n = 12 (2.90)

$x_r = 0{,}0404 + 0{,}8928 \cdot x_0$; $R^2 = 0{,}9667$; n = 12 (2.91)

$y_r = 0{,}0083 + 0{,}9865 \cdot y_0$; $R^2 = 0{,}9777$; n = 12 (2.92)

$z_r = 0{,}0076 + 0{,}9665 \cdot z_0$; $R^2 = 0{,}9848$; n = 12 (2.93)

$L_r = 2{,}224 + 1{,}005 \cdot L_0$; $R^2 = 0{,}9610$; n = 12 (2.94)

$a_r = 7{,}771 + 0{,}6767 \cdot a_0$; $R^2 = 0{,}9389$; n = 12 (2.95)

$b_r = 0{,}0791 + 0{,}9963 \cdot b_0$; $R^2 = 0{,}9777$; n = 12 (2.96)

$T_r = 0{,}0311 + 0{,}9094 \cdot T_0$; $R^2 = 0{,}9471$; n = 12 (2.97)

$Ky_r = 1{,}120 + 0{,}9948 \cdot Ky_0$; $R^2 = 0{,}9770$; n = 12 (2.98)

$Gp_r = -3{,}722 + 0{,}9853 \cdot Gp_0$; $R^2 = 0{,}9514$; n = 12 (2.99)

$W_r = 5{,}576 + 0{,}9537 \cdot W_0$; $R^2 = 0{,}9383$; n = 12 (2.100)

IBXC-3MEA–$(MEAH)_3$Cit-I

Для IBXC-3MEA–$(MEAH)_3$Cit-I (наприклад, рис. 2.6) на основі трифенілметанових індикаторів прослідкуються такі залежності:

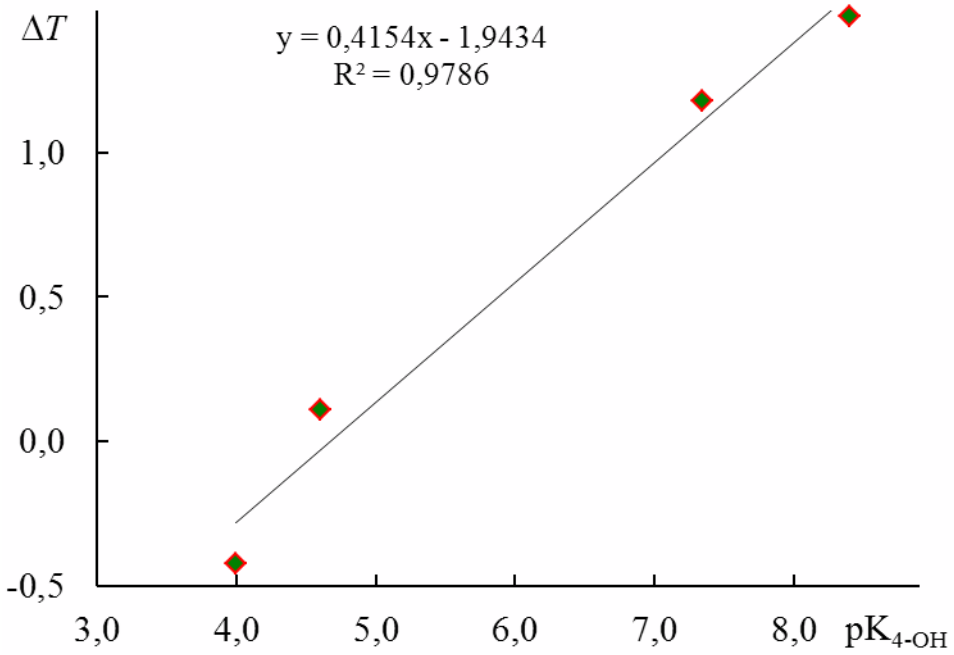


Рис. 2.6. Залежність колориметричної функції ΔT зразків IBXC-3MEA–$(MEAH)_3$Cit-I від $pK_{4\text{-}OH}$ трифенілметанових індикаторів.

$\Delta L = 0{,}8571 - 1{,}949 \cdot pK_{4\text{-}OH}$; $R^2 = 0{,}9483$; n = 4 (крім ВХВ), (2.101)

$\Delta a = -19{,}65 + 6{,}022 \cdot pK_{4\text{-}OH}$; $R^2 = 0{,}9229$; n = 4 (крім ВХВ), (2.102)

$\Delta T = -1{,}9434 + 0{,}4154 \cdot pK_{4\text{-}OH}$; $R^2 = 0{,}9786$; n = 4 (крім ВХВ), (2.103)

$\Delta E_{76} = -11{,}29 + 6{,}532 \cdot pK_{4\text{-}OH}$; $R^2 = 0{,}9818$; n = 4 (крім ВХВ), (2.104)

A_R = 43,58 – 7,534·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9647; n = 4 (крім ХО), (2.105)

A = -7,196 + 8,692·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9776; n = 4 (крім ВХВ), (2.106)

Для азо індикаторів у складі ІВХС-І на основі буферної системи “моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію” простежується більше залежностей (наприклад, рис. 2.7; рівняння (2.107)-(2.123)), ніж на основі цитрату моноетаноамонію.

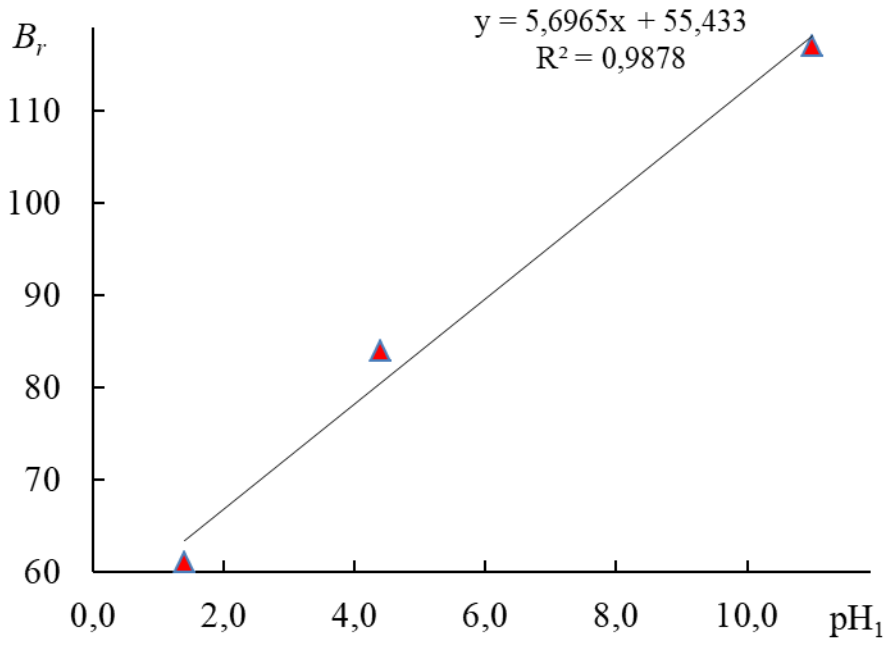


Рис. 2.7. Залежність колориметричної функції x_r зразків ІВХС-$(MEAH)_3$Cit-І від pH_1 трифенілметанових індикаторів.

x_0 = 0,4834 - 0,0043·pH_1; R^2 = 0,9696; n = 3 (крім TrOOO) (2.107)

z_0 = 0,0647 - 0,0086·pH_1; R^2 = 0,8663; n = 3 (крім TrOOO) (2.108)

R_r = 254,8 - 0,3848·pH_1; R^2 = 0,8338; n = 4 (2.109)

R_r = 254,7 - 0,4229·pH_1; R^2 = 0,9954; n = 3 (крім TrOOO) (2.110)

B_r = 55,43 - 5,697·pH_1; R^2 = 0,9878; n = 3 (крім TrOOO) (2.111)

Z_r = 12,30 + 1,256·pH_1; R^2 = 0,8586; n = 3 (крім TrOOO) (2.112)

z_r = 0,0916+ 0,0062·pH_1; R^2 = 0,9920; n = 3 (крім TrOOO) (2.113)

ΔL = -9,293+ 0,9158·pH_1; R^2 = 0,9812; n = 3 (крім TrOO) (2.114)

ΔT = -1,104+ 0,1092·pH_1; R^2 = 0,9102; n = 3 (крім TrOO) (2.115)

ΔKy = -56,63+ 5,507·pH_1; R^2 = 0,8943; n = 3 (крім TrOO) (2.116)

A_T = 16,01 – 1,243·pH$_1$; R^2 = 0,9972; n = 3 (крім TrOO) (2.117)

C_R = 3,927 – 0,092·pH$_1$; R^2 = 0,9321; n = 3 (крім TrOO) (2.118)

A_T = 16,01 – 1,243·pH$_1$; R^2 = 0,9972; n = 3 (крім TrOO) (2.119)

A = 79,26 – 6,994·pH$_1$; R^2 = 0,9727; n = 3 (крім TrOO) (2.120)

X_r = 53,524 + 1,7619·X_o; R^2 = 0,9496; n = 4 (2.121)

L_r = 14,36 + 0,8538·L_o; R^2 = 0,9712; n = 4 (2.122)

S_r = -55,78 + 0, 9770·S_o; R^2 = 0,9971; n = 4 (2.123)

Ведення MEA до складу IBXC-(MEAH)$_3$Cit-I призводить до збільшення основності поверхні, що було відмічено вище. Це супроводжується тим, що “спрацьовування” по SO_2 можна зафіксувати візуально за допомогою BXB; інтервал переходу забарвлення Ind звужується 3,0 ÷ 10,4, за допомогою яких можна візуально зафіксувати ESL щодо SO_2. Однак, TrO та TrOO не дозволяють це зробити.

Про бренстедівський механізм зміни забарвлення IBXC-3MEA–(MEAH)$_3$Cit-I під час “спрацьовування” по SO_2 свідчать такі закономірності (наприклад, рис. 2.8):

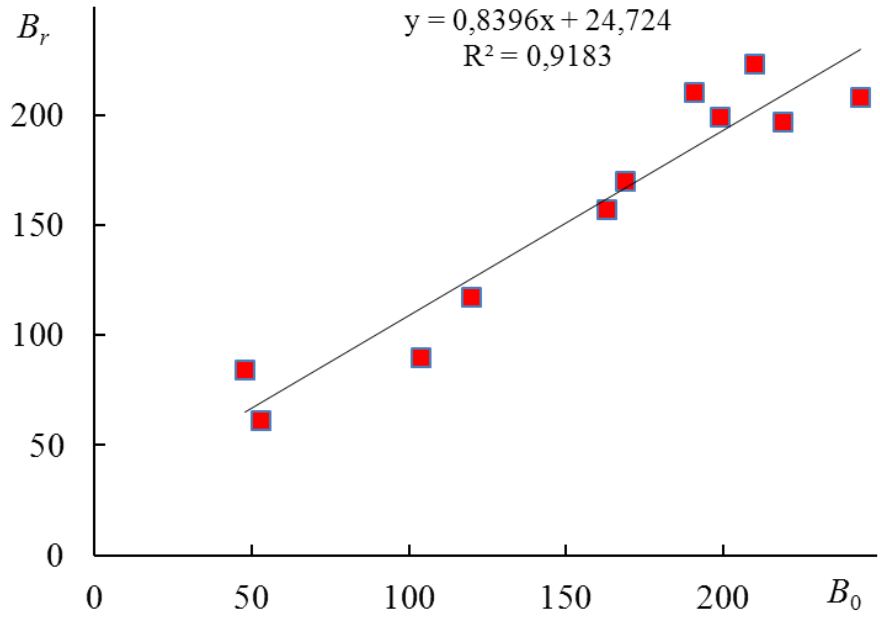


Рис. 2.8. Взаємозв’язок колориметричних функцій B_r та B_0 зразків IBXC-3MEA–(MEAH)$_3$Cit-I.

G_r = 19,48 + 0,9397·G_0; R^2 = 0,9722; n = 8 (крім MR, BXB, XO, PR), (2.124)

$B_r = 24{,}72 + 0{,}8396 \cdot B_0$; $R^2 = 0{,}9183$; n = 11 (крім ВХВ), (2.125)

$Z_r = 6{,}485 + 0{,}7550 \cdot Z_0$; $R^2 = 0{,}9434$; n = 9 (крім TrOOO, ВХВ, PR), (2.126)

$x_r = 0{,}023 + 0{,}9683 \cdot x_0$; $R^2 = 0{,}9738$; n = 10 (крім AZ, ВХВ), (2.127)

$y_r = 0{,}1111 + 0{,}7231 \cdot y_0$; $R^2 = 0{,}9044$; n = 11 (крім ВХВ), (2.128)

$z_r = 0{,}0287 + 0{,}7945 \cdot z_0$; $R^2 = 0{,}9463$; n = 11 (крім ВХВ), (2.129)

$b_r = 11{,}40 + 0{,}7317 \cdot b_0$; $R^2 = 0{,}9172$; n = 11 (крім ВХВ), (2.130)

$Ky_r = 9{,}739 + 0{,}8050 \cdot Ky_0$; $R^2 = 0{,}9406$; n = 10 (крім Az, ВХВ), (2.131)

$G_r = 34{,}22 + 0{,}6516 \cdot G_0$; $R^2 = 0{,}9598$; n = 11 (крім ВХВ), (2.132)

$W_r = 0{,}6314 + 1{,}046 \cdot W_0$; $R^2 = 0{,}9528$; n = 11 (крім ВХВ). (2.133)

IBXC-(PEPAH)$_3$Cit-I

LA, TrOOO, BCG у складі IBXC-I на основі $(PEPAH)_3Cit$ дозволяють візуально зафіксувати їх ESL щодо SO_2 (табл. 2.3), на відміну від IBXC-Na_3Cit-I, хоча в першому випадку pH розчинів для просочування мають менші значення, ніж у другому.

Для трифенілметанових індикаторів у складі IBXC-I на основі цитрату поліетиленполіамнонію знайдено залежності (наприклад, рис. 2.9) колориметричних функцій вихідних (2.134) – (2.139) та “спрацьованих” (2.140) – (2.144) зразків, а також аналітичних сигналів “спрацювання” (2.145) – (2.149).

$R_0 = -108{,}3 + 30{,}87 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9416$; n = 4 (крім ВХВ) (2.134)

$x_0 = 0{,}0306 + 0{,}0343 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9887$; n = 4 (крім ВХВ) (2.135)

$b_0 = -91{,}78 + 11{,}26 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9207$; n = 4 (крім ВХВ) (2.136)

$Ky_0 = -146{,}7 + 18{,}10 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9207$; n = 4 (крім ВХВ) (2.137)

$Gp_0 = -370{,}0 + 42{,}82 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9637$; n = 4 (крім ВХВ) (2.138)

$z_0 = 0{,}8857 - 0{,}0623 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9717$; n = 4 (крім ВХВ) (2.139)

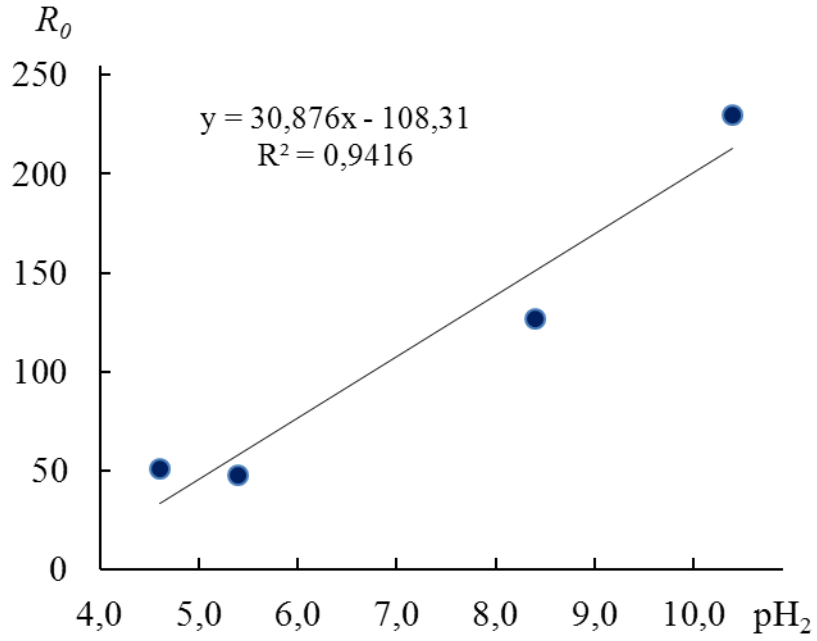


Рис. 2.9. Залежність колориметричної функції R_0 зразків IBXC-$(PEPAH)_3$Cit-I від pH_2 трифенілметанових індикаторів.

$$R_r = -180,9+ 59,30\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9556;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.140)$$

$$G_r = 86,26 + 12,12\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9144;\ n = 4 \text{ (крім BXB)} \quad (2.141)$$

$$X_r = -30,78 + 11,48\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9511;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.142)$$

$$Y_r = 2,439 + 4,506\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9921;\ n = 4 \text{ (крім XO)} \quad (2.143)$$

$$L_r = 37,39 + 3,842\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9976;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.144)$$

$$\Delta L = -21,81 + 2,914\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9084;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.145)$$

$$\Delta B = -23,60 + 2,728\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9266;\ n = 4 \text{ (крім BCG)} \quad (2.146)$$

$$\Delta Ky = 17,49 - 1,552\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9526;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.147)$$

$$\Delta E_{76} = 28,74 – 3,061\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9195;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.148)$$

$$A = 76,79 – 9,295\cdot pK_{4\text{-}OH};\ R^2 = 0,9370;\ n = 4 \text{ (крім PR)} \quad (2.149)$$

У випадку моноазоіндикаторів (наприклад, рис. 2.10) у складі IBXC-$(PEPAH)_3$Cit-I виявлено такі залежності:

$$b_0 = 38,54 + 2,024\cdot pH_2;\ R^2 = 0,9413;\ n = 3 \text{ (крім MR)}, \quad (2.150)$$

$$\Delta Ky = 3,912 - 1,749\cdot pH_1;\ R^2 = 0,9833;\ n = 4, \quad (2.151)$$

$$A = -2,627 + 6,108\cdot pH_1;\ R^2 = 0,9955;\ n = 3 \text{ (крім TrO)}. \quad (2.152)$$

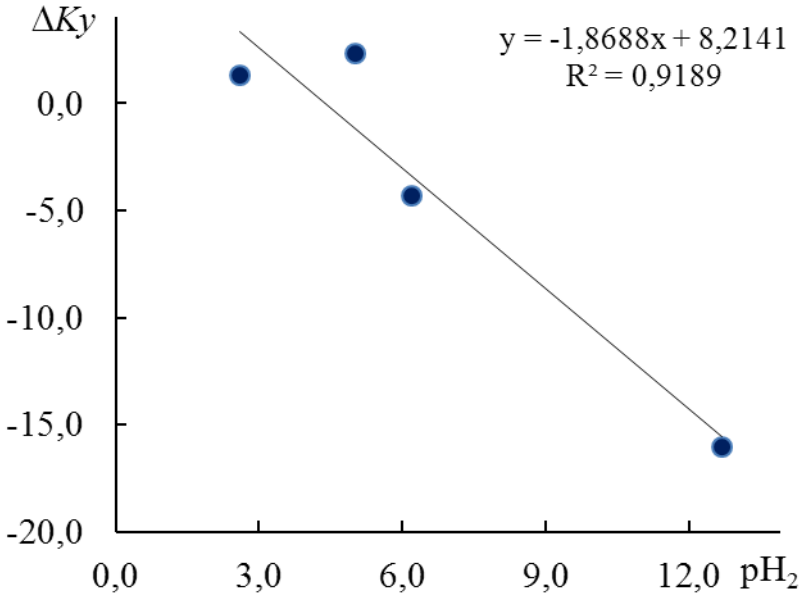


Рис. 2.10. Залежність колориметричної функції Δ*Ky* зразків IBXC-(PEPAH)$_3$Cit-I від pH$_2$ азоіндикаторів.

Для всього ряду досліджених індикаторів (наприклад, рис. 2.11) у складі IBXC на основі PEPAH)$_3$Cit спостерігається таке:

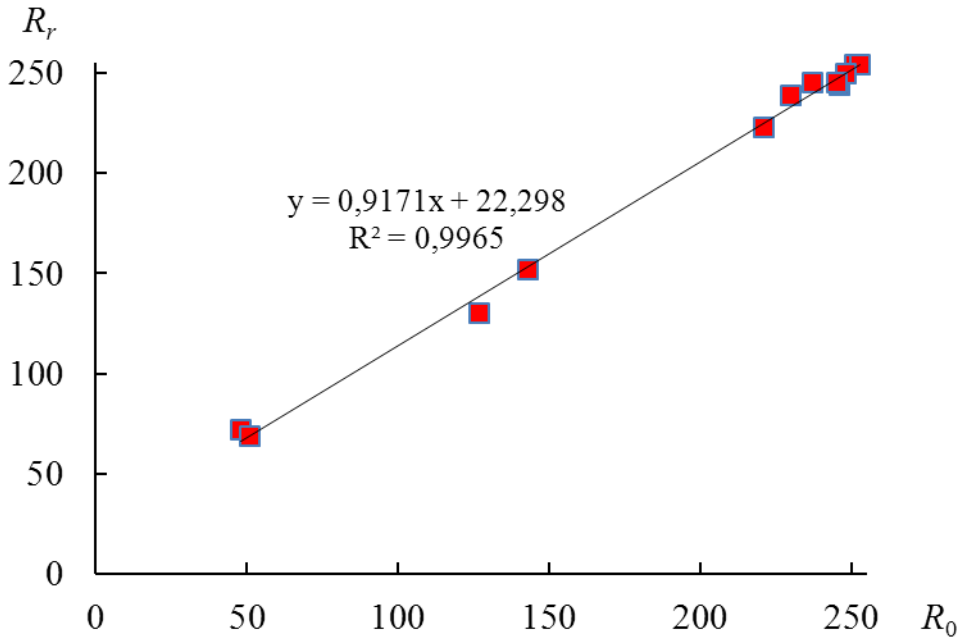


Рис. 2.11. Взаємозвязок колориметричних функцій R_r та R_0 зразків IBXC-(PEPAH)$_3$Cit-I.

$$R_r = 22{,}30 + 0{,}9171 \cdot R_0;\ R^2 = 0{,}9965;\ n = 12, \quad (2.153)$$

$$G_r = 17{,}39 + 0{,}9597 \cdot G_0;\ R^2 = 0{,}9366;\ n = 11 \text{ (крім PR)}, \quad (2.154)$$

$$B_r = 10{,}32 + 0{,}9746 \cdot B_0;\ R^2 = 0{,}9480;\ n = 11 \text{ (крім PR)}, \quad (2.155)$$

$Y_r = 3{,}397 + 1{,}025 \cdot Y_0$; $R^2 = 0{,}9710$; n = 12, (2.156)

$Z_r = 1{,}597 + 1{,}056 \cdot Y_0$; $R^2 = 0{,}9555$; n = 12, (2.157)

$x_r = 0{,}0281 + 0{,}9184 \cdot x_0$; $R^2 = 0{,}9538$; n = 12, (2.158)

$y_r = 0{,}0879 + 0{,}7701 \cdot y_0$; $R^2 = 0{,}9766$; n = 12, (2.159)

$z_r = 0{,}0307 + 0{,}8634 \cdot z_0$; $R^2 = 0{,}9698$; n = 12, (2.160)

$L_r = 11{,}05 + 0{,}8859 \cdot L_0$; $R^2 = 0{,}9486$; n = 11 (крім PR), (2.161)

$a_r = 1{,}927 + 0{,}9691 \cdot a_0$; $R^2 = 0{,}9563$; n = 11 (крім PR), (2.162)

$b_r = 3{,}372 + 0{,}8940 \cdot b_0$; $R^2 = 0{,}9673$; n = 12, (2.163)

$S_r = -264{,}2 + 1{,}102 \cdot S_0$; $R^2 = 0{,}9673$; n = 10 (крім TrOOO, PR), (2.164)

$Ky_r = 2{,}210 + 0{,}9297 \cdot Kg_0$; $R^2 = 0{,}9297$; n = 12, (2.165)

$Gp_r = 16{,}16 + 0{,}7919 \cdot Gp_0$; $R^2 = 0{,}9454$; n = 12, (2.166)

$W_r = 7{,}268 + 0{,}9346 \cdot W_0$; $R^2 = 0{,}9407$; n = 12. (2.167)

Це свідчить про індикацію “спрацьовування” за бренстедівським механізмом.

IBXC-3PEPA-(PEPAH)$_3$Cit-I

Введення PEPA до складу IBXC-(PEPAH)$_3$Cit-I дозволяє розширити спектр Ind ($pH_1 \div pH_2 = 3{,}0 \div 10{,}4$), за допомогою яких можна зафіксувати ELS щодо SO_2. Трифенілметанові барвники у складі IBXC на основі буферної системи поліетиленполіамін – цитрат поліетиленполіамонію (наприклад, рис. 2.12-2.14) ведуть себе таким чином :

$Y_0 = -18{,}73 + 6{,}640 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9886$; n = 4 (крім PR), (2.168)

$x_0 = 0{,}0483 + 0{,}0324 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9797$; n = 4 (крім BXB), (2.169)

$y_0 = 0{,}0838 + 0{,}0284 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9424$; n = 4 (крім BXB), (2.170)

$z_0 = 0{,}8679 + 0{,}0609 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9714$; n = 4 (крім BXB), (2.171)

$L_0 = 15{,}86 + 5{,}949 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9879$; n = 4 (крім PR), (2.172)

$b_0 = -91{,}78 + 11{,}39 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9334$; n = 4 (крім BXB), (2.173)

$Ky_0 = -147{,}3 + 18{,}19 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9691$; n = 4 (крім BXB), (2.174)

$Gp_0 = -346{,}1 + 40{,}4 \cdot pH_2$; $R^2 = 0{,}9665$; n = 4 (крім BXB), (2.175)

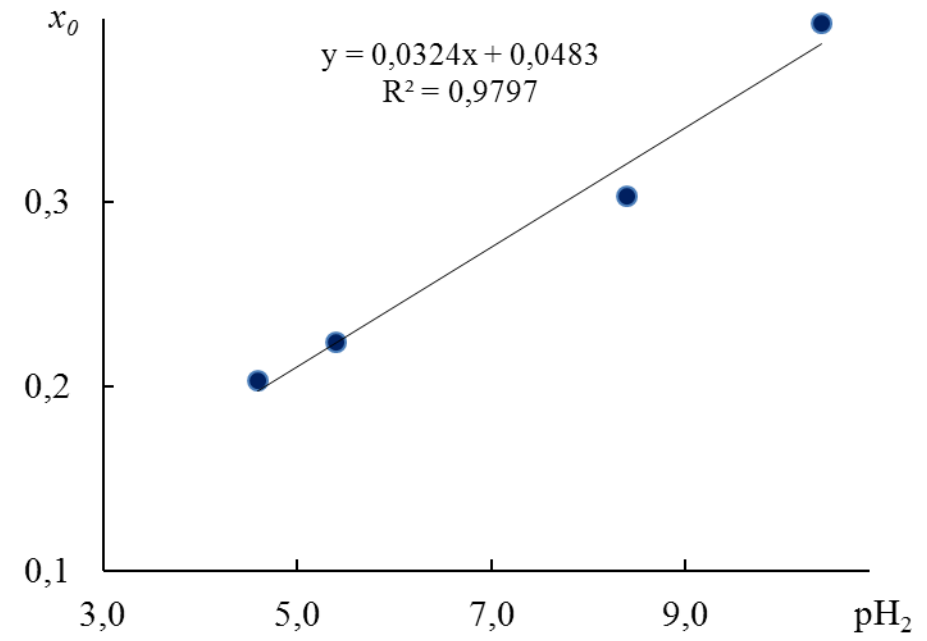


Рис. 2.12. Залежність колориметричної функції x_0 зразків ВХС-ЗРЕРА-(РЕРАН)$_3$Cit-I від pH$_2$ трифенілметанових індикаторів.

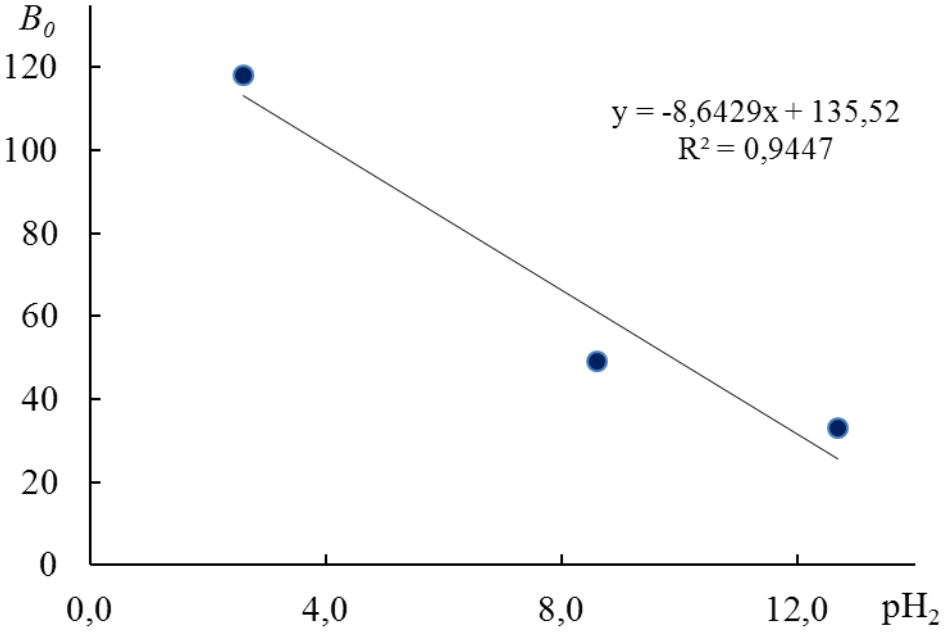


Рис. 2.13. Залежність колориметричної функції B_0 зразків ВХС-ЗРЕРА-(РЕРАН)$_3$Cit-I від pH$_2$ азоіндикаторів.

R_r = -229,9 + 66,21·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9507; n = 4 (крім PR), (2.176)

G_r = 29,93 + 19,24·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9323; n = 4 (крім ВХВ), (2.177)

X_r = -44,15 + 13,35·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9550; n = 4 (крім PR), (2.178)

Y_r = -13,09 + 6,486·p$K_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9896; n = 4 (крім ХО), (2.179)

L_r = 3,316 + 9,619·pK$_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9182; n = 4 (крім PR), (2.180)

ΔKy = -6,051 + 1,871·pK$_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9887; n = 4 (крім PR), (2.181)

A = -8,397 + 2,869·pK$_{4\text{-OH}}$; R^2 = 0,9358; n = 4 (крім PR). (2.182)

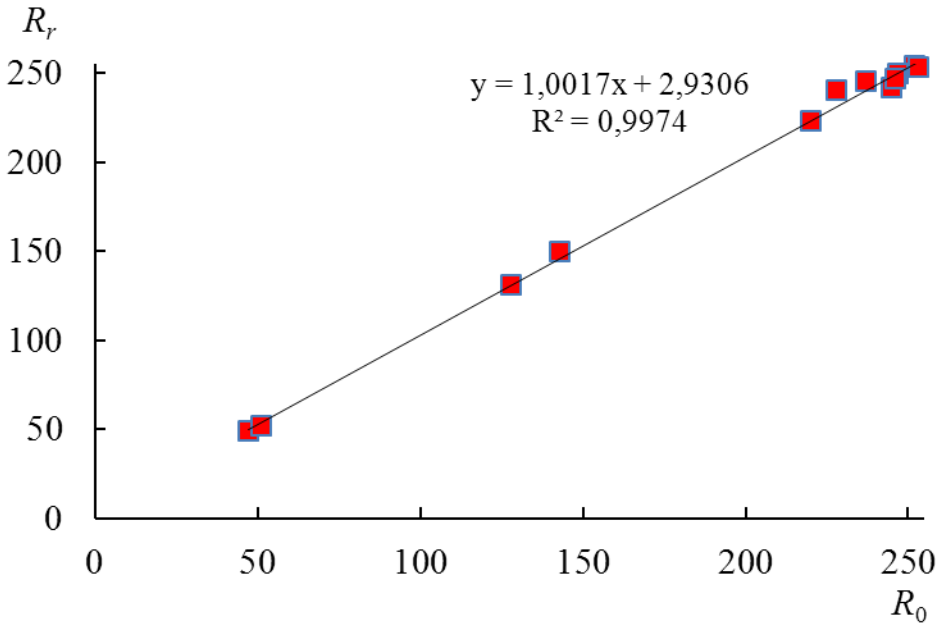


Рис. 2.14. Взаємозвязок колориметричних функцій R_r та R_0 зразків ІВХС-ЗРЕРА–(РЕРАН)$_3$Cit-I.

Для моноазоіндикаторів характерні такі закономірності:

B_0 = 135,5 + -8,6429·pH$_2$; R^2 = 0,9447; n = 3 (крім MR), (2.183)

y_0 = 0,4354 – 0,0595·pH$_2$; R^2 = 0,9952; n = 3 (крім TrO), (2.184)

Ky_0 = -33,90 + 12,28·pH$_2$; R^2 = 0,9982; n = 3 (крім TrOO), (2.185)

b_r = 5,253 + 4,835·pH$_1$; R^2 = 0,9973; n = 3 (крім TrOO), (2.186)

Ky_r = 9,022 + 7,015·pH$_1$; R^2 = 0,9773; n = 3 (крім TrOO), (2.187)

ΔL= -1,067 – 0,6667·pH$_1$; R^2 = 0,9999; n = 3 (крім TrO), (2.188)

ΔA= -5,566 + 2,697·pH$_1$; R^2 = 0,9628; n = 4, (2.189)

ΔB= -4,749 + 1,942·pH$_1$; R^2 = 0,9276; n = 4, (2.190)

ΔKy = 5,556 - 1,944·pH$_1$; R^2 = 0,9976; n = 3 (крім TrO), (2.191)

ΔE_{76} = -5,158 + 3,344·pH$_1$; R^2 = 0,9607; n = 4, (2.192)

ΔW= -2,458 + 1,703·pH$_1$; R^2 = 0,9524; n = 4, (2.193)

A_R = -0,0059 + 0,0005·pH$_1$; R^2 = 0,9976; n = 4, (2.194)

A_T = 0,1461 + 0,070·pH$_1$; R^2 = 0,9446; n = 4, (2.195)

A = -14,39 + 9,416·pH$_1$; R^2 = 0,9446; n = 4. (2.196)

Для всіх досліджених індикаторів у складі ІВХС-3РЕРА-(РЕРАН)$_3$Cit-I потрібно звернути уваги на такі залежності:

R_r = 2,931 + 1,002·R_0; R^2 = 0,9965; n = 12, (2.197)

G_r = -2,075 + 1,097·G_0; R^2 = 0,9366; n = 11 (крім PR), (2.198)

X_r = 2,044 + 1,069·X_0; R^2 = 0,9346; n = 12, (2.199)

Y_r = -2,223 + 1,200·Y_0; R^2 = 0,9244; n = 11 (крім PR), (2.200)

x_r = 0,0049 + 0,9552·x_0; R^2 = 0,9458; n = 12, (2.201)

y_r = 0,0144 + 0,9649·y_0; R^2 = 0,9949; n = 12, (2.202)

z_r = 0,0212 + 0,9532·z_0; R^2 = 0,9726; n = 12, (2.203)

b_r = 0,3083 + 0,9421·b_0; R^2 = 0,9668; n = 12, (2.204)

Ky_r = -0,9035 + 0,9261·Ky_0; R^2 = 0,9552; n = 12, (2.205)

Gp_r = -5,119 + 0,9635·Gp_0; R^2 = 0,9761; n = 12. (2.206)

Для колориметричних функцій зразків ІВХС-І на основі солі (РЕРАН)$_3$Cit та буферної системи 3РЕРА–(РЕРАН)$_3$Cit відмічено симбатні залежності (наприклад, рис. 2.15):

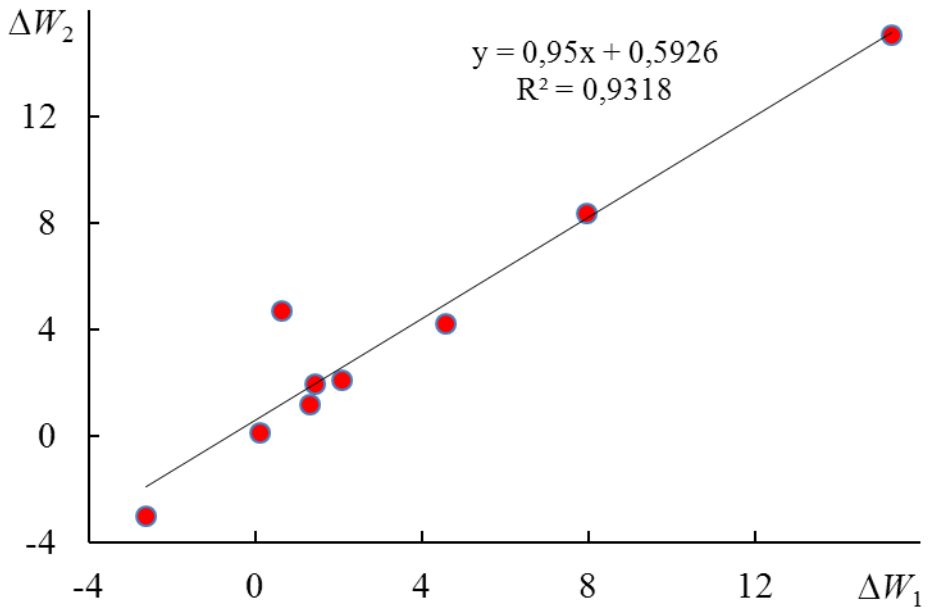


Рис. 2.15. Взаємозвязок колориметричних функцій ΔW_1 та ΔW_2 зразків ІВХС-(РЕРАН)$_3$Cit-I та ВХС-3РЕРА-(РЕРАН)$_3$Cit-I, відповідно.

.

R_0(6PEPA-H_3Cit) = 0,9998·R_0(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9988; n = 12, (2.207)

G_0(6PEPA-H_3Cit) = 0,9995·G_0(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9995; n = 12, (2.208)

B_0(6PEPA-H_3Cit) = 1,0002·B_0(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9997; n = 12, (2.209)

R_r(6PEPA-H_3Cit) = -21,14 + 1,090·R_r(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9988; n = 12, (2.210)

G_r(6PEPA-H_3Cit) = -13,99 + 1,090·G_r(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9995; n = 12, (2.211)

B_r(6PEPA-H_3Cit) = 3,964 + 0,9790·B_r(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9759; n = 12, (2.212)

ΔK_y(6PEPA-H_3Cit) = -0,1637 + 0,9779·ΔK_y(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9274; (2.213)
n = 9 (крім TrO, BCG, BPB),

ΔE_{76}(6PEPA-H_3Cit) = 1,042 + 0,827·ΔE_{76}(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9827; (2.214)
n = 9 (крім TrO, BCG, BPB),

ΔW(6PEPA-H_3Cit) = 0,5926 + 0,950·ΔW(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9318; (2.215)
n = 9 (крім TrO, BCG, BPB)

A_T(6PEPA-H_3Cit) = -0,0045 + 1,010·A_T (3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9796; (2.216)
n = 9 (крім TrO, BCG, BPB)

CR(6PEPA-H_3Cit) = -0,003 + 1,005·CR(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9705; (2.217)
n = 9 (крім TrO, BCG, BPB)

A(6PEPA-H_3Cit) = 2,953 + 0,944·A(3PEPA-H_3Cit); R^2 = 0,9705; (2.218)
n = 9 (крім TrO, BCG, BPB)

Однак, взаємозв'язки між колориметричними функціями початкових ("спрацьованих") зразків IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I та IBXC-3MEA–$(MEAH)_3$Cit-I, IBXC-$(MEAH)_3$Cit-I та IBXC-$(PEPAH)_3$Cit-I не простежуються.

Під час "спрацьовування" більшості зразків IBXC-I по діоксиду сірки відбувається їх знебарвлення (табл. 2.2, 2.3), про що також свідчать позитивні значення ΔW та негативні A_T. В якості аналітичного сигналу "спрацьовування" зразків IBXC-I нами вибрана величина загального поглинання, подібно [1], абсолютне значення якої для IBXC-I зменшується у рядах індикаторів, відповідно:

Na_3Cit:	BPB (0,071) < CoR (0,028) < TrO (0,024) < TrOOO (0,001) < MR (-0,002) < AZ (-0,005) < BXB (-0,022) < PR (-0,037) < TrOO (-0,102);
$MEAH_3Cit$:	TrOO (0,114) < BPB (0,077) ≈ TrO (0,071) < CoR (0,005) < XO (-0,008) ≈ BXB (-0,011) < AZ (-0,064) < MR (-0,093) < BCG (-0,270) < LA (-0,317) < TrOOO (-0,689) < PR (-0,744);
$3MEA\text{-}(MEAH)_3Cit$:	TO (0,019) < CoR (0,084) < TOOO (-0,063) < TOO (-0,072) < XO (-0,099) < BPB (-0,103) < LA (-0,115) < PR (-0,140) < MR (-0,159) < AZ (-0,163) < BXB (-0,516) < BCG (-0,597);
$(PEPAH)_3Cit$:	CoR (0,160) < BXB (0,108) < LA (-0,017) ≈ XO (-0,018) < TrOO (-0,024) < AZ (-0,042) < MR (-0,073) < TrO (-0,208) < BPB (-0,264) < BCG (-0,303) < PR (-0,334) < TrOOO (-0,360);
$3PEPA\text{-}(PEPAH)_3Cit$:	CoR (0,181) < BXB (0,108) < BCG (-0,005) < TOO (-0,019) < BPB (-0,025) ≈ XO (-0,026) < AZ (-0,042) < MR (-0,066) < LA (-0,086) < PR (-0,326) < TOOO (-0,371) < TO (-0,656).

ВИСНОВКИ

На основі даних хімічної колориметрії встановлено особливості кислотно-основної поведінки імпрегнованих волокнистих хемосорбентів на основі цитратних солей та буферних систем з індикацією “спрацьовування” по діоксиду сірки.

1. Встановлено, що забарвлення більшості вихідних зразків ІВХС-І відмінне від забарвлення класичних бренстедівських основ і суттєво залежить не лише від будови Ind, а й природи реагентів, що входять до їх складу. Це зумовлено специфічними взаємодіями між аніонами $HOC_3H_4(COO^-)_3$, амонійними катіонами та аніонними формами барвників.
2. Цитрат-аніони за рахунок конкурентної реакції із іонами H^+ перешкоджають його зв’язуванню із аніонними формами кислотно-основних індикаторів із широким інтервалом переходу забарвлення ($pH_1 \div pH_2$ = 1,3 ÷12,7), що не дозволяє візуально зафіксувати момент “спрацьовування” зразків ІВХС-Na_3Cit-І по діоксиду сірки.
3. Моноетаноламонійні катіони за рахунок Н-звязування із аніонами $HOC_3H_4(COO^-)_3$ утворюють асоціати, що сприяє візуальній фіксації вказаного моменту за допомогою Ind ($pH_1 \div pH_2$ = 1,3 ÷ 12,7, крім ВХВ). Проте, ВХВ у складі ІВХС-І на основі буферної системи “моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію” дозволяє зафіксувати цей момент, однак інтервал $pH_1 \div pH_2$ індикаторів “end life service” (ELS) звужуються до 3,0 ÷ 10,4.
4. Цитрат поліетаноламонію у складі ІВХС-І зумовлює слабо кислу реакцію (pH = 5,45) його поверхні. Проте, LA, TrOOO, BCG у складі ІВХС-$(РЕРАН)_3$Cit -І дозволяють візуально зафіксувати їх ESL щодо SO_2. Додавання РЕРА до складу ІВХС-$(РЕРАН)_3$Cit-І спричинює розширення спектру кислотно-основних індикаторів ($pH_1 \div pH_2$ = 3,0 ÷ 10,4), за допомогою яких можна візуально зафіксувати вказаний момент.
5. Зміна забарвлення досліджених ІВХС-І на основі цитратів натрію, моноетаноламонію та поліетиленполіамонію, а також буферних систем

моноетаноламін – цитрат моноетаноламонію та поліетиленамін – цитрат поліетиленполіамонію під час хемосорбції SO_2 перебігає за бренстедівським механізмом. Цитрат іони виступають як інгібітори окисно-відновної взаємодії S(IV)оксианіонів із азоіндикаторами.

6. На основі проведеної обробки експериментальних даних з колориметричної поведінки ряду кислотно-основних індикаторів у складі хемосорбентів SO_2 показано, що при виготовлені протигазових фільтрів респіраторного призначення рекомендується використовувати ІВХС-І на основі цитрату моноетаноламонію (Ind = Тропеолін ООО та феніловий червоний).
7. Встановлені кореляції дозволяють прогнозувати колориметричну поведінку хемосорбентів (на основі цитратних солей та буферних сумішей) діоксиду сірки з пасивною індикацією моменту “спрацьовування” поглинальної ємності. Встановлені закономірності планується використовувати в подальшому при розробці хемосорбентів кислих газів з активною індикацією “спрацьовування”.

За результатами дипломної роботи опубліковано:

1. Bienkovska T., Khoma R., Vatral O., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Menchuk V.V. *Impregnated fibrous chemisorbents for the colorimetric detection of ammonia*. Ukr. Chem. J. 2022. Vol. 88, N 12. P. 175-188. https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.12.2022.175-188
2. Бєньковська Т.С., Ватраль О.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. *Цитратні буферні системи – хемосорбенти кислих або/і основних газів*. Збірник тез доповідей XXII Наукової молодіжної конф. “Проблеми та досягнення сучасної хімії” 14-15 вересня 2023 р., м. Одеса. С. 30.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Khoma R.E., Ennan A.A.-A., Bienkovska T.S., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Mykhailova T.V. *The impregnated fibrous chemisorbents for colorimetric detection of the sulfur dioxide*. Укр. хім. журн. 2022. Т. 87, № 1. С. 35-48. DOI: 10.33609/2708-129X.88.01.2022.35-48
2. Патент України на корисну модель UA143599, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М.* u201912042; заявл. 19.12.2019; опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
3. Патент України на корисну модель UA143863, B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М.* u202002241; заявл. 06.04.2020; опубл. 10.08.2020. Бюл. № 15.
4. Патент України на корисну модель UA148513. МПК B01D 39/00, D06M 11/83, D06M 13/467, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу *Еннан А.А.-А, Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М.* № u202008064; заявл. 16.12.2020; опубл. 19.08.2021. Бюл. № 33.
5. Патент України на корисну модель UA149468. МПК B01D 39/08. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. *Еннан А.А.-А, Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М.* № u202008065; заявл. 16.12.2020; опубл. 24.11.2021. Бюл. № 47.
6. Патент України на корисну модель UA151458. МПК B01D 39/00, D06M 11/463, A62D 9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Бєньковська Т.С.* № u202200041; заявл. 04.01.2022; опубл. 28.07.2022. Бюл. № 30.
7. Патент України на корисну модель UA151459. МПК B01D 39/00, D06M 13/463, A62D 9/00. Спосіб просочування фільтруючого матеріалу. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М., Бєньковська Т.С.* № u202200042; заявл. 04.01.2022; опубл. 28.07.2022. Бюл. № 30.

8. Патент України на корисну модель UA153990. МПК B01D 39/00, D06 M13/463, A62 D9/00. Спосіб отримання хемосорбційного матеріалу. *Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Бєньковська Т.С., Ішков Ю.В., Водзінський С.В.* № u202301032; заявл. 14.03.2023; опубл. 27.09.2023. Бюл. № 39.
9. Патент України на корисну модель UA124684, МПК B01D 39/00 Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. *Еннан А.А., Хома Р.Є., Захаренко Ю.С., Абрамова Н.М.* № u201707156. Заявл. 07.07.2017.Опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.
10. Патент України на корисну модель UA133694. МПК B01D 39/00. Просочуючий склад для одержання хемосорбенту-амфоліту. *Еннан А.А.-А., Хома Р.Є., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М.* № u201808221; заявл. 25.07.2018; опубл. 25.04.2019. Бюл. № 8.
11. *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, N 1. P. 21-26. https://doi.org/10.1007/s10812-018-0605-9
12. Хома Р.Є., Еннан А.А.-А., Бєньковська Т.С., Бугова Є.Ю., Осадчий Л.Т., Менчук К.М. *Кислотно-основні властивості системи моноетаноламін – тропеолін ООО – вода в присутності HCl, $HClO_4$, H_2SO_4 та SO_2*. Вісник ОНУ. Хімія. 2021. Т. 26, № 4. С. 26-38. DOI: 10.18524/2304-0947.2021.4(80).248292
13. Хома Р.Є., Бєньковська Т.С., Бугова Є.Ю., Осадчий Л.Т., Водзінський С.В., Топоров С.В. *Кислотно-основні властивості систем SO_2 – Am (KOH) – Тропеолін ООО – H_2O (Am – етаноламіни, морфолін)*. Вісник ОНУ. Хімія. 2022. Т. 27, № 3. С. 43-52. DOI: 10.18524/2304-0947.2022.3(83).268625
14. Bienkovska T., Khoma R., Vatral O., Dlubovskii R.M., Vodzinskii S.V., Menchuk V.V. *Impregnated fibrous chemisorbents for the colorimetric detection of ammonia*. Ukr. Chem. J. 2022. Vol. 88, N 12. P. 175-188. DOI:10.33609/2708-129X.88.12.2022.175-188
15. CDC, Respirator trusted-source information. In: The National Personal Protective Technology Laboratory (NPPTL), 2011. URL: https://www.cdc.gov/niosh/npptl/default.html

16. Greenawald L.A., Snyder J.L., Fry N.L., Sailor M.J., Boss G.R., Finklea H.O., Bell S. *Development of a cobinamide-based end-of-service-life indicator for detection of hydrogen cyanide gas*. Sensors and Actuators B: Chem. 2015. Vol. 221. P.379-385. DOI: 10.1016/j.snb.2015.06.085
17. Rose-Phersson S., Williams M.L. *Integration of Sensor Technologies in Respirator Vapor Cartridges as End-of-Service Life Indicators: Literature and Manufacturers Review and Research*. Roadmap, 2005. 37 p.
18. Soni V., Singh P., Shree V., Goel V. *Effects of VOCs on human health*. In Sharma N., et al. editors: Air pollution and control. Springer Singapore, 2018. P. 119–142. DOI: 10.1007/978-981-10-7185-0_8
19. Mills D. Chapter 30 - *Health and safety*. In book: Pneumatic conveying design guide. Butterworth-Heinemann. Ed. by Mills D. 2016. P. 689–712. DOI: 10.1016/B978-0-08-100649-8.00030-5
20. Decaens J., Vermeersch O. *23-Wearable technologies for personal protective equipment: embedded textile monitoring sensors, power and data transmission, end-life indicators*. In Koncar V. Smart textiles and their applications, Oxford, Woodhead, 2016. P. 519–537. DOI: 10.1016/B978-0-08-100574-3.00023-0
21. Reddy S.C., Valderrama A.L., Kuhar D.T. *Improving the use of personal protective equipment: applying lessons learned*. Clin Infect Dis 69 (Suppl. 3). 2019. P. S165–S170. DOI: 10.1093/cid/ciz619
22. Barro-Torres S., Fernandez-Carames T.M., Perez-Iglesias H.J., Escudero C.J. *Real-time personal protective equipment monitoring system*. Comput. Commun. 2012. Vol. 36, N 1. P. 42–50.
23. Mulvey D., Mayer J., Visnovsky L., Samore M., Drews F. *Frequent and unexpected deviations from personal protective equipment guidelines increase contamination risks*. Am. J. Infect. Control. 2019. Vol. 47, N 9. P. 1146–1147. DOI: 10.1016/j.ajic.2019.03.013
24. Favas G. *End of service life indicator (ESLI) for respirator cartridges. Part 1: literature review*. Human Protection & Performance Division-Defence Science and Technology Organisation. Australia, 2005. 49 p.

25. Checky M., Frankel K., Goddard D., Johnson E., Thomas J.C., Zelinsky M., Javner C. *Evaluation of a passive optical based end of service life indicator (ESLI) for organic vapor respirator cartridges*. J. Occup. Environ. Hyg. 2016. Vol. 13, N 2. P. 112–120. DOI: 10.1080/15459624.2015.1091956
26. Das M., Roy S. *Polypyrrole and associated hybrid nanocomposites as chemiresistive gas sensors: a comprehensive review*. Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. Vol. 121. An 105332. DOI: 10.1016/j.mssp.2020.105332.
27. Hruska F. *Trends in the sensor development. In Intelligent systems in cybernetics and automation theory*. Ed. by Silhavy R. Cham. Springer International Publishing, 2015. P. 45–55.
28. Beluomini M.A., Silva J.L., Sá A.C., Buffon E., Pereira T.C., Stradiotto N.R. *Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials: a review.* J. Electroanal. Chem. 2019. Vol. 840. P. 343–366. DOI: 10.1016/j.jelechem.2019.04.005
29. Wang J., Fan S., Xia Y., Yang C., Komarneni S. *Room-temperature gas sensors based on ZnO nanorod/Au hybrids: visiblelight-modulated dual selectivity to NO_2 and NH_3*. J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 381. An 120919. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120919
30. Tung T.T., Tran M.T., Feller J.-F., Castro M., Ngo T.V., Hassan K., Nine M.J.. Losic D. *Graphene and metal organic frameworks (MOFs) hybridization for tunable chemoresistive sensors for detection of volatile organic compounds (VOCs) biomarkers*. Carbon. 2020. Vol. 159. P. 333–344. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.12.010
31. Li X., Zhang L., Yang Z., Wang P., Yan Y., Ran J. *Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: a review*. Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 235. An 116213. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116213
32. Carta M., Msayib K.J., McKeown N.B. *Novel polymers of intrinsic microporosity (PIMs) derived from 1,1-spiro-bis(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)-based monomers.* Tetrahedron Lett. 2009. Vol. 50, N 43. P. 5954–5957. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.08.032

33. McKeown N.B. *Polymers of intrinsic microporosity (PIMs).* Polymer. 2020. Vol. 202. An 122736. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122736

34. Stanovsky P., Karaszova M., Petrusova Z., Monteleone M., Jansen J.C., Comesaña-Gándara B., McKeown N.B., Izak P. *Upgrading of raw biogas using membranes based on the ultrapermeable polymer of intrinsic microporosity PIM-TMN-Trip.* J. Membr. Sci. 2021. Vol. 618. An 118694. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118694

35. Wang L., Zhao Y., Fan B., Carta M., Malpass-Evans R., McKeown N.B., Marken F. *Polymer of intrinsicmicroporosity (PIM) films andmembranes in electrochemical energy storage and conversion: a mini-review*. Electrochem. Commun. 2020. Vol. 118. An 106798. DOI: 10.1016/j.elecom.2020.106798

36. Budd P.M., Ghanem B.S. Makhseed S., McKeown N. B., Msayib K.J., Tattershall C.E. *Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials.* Chem. Commun. 2004. Vol. 4, N 2. P. 230–231. DOI: 10.1039/b311764b

37. Saeed T., Naeem A., Din I.U., Alotaibi M.A., Alharthi A.I., Khan I.W., Khan N.H., Malik T. *Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants.* Microchem. J. 2020. Vol. 159. An 105579. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105579

38. Safaei M., Foroughi M.M., Ebrahimpoor N., Jahani S., Omidi A., Khatami M.*A review on metal-organic frameworks: synthesis and applications*. TrAC Trends Anal. Chem. 2019. Vol. 118. P. 401–425. DOI: 10.1016/j.trac.2019.06.007

39. Cai X. Xie Z., Li D., Kassymova M., Zang S.-Q., Jiang H.-L. *Nano-sized metal-organic frameworks: synthesis and applications.* Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 417. An 213366. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213366

40. Deng Y., Wu Y., Chen G., Zheng X., Dai M., Peng C. *Metal-organic framework membranes: recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation*. Chem. Eng. J. 2021. Vol. 405. An 127004. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127004

41. Wang Q., Astruc D. *State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis*. Chem. Rev. 2020. Vol. 120, N 2. P. 1438–1511. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00223

42. Joe H.E., Yun H., Jo S.-H., Jun M.B.G., Min B.-K. *A review on optical fiber sensors for environmental monitoring.* Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol. 2018. Vol. 5, N 1. P. 173–191. DOI: 10.1007/s40684-018-0017-6

43. Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Хома Р.Є. *Роль води у процесах хемосорбції газів сорбційно-активними матеріалами*. Вісник ОНУ. Хімія. 2021. Т. 26. № 3. С. 6-26. DOI: 10.18524/2304-0947.2021.3(79).240717

44. Ennan A.A.-A., Khoma R.E., Dlubovskiy R.M., Zakharenko Y.S., Abramova N.N., Mikhaylova T.V., Barbalat D.O. *Effect of Modifying Additives on Chemosorption of Sulfur (IV) Oxide by Fibrous Material Impregnated with Polyethylenepolyamine*. Вісник ОНУ. Хімія. 2020. Т. 25, № 4. С. 56-73. DOI: 10.18524/2304-0947.2020.4(76).216927

45. Патент України на корисну модель UA 147596. МПК D06M 10/00, A62D 9/00 *Спосіб просочування фільтруючого матеріалу*. Хома Р.Є., Еннан А.А.-А., Длубовський Р.М., Абрамова Н.М. № u202006340; заявл. 30.09.2020; опубл. 26.05.2021, Бюл. № 21.

46. Liu W., Hu W., Liu J. *Study on the photoreductive decolorization of azo dyes by sulfite aqua. A*IP Conf. Proc. 2017. Vol. 1794, N 1. P. 050006-1 – 050006-8. DOI: 10.1063/1.4971952

47. Khoma R.E., Shestaka A.A., Shishkin O.V., Baumer V.N., Brusilovskii Yu.E., Koroeva L.V., Ennan A.A., Gel'mbol'dt V.O. *Features of interaction in the sulfur(IV) oxide-hexamethylenetetramine-water system: A first example of identification of the product with a sulfur-carbon bond.* Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81, N 3. P. 620. DOI: 10.1134/S1070363211030352

48. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1989. 448 с.

49. Ennan A.A., Dlubovskiy R.M., Abramova N.N., Khoma R.E. *Chemisorption of Sulfur Dioxide by Polyethylenepolyamine Impregnated Fibrous Materials. 2. The Study of Water Vapor Influence on Preadsorbtion SO_2 Chemisorption by Fibrous*

Materials. Вісник ОНУ. Хімія. 2014. Т. 19, № 3. С. 20-30. DOI: 10.18524/2304-0947.2014.3(51).40356.

50. *National Library of Medicine*. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/
51. *Center for Disease Contol and Prevention*. URL: https://www.cdc.gov/
52. *Sodium citrate. ESH Support.* URL: www.santos.com
53. Хома Р.Є. *Кислотно-основна взаємодія та сульфоокиснення при хемосорбції оксиду сульфуру (IV) водними розчинами алкіламінів:* Дис. …докт. хім. наук: 02.00.01. Київ, 2019. 427 с.
54. *Processing of JPEG photos online*. Available at https://www.imgonline.com.ua
55. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. *Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects*. Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70, N 5. P. 357–372. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
56. Хома Р.Є., Бєньковська Т.С., Циганенко К.В., Карич А.М., Кононченко А.Р. *Кислотно-основна та електрохімічна поведінка розчинів лимонна кислота – моноетаноламін (поліетиленполіамін) – вода.* J. Chem. Technol. 2024. Vol. 32, N 1. P. 30-42. DOI: 10.15421/jchemtech.v32i1.292412
57. Циганенко К.В., Бєньковська Т.С. *Взаємодія діоксиду сірки з водними розчинами амонієвих цитратів моноетаноламіну та поліетиленполіаміну*. Зб. тез доповід. 80-ї звітної студент. наук. конф. ОНУ імені І.І. Мечникова, секція “Хімія”. 23-25 квітня 2024 р., Одеса. С. 33-34.