

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Теоретическая и прикладная химия»**

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.х.н., доцент кафедры
физической и аналитической химии
ЧелГУ

_____ С.Е. Працкова
« ____ » _____ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
профессор

_____ О.К. Шарутина
« ____ » _____ 2020 г.

**Кинетико-фотометрическое определение гидразина по ингибированию
окисления малахитового зелёного бромат-ионом**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ЮУрГУ – 04.03.01. 2020. 306-03-007. ВКР**

Руководитель, к.х.н., доцент

_____ Е.И. Данилина
« ____ » _____ 2020 г.

Автор

Студент группы ЕТ – 431

_____ Д.М. Захарова
« ____ » _____ 2020 г.

Нормоконтролер, к.х.н, доцент

_____ О.Н. Груба
« ____ » _____ 2020 г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Захарова Д.М. Кинетико-фотометрическое определение гидразина по ингибированию окисления малахитового зелёного бромат-ионом – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-431, 2020. – 87 с., 37 ил., 23 табл., библиогр. список – 47 наим., 6 прил.

Кинетико-фотометрическое определение, ингибирование, реакции окисления, гидразин, малахитовый зелёный.

Кинетико-фотометрический метод был предложен для исследования реакции окисления малахитового зелёного бромат-ионом, применяющейся для определения гидразина благодаря его ингибирующему действию на реакцию окисления.

Цель данной работы – разработка метода определения гидразина с использованием красителя, ранее не применявшегося для этой цели, малахитового зелёного (MG), по ингибирующему действию гидразина на окисление MG броматом калия; оптимизация условий протекания реакции, определение метрологических характеристик метода.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- исследование литературы по заданной теме;
- исследование влияния условий реакции на ход ее протекания и на величину аналитического сигнала;
- расчет метрологических характеристик полученной методики;
- анализ водных объектов.

Повышенные концентрации гидразина оказывают негативное влияние на организм человека. Данную методику можно использовать для анализа водных объектов. Оптимальными условиями для определения являются: $2,6 \cdot 10^{-2}$ М HCl, $3,0 \cdot 10^{-4}$ М KBrO₃, 0,1 М KCl, $2,4 \cdot 10^{-5}$ М малахитового зелёного. Предел обнаружения гидразина составляет $7,15 \cdot 10^{-6}$ М, зависимость скорости реакции от концентрации аналита линейна в области $(0,3-1,8) \cdot 10^{-4}$ М гидразина.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Кинетические методы анализа.....	8
1.1.1 Общие представления о кинетических методах анализа.....	8
1.1.2 Классификация кинетических методов анализа	9
1.1.3 Применение кинетических методов.....	11
1.2 Методы определения гидразина и его производных.....	14
1.2.1 Титриметрические методы.....	14
1.2.2 Электрохимические методы.....	15
1.2.3 Спектрофотометрические методы.....	16
1.2.4 Спектрофлуориметрические методы	18
1.2.5 Хроматографические методы.....	19
1.2.6 Кинетические методы определения гидразина	21
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	26
2.1 Приборы и реактивы	26
2.2 Методика определения гидразина в воде	26
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	27
3.1 Спектр поглощения малахитового зелёного	27
3.2 Кинетические кривые	28
3.3 Варьирование кислотности среды в реакционной системе	31
3.4 Влияние концентрации бромата калия на скорость реакции	34
3.5 Варьирование концентрации хлорида калия в реакционной системе	36
3.6 Исследование влияния концентрации малахитового зелёного в реакционной системе.....	38
3.7 Влияние концентрации гидразина на начальную скорость реакции	40
3.8 Метрологические характеристики.....	45
3.9 Определение гидразина в пробах воды.....	46
3.9.1 Определение гидразина в водопроводной воде	46
3.9.2 Определение гидразина в озёрной воде	51
ВЫВОДЫ	54
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	55
ABSTRACT	59
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	60
ПРИЛОЖЕНИЕ А	60
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	61
ПРИЛОЖЕНИЕ В	77
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	80
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	81
ПРИЛОЖЕНИЕ Е.....	82

ВВЕДЕНИЕ

Гидразин – неорганическое соединение с химической формулой N_2H_4 , является высокореактивным основанием и восстановителем, бесцветная и сильно гигроскопичная жидкость с неприятным запахом, смешивается с водой в любых соотношениях.

Гидразин и его производные (различные гидразины: метилгидразин, несимметричный диметилгидразин и их смесь – аэрозин) широко применяются при производстве ракетного топлива, т.к. при их быстром сгорании образуется большое количество тепла. Гидразин применяется в органическом синтезе, в производстве пластмасс, резины, взрывчатых веществ, как восстановитель при выделении золота из растворов, при производстве спандекса (в качестве катализатора полимеризации), сельском хозяйстве (при производстве инсектицидов), в качестве ингибиторов коррозии в трубах горячего водоснабжения, в промышленности [1].

Неблагоприятное воздействие на здоровье людей, живущих рядом с опасными отходами гидразина или его производных подробно описаны в литературе: sensibilization кожи, раздражение глаз, амилоидоз и гемосидероз печени, амилоидоз щитовидной железы, проблемы с дыхательными путями, а также системное отравление [2].

Однако некоторые гидразины могут применяться в качестве лекарственных средств. Например, гидразина сульфат применяется для лечения злокачественных опухолей – рак лёгкого, молочных желёз, желудка, поджелудочной железы, гортани, эндометрия, шейки матки, саркома мягких тканей, фибросаркома, нейробластома, лимфогранулематоз, лимфосаркома (монотерапия или в составе полихимиотерапии) [3].

Вследствие высоких токсических свойств гидразинов содержание этих соединений в воздухе и воде нормируются, и проблема разработки методик определения гидразинов является актуальной. ПДК гидразина в питьевой воде установлена на уровне $0,01 \text{ мг/дм}^3$ [4]. Существует множество методик определения гидразинов: различные спектрофотометрические методы, электроаналитические методы, жидкостная и газовая хроматография.

В данной работе описан предложенный впервые кинетико-фотометрический метод определения гидразина, основанный на реакции окисления малахитового зеленого бромат-ионом. Кинетико-фотометрические методы определения гидразина просты, высокочувствительны и часто используются для определения гидразина и его производных в водных растворах, основываясь на восстановительных свойствах гидразина.

По результатам данной работы написаны тезисы для XXX Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии».

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Кинетические методы анализа

1.1.1 Общие представления о кинетических методах анализа

Кинетические методы анализа основаны на зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ (в случае каталитической реакции и от концентрации катализатора), что отображено в формуле (1):

$$v = K \cdot c_A^m \cdot c_B^n \cdot c_{kat}^p, \quad (1)$$

где v – скорость реакции;

K – константа скорости каталитической реакции;

c_A , c_B и c_{kat} – концентрации реагирующих веществ и катализатора;

m , n и p — показатели степени при концентрациях реагентов и катализатора (обычно $p = 1$).

Определяемое вещество может расходоваться в процессе реакции, быть её катализатором, а также активатором или ингибитором действия катализатора.

Химическое равновесие достигается, когда скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми, в результате чего концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными.

Химические реакции можно условно разделить на две категории по скорости достижения равновесного состояния:

1) Быстрые реакции: период полупревращения составляет меньше десяти секунд.

2) Медленные реакции: период полупревращения более 10 секунд.

Большинство методов химического анализа используют реакции первого типа, но в кинетических методах преимущественно используются реакции, протекающие с меньшими скоростями.

Аналитическим сигналом в кинетических методах является скорость процесса или пропорциональная ей величина, при определении нескольких веществ используют различие в скоростях процессов, которое для близких по свойствам химических соединений обычно больше, чем различие в термодинамических характеристиках систем [5].

Индикаторная реакция – это реакция, скорость которой измеряется, а индикаторным веществом является то вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости процесса.

Индикаторные реакции могут быть основаны на катализе окислительно-восстановительных реакций, реакций замещения в координационной сфере ионов металлов, реакций гидролиза и декарбоксилирования органических соединений.

К индикаторной реакции предъявляют ряд требований:

1) Концентрация определяемого компонента за время наблюдения практически не должна меняться. Катализатор в ходе реакции не расходуется. Если определяемым является одно из реагирующих веществ (некаталитический вариант метода), то с достаточной точностью его можно определять в тот начальный период, когда его концентрация изменяется менее чем на 5%.

2) Необходимо наличие быстрого, простого, доступного метода наблюдения за скоростью индикаторной реакции (т. е. за изменением концентрации индикаторного вещества во времени).

3) Скорость индикаторной реакции должна находиться в определенных пределах, оптимальное время наблюдения за скоростью индикаторной реакции 5-15 мин. Однако с развитием методов изучения быстрых процессов все чаще используют реакции, протекающие с большей скоростью [6].

Известны два варианта кинетического метода:

1) Каталитический вариант (каталиметрия): определяемый компонент или связанные с ним соединения являются катализатором индикаторной реакции.

2) Некаталитический вариант: определяемым компонентом является одно из реагирующих веществ в некаталитической или каталитической индикаторной реакции.

Наибольшей чувствительностью и сравнительно простым выполнением отличаются окислительно-восстановительные каталитические реакции. Кроме каталитических реакций в кинетических методах используют и некаталитические реакции окисления-восстановления, разложения, осаждения.

Кроме концентрации реагентов, на скорость реакции косвенно влияют и другие параметры: температура проведения реакции, кислотность среды. Данные факторы также влияют на величину константы скорости реакции. Таким образом, изменение условий проведения реакций позволяет варьировать ее скорость в довольно широких пределах [7].

1.1.2 Классификация кинетических методов анализа

Существуют различные способы определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений. Если индикаторным веществом является продукт реакции, и его текущую концентрацию обозначить через x , то скорость реакции можно выразить формулой (2):

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n, \quad (2)$$

где c_A , c_B – концентрации реагирующих веществ;

m , n – показатели степени при концентрациях реагентов.

На начальной стадии реакции концентрации определяемого вещества B и реагента A могут практически не изменяться за время наблюдения за скоростью процесса. Тогда, проинтегрировав уравнение (2), получим (3):

$$x = k \cdot c_A^m \cdot c_B^n \cdot t, \quad (3)$$

т. е. наблюдается линейная зависимость между концентрацией индикаторного вещества и временем. Кинетический метод, основанный на использовании этого уравнения, называют дифференциальным.

Если концентрация хотя бы одного из реагирующих веществ за время наблюдения за скоростью реакции заметно меняется (более чем на 10%), то между концентрацией индикаторного вещества и временем существует более сложная (например, логарифмическая, обратная и т. д.) зависимость. Такой кинетический метод называют интегральным. В интегральном варианте часто применяется построение зависимостей концентрации индикаторного вещества от времени в полулогарифмических, обратных или других координатах, т. к. для расчета неизвестной концентрации определяемого компонента удобнее использовать прямоугольные участки кинетических кривых. Характер кинетических кривых, а следовательно, и использование дифференциального или интегрального вариантов кинетических методов анализа определяется типом индикаторной реакции, ее механизмом [8].

В настоящее время наиболее распространенными являются три основных способа определения неизвестной концентрации по данным кинетических измерений для дифференциального метода:

1) Способ тангенсов. Данный метод основан на определении тангенса угла наклона кинетических кривых $tg\alpha$ при известных концентрациях определяемого вещества. При этом $tg\alpha$ характеризует скорость индикаторной реакции и зависит от концентрации определяемого вещества. Градуировочный график строят в координатах: концентрация определяемого соединения – $tg\alpha$ (рисунок 1.1).

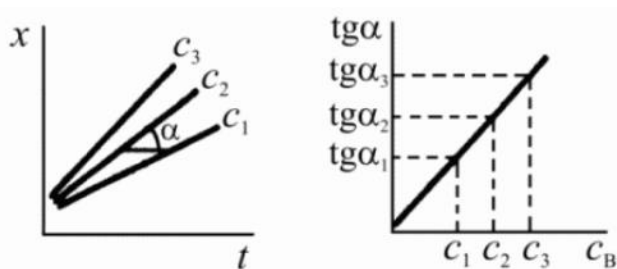


Рисунок 1.1 – Градуировочный график для способа тангенсов

2) Способ фиксированного времени. При определенном, строго фиксированном интервале времени протекания реакции, измеряют концентрацию индикаторного вещества в пробах с известными концентрациями определяемого компонента. Градуировочный график строят в координатах концентрация определяемого вещества – концентрация индикаторного вещества при фиксированном времени протекания реакции $t_{\text{фикс}}$. (рисунок 1.2). Часто при работе этим методом индикаторную

реакцию останавливают при $t_{\text{фикс}}$. Путем резкого охлаждения, изменения кислотности раствора, добавления ингибиторов.

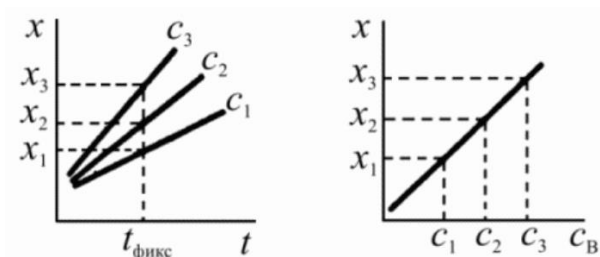


Рисунок 1.2 – Градуировочный график для способа фиксированного времени

3) Способ фиксированной концентрации. В отдельных пробах с известными концентрациями определяемого вещества проводят индикаторную реакцию до строго определенной (фиксированной) концентрации индикаторного вещества $x_{\text{фикс}}$ и измеряют время достижения этой концентрации. Градуировочный график строят в координатах: концентрация определяемого компонента – величина, обратная времени достижения $x_{\text{фикс}}$. (рисунок 1.3).

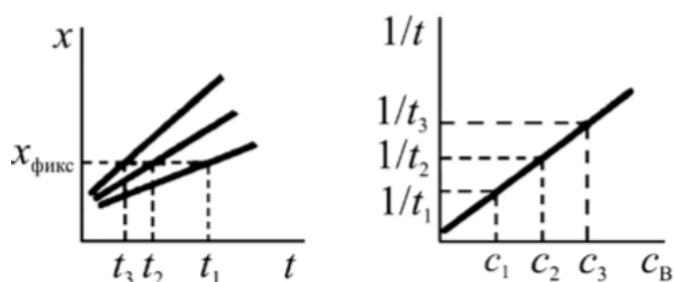


Рисунок 1.3 – Градуировочный график для способа фиксированной концентрации (x – концентрации индикаторного вещества, t – время, $c_3 > c_2 > c_1$ – концентрации определяемого соединения)

В интегральном варианте все способы определения неизвестной концентрации аналогичны, но между временем реакции и концентрацией индикаторного вещества существует более сложная функциональная зависимость. В этом случае находят функции концентрации индикаторного вещества, линейно изменяющиеся во времени (обратная, логарифмическая и т. д.) [7].

1.1.3 Применение кинетических методов

Кинетические методы анализа часто используются при определении малых концентраций аналита (до 10^{-8} – 10^{-6} мкг), часто основываются на каталитических или ингибирующих свойствах. Катализатор, содержащийся в анализируемой системе в следовых количествах, но в то же время достаточно сильно повышает скорость

реакции, поэтому кинетические методы отличаются высокой чувствительностью. Особенно эффективным оказалось применение кинетических методов для определения микропримесей в чистых и сверхчистых веществах и материалах. Широко применяются кинетические методы, основанные на ферментативном катализе [9].

В настоящее время известны десятки каталитических реакций, с помощью которых могут быть определены свыше 40 элементов периодической системы. Сильное развитие каталитические методы получили в последние годы, когда в аналитической химии возникла острая потребность в очень чувствительных методах анализа для определения примесей металлов в полупроводниковых материалах и особо чистых веществах. Поэтому каталитические методы разрабатывали прежде всего для определения ионов металлов, а именно для определения элементов с переменными степенями окисления, являющихся часто катализаторами и встречающихся обычно в качестве примесей (Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Mn, V). В настоящее время известны методики определения каталитическими методами ионов практически всех металлов.

Например, реакция иодида с пероксидом водорода без катализатора протекает очень медленно (схема 1.1):



Схема 1.1 – Реакция пероксида водорода с иодидом

В присутствии следов молибдена, вольфрама, гафния, циркония, ниобия и тантала эта реакция проходит за несколько минут. Скорость реакции легко определяется по возрастанию оптической плотности иодкрахмального раствора за единицу времени. Чувствительность реакции довольно высока, например, с её помощью можно определить 0,01 мкг/мл вольфрама, 0,02 мкг/мл молибдена, 0,1 мкг/мл циркония и гафния.

С помощью кинетических методов анализа в большинстве случаев определяется не общая, а равновесная концентрация реагирующих веществ, поэтому кинетические методы успешно применяются для изучения различных равновесий в растворах (комплексобразование, кислотнo-основное взаимодействие и др.) [10].

Большинство металлов являются катализаторами в тех индикаторных реакциях, которые используют для их определения. Для того чтобы расширить круг определяемых компонентов, каталитические процессы применяют также для определения активаторов и особенно ингибиторов, то есть соединений, соответственно увеличивающих или уменьшающих действие катализатора.

Так, например, для определения щелочноземельных металлов каталитическим методом применяют принцип конкурентного комплексобразования. При этом в индикаторную реакцию, катализируемую медью (II), вводят ингибитор этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) до практического прекращения протекания реакции. Если в такую систему затем добавить ион одного из щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba) или ионы, не проявляющие, как правило, собственного каталитического

действия (Cd, Zn), то по мере добавления ионов таких металлов они, образуя комплексные соединения с ЭДТА, высвобождают ионы меди и скорость каталитического индикаторного процесса увеличивается. При этом увеличение скорости пропорционально концентрации ионов металлов, добавленных в катализируемую медью (II) реакцию.

Активирующее и особенно ингибирующее действие используют для определения органических соединений самых разных классов. Органические соединения и сами могут быть катализаторами в индикаторных системах (альдегиды, N-нитрозоамины, серосодержащие органические соединения), но чаще их определяют по активирующему или ингибирующему действию. Часто определяют каталитическими методами очень малые количества селена, теллура и некоторых анионов (I^- , F^- , CN^- , S^{2-}).

Кинетические методы используются для определения как неорганических, так и органических соединений. Чаще всего это объекты окружающей среды, биологические жидкости и массы, пищевые продукты. Кинетических методы применяются при определении микроэлементов, ничтожных концентраций примесей в металлах и сплавах, в воде и веществах особой чистоты.

Относительно большая доля промышленных объектов, представляющих собой в основном полупроводниковые соединения и особо чистые вещества, объясняется использованием каталитических методов на заре их развития как очень высокочувствительных методов.

На рисунке 1.4 схематически показаны доли объектов, при анализе которых используют каталитические методы для определения как неорганических, так и органических соединений.



Рисунок 1.4 – Области применения каталитических методов химического анализа

Таким образом, кинетические методы особо востребованы в анализе и химическом контроле объектов окружающей среды [11]. Нами были исследованы озерная и речная вода на наличие гидразина, который оказывает вредное влияние на здоровье людей и загрязняет окружающую среду, а кинетические методы позволяют определить его малые концентрации в водной среде.

1.2 Методы определения гидразина и его производных

Определение гидразина в воздухе, воде, биологических материалах осуществлялось многими авторами с помощью различных физико-химических методов и биосенсоров.

1.2.1 Титриметрические методы

В литературе описаны несколько титриметрических методов определения гидразина:

- 1) Прямой иодатный метод с использованием растворителя (схема 1.2).

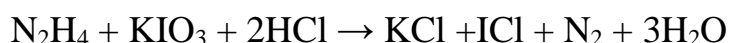


Схема 1.2 – Взаимодействие гидразина с иодатом калия в кислой среде

Метод основан на восстановительных свойствах гидразина. В присутствии концентрированной соляной кислоты гидразин можно непосредственно оттитровать стандартным раствором иодата. Добавление иодата производят до исчезновения окраски иода. Первая стадия реакции заключается в восстановлении иодата до иода. Затем иод окисляют новыми порциями иодата до монохлорида иода, в результате чего появившаяся окраска исчезает. Протекание процесса описывают следующие реакции, выражающие отдельные стадии процесса (схема 1.3):

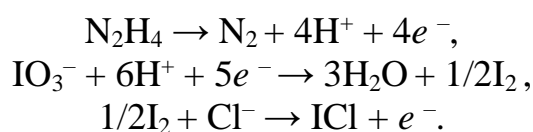


Схема 1.3 – Стадии процесса взаимодействия гидразина с иодатом калия

Для растворения иода добавляют несколько миллилитров хлороформа или четыреххлористого углерода, обесцвечивание окрашенного слоя свидетельствует о достижении конечной точки титрования. Также возможно использование данного метода с индикаторами (специальные красители, подходящие для этой цели: Aamaranth, Brilliant Ponceaux, 0,2%-ные растворы).

2) Метод с использованием феррицианида и соли церия (схема 1.4).

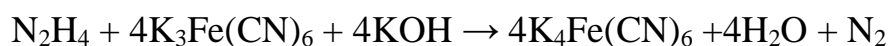


Схема 1.4 – Реакция гидразина с феррицианидом калия

Данный метод так же основан на восстановительных свойствах гидразина. Окисление производят, добавляя к щелочному раствору избыток феррицианида, затем подкисляют раствор соляной кислотой и определяют количество восстановленного феррицианида стандартным раствором сульфата церия (IV), титрование ведут до исчезновения зелёной окраски и появления коричневой [12].

1.2.2 Электрохимические методы

В литературе описан метод с использованием хлорамина-Т. Впервые метод с использованием хлорамина-Т (натриевая соль N-хлор-*n*-толуолсульфонамида) был описан Синхом и Реманном, рассматриваемый метод применялся на заводах в Германии в начале 20 века. Данный метод подразумевает потенциометрическое титрование растворов гидразина этим реагентом. Стандартный хлораминовый раствор добавляют к раствору гидразина, содержащему бикарбонат натрия, а также несколько капель растворов иодида калия и крахмала для окрашивания смеси в синий цвет. Недостатком этого метода, судя по опубликованным данным, является неустойчивость стандартного раствора хлорамина [12].

Для определения гидразина в водной среде применяют амперометрический метод с использованием стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками и производными пирокатехина. Пирокатехин, нанесенный на плёнку из углеродных нанотрубок, является отличным электрокатализатором для окисления гидразина благодаря химической стабильности. С помощью данного электрода амперометрически можно определить концентрацию гидразина в растворе с фосфатным буфером (pH = 4–8), градуировочный график линеен в диапазоне 0,5–1000 мкмоль/л. При использовании данного электрода в методе циклической вольтамперометрии предел обнаружения составляет 40 нмоль/л [13].

Так же в литературе описан метод циклической вольтамперометрии с использованием модифицированных рутением стеклоуглеродных электродов. Комплекс рутения, $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(5\text{-phenNH}_2)]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, на поверхности модифицированного стеклоуглеродного электрода увеличивает чувствительность данного электрода к гидразину. Чувствительность циклической вольтамперометрии достаточна для получения линейной калибровочной кривой для гидразина в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-2} М, при определении использовался фосфатный буфер (pH = 5,0) [14]. Вольтамперометрическое определение гидразина основано на его электроокислении до азота по реакции, описанной на схеме 1.5.

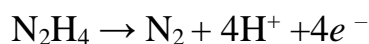


Схема 1.5 – Электроокисление гидразина до азота

В амперометрическом определении гидразина возможно использование графитового электрода, модифицированного гексацианоферратом никеля [15].

1.2.3 Спектрофотометрические методы

Известно несколько методов определения гидразина спектрофотометрическим методом. Гидразин и его производные сами по себе не поглощают видимый свет и в УФ-диапазоне, поэтому их часто переводят в другие соединения (чаще всего – гидразоны).

В работе [16] гидразин определяется спектрофотометрически путём получения его производного – гидразона (in situ). Гидразин реагирует с 2,4-динитрохлорбензолом в присутствии ацетата натрия при высокой температуре с образованием 2,4-динитрофенилгидразина. Образующийся продукт вступает в реакцию конденсации с *n*-диметиламинобензальдегидом с образованием гидразона. Полученный гидразон имеет жёлтую окраску и обладает высокой стабильностью, имеет максимум поглощения при 485 нм (рисунок 1.5). Данный метод используется и для определения гидразина в почвах. Система подчиняется закону Бера при концентрациях гидразина 0,02–0,28 мкг/мл, коэффициент молярного поглощения $\varepsilon = 8,1 \cdot 10^4$ л/(моль·см).

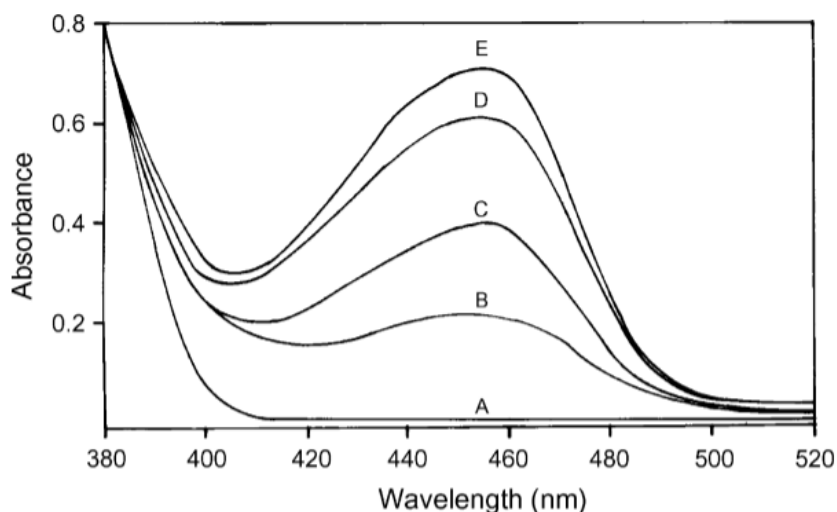


Рисунок 1.5 – Спектр поглощения выделяемого гидразона (in situ): А – фоновый раствор; В – раствор, содержащий 2 мкг гидразина; С – раствор, содержащий 4 мкг гидразина; D – раствор, содержащий 6 мкг гидразина; E – раствор, содержащий 7 мкг гидразина (измерения выполнялись относительно $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$)

На схеме 1.6 представлены реакции, приводящие к образованию окрашенного гидразона.

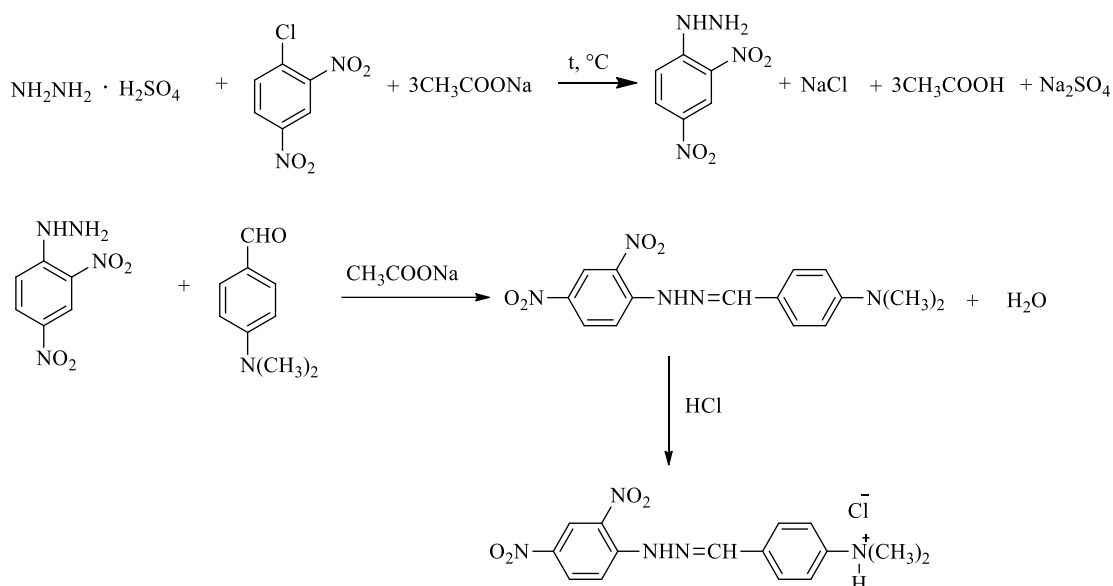


Схема 1.6 – Образование гидразона с жёлтой окраской для спектрофотометрического определения

Метилгидразин может быть определен таким же образом с *n*-диметиламинобензальдегидом, но чувствительность определения гораздо меньше, чем при определении гидразина.

Для определения 1,1-диметилгидразина используют *n*-, *o*- и *m*-нитробензальдегиды и коричневый альдегид. Наилучшие результаты анализа были достигнуты при использовании коричневого альдегида, был достигнут широкий диапазон определения: 0,05–10,0 мг/л, при этом время образования окрашенного производного было минимальным и составляло 10 минут. Реакция проводится в растворе уксусной кислоты и этиленгликоля, максимумы поглощения получаемых гидразонов находятся в области 370–400 нм. В методах, где определение основано на образовании гидразонов, мешающими компонентами являются мочевины, семикарбазид, ароматические амины [17].

Другие методы спектрофотометрического определения основаны на том, что гидразин реагирует с электрофильными реагентами. Например, в результате реакции гидразина с хлористым пикрилом образуется красный интенсивно окрашенный бистринитрофенилгидразин (схема 1.7). Максимум поглощения данного соединения наблюдается при 494 нм, предел обнаружения гидразина составляет 0,04 мг/л [18].

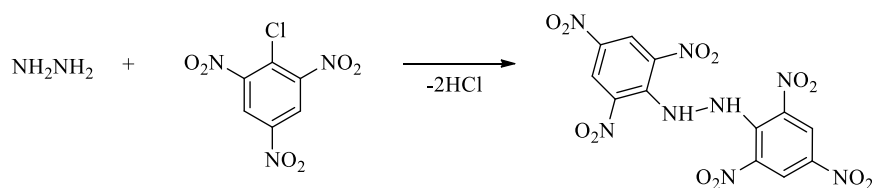


Схема 1.7 – Реакция образования бистринитрофенилгидразина

Используются и другие электрофильные реагенты, например, пикрилсульфоновая кислота [19] и 4-хлоро-5,7-динитробензофуран (BZF) [20].

Известны спектрофотометрические методы, основанные на окислении гидразина и его производных. Типичным примером является восстановление молибдофосфорной кислоты, при этом появляется синее окрашивание. Очевидно, что селективное определение гидразина возможно только при отсутствии других восстановительных реагентов. Предел обнаружения при использовании этого метода составляет 0,01 мг/л [21].

1.2.4 Спектрофлуориметрические методы

По сравнению со спектрофотометрическими методами, спектрофлуориметрия обеспечивает большую чувствительность и более низкие пределы обнаружения. Кроме того, данный метод является более селективным, потому что число люминофорных соединений очень ограничено.

Для флуориметрического определения гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина используется 2,3-нафталиндиальдегид (схема 1.8) и 2,3-антрацендиальдегид (реакция протекает аналогично). При флуориметрическом определении гидразина с 2,3-нафталиндиальдегидом достигается высокая чувствительность и селективность, длина волны флуоресценции составляет 404 нм, длина волны испускания – 500 нм, предел обнаружения гидразина 50 нг/л, линейная зависимость наблюдается при концентрации от 50 нг/л до 500 мкг/л [22]. При использовании антрацен-2,3-диальдегида уменьшается время отклика (менее 30 с) и предел обнаружения (150 нг/л) [23].

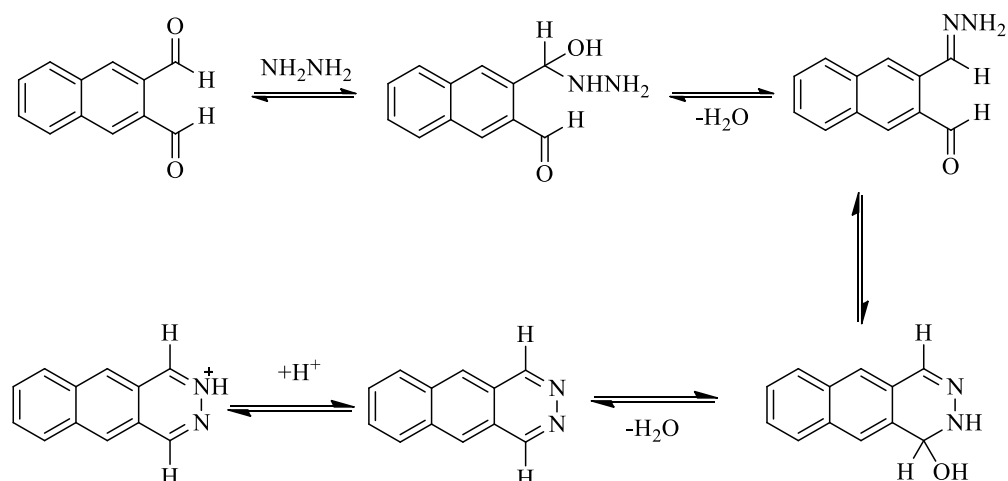


Схема 1.8 – Взаимодействие гидразина с 2,3-нафталиндиальдегидом с образованием флуоресцирующего продукта

Авторами работы [24] было предложено определять гидразин как флуоресцирующее производное с фталевым ангидридом. Реакция получения

флуоресцирующего 1-(2-гидрокиэтил)-тиоизоиндола протекает в присутствии меркаптоэтанола (схема 1.9).

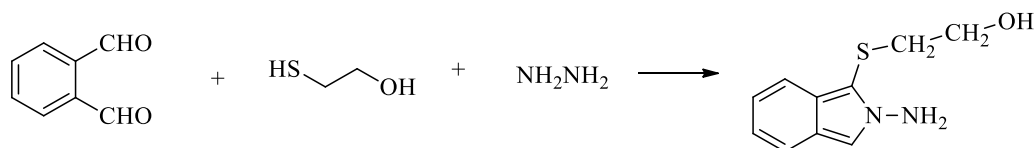


Схема 1.9 – Получение 1-(2-гидрокиэтил)-тиоизоиндола

Длина волны возбуждения флуоресценции составляет 345 нм, длина волны испускания составляет 495 нм, максимальная интенсивность флуоресценции наблюдается при рН = 4–5. Предел обнаружения гидразина по этому методу составляет 0,1 мкг/л.

1.2.5 Хроматографические методы

В литературе описано множество хроматографических методов определения гидразина и его производных.

Известен метод определения гидразина и его производных с использованием обращённо-фазовой ВЭЖХ после предварительной обработки гидразина 2,3-нафталиндиальдегидом (см. схему 1.8), в ходе определения используется флуориметрический детектор, предел обнаружения составляет 0,05 мкг/л, гидразин можно определить в пределах от 0,05 до 50 мкг/л. Данный метод используется для определения гидразина в природных водах и почвах, процедура достаточно простая и быстрая, весь анализ занимает около 17 минут (рисунок 1.6) [25].

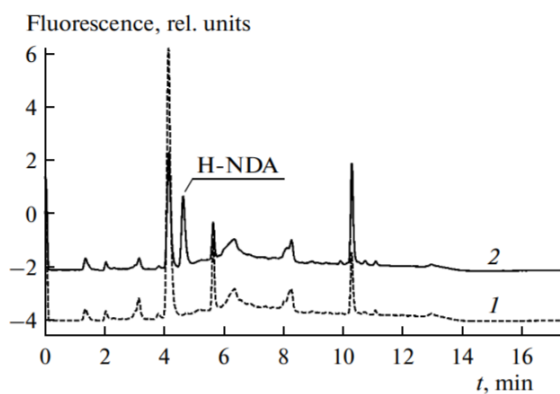


Рисунок 1.6 – Хроматограммы пробы воды без гидразина (1) и пробы воды, содержащей 0,5 мкг/л гидразина (2)

Широкое применение для определения 1,1-диметилгидразина получила газовая хроматография на насадочных колонках с полимерной матрицей на основе сополимеров дивинилбензола и акрилонитрила (Chromosorb 103, Hayesep C). Определение

гидразинов проводится после обработки их реагентами (таблица 1.1). Получаемые соединения устойчивы при проведении газовой хроматографии, имеют относительно высокую температуру кипения, что обеспечивает приемлемое удержание. Процесс дериватизации может занять до часа, однако само хроматографическое определение длится до получаса [26].

Таблица 1.1 – Основные реагенты для дериватизации при ГХ, метрологические характеристики

Определяемое вещество	Реагент для дериватизации	Детектор	Предел обнаружения	Проба	Источник литературы
Гидразин	Пентан-2,4-дион	Пламенно-ионизационный	0,1 мг/л	Вода	[27]
	Ацетон	Азотно-фосфорный, хемолюминесцентный	5 мкг/м ³	Воздух	[28]
	Бензальдегид	Масс-спектрометрический	0,2 нмоль/мл	Плазма	[29]
Метилгидразин	Пентан-2,4-дион	Пламенно-ионизационный	0,1 мг/л	Вода	[27]
	Ацетон	Азотно-фосфорный, хемолюминесцентный	8 мкг/м ³	Воздух	[28]
1,1-диметилгидразин	Фурфурол	Пламенно-ионизационный	0,04 мкг/л	Воздух	[30]
	Пентафторбензоилхлорид	Детектор электронного захвата	10 мкг/кг	Фрукты	[31]
	4-Нитробензальдегид	Азотно-фосфорный	0,03 мкг/л	Вода	[32]
Ацетилгидразин	Бензальдегид	Масс-спектрометрический	0,1 нмоль/мл	Плазма	[29]

Таким образом, существует большое количество реагентов для дериватизации гидразина и его производных для их дальнейшего успешного определения газовой хроматографии, используются разнообразные детекторы. В качестве пробы может выступать вода и другие объекты.

1.2.6 Кинетические методы определения гидразина

Гидразин и его производные можно определять с помощью кинетических методов благодаря его влиянию на скорости различных реакций. Кинетические методы определения гидразина очень просты, дешевы и являются альтернативой описанным ранее методам.

В литературе описан кинетико-потенциометрический метод определения гидразина, который основан на изучении реакции гидразина с 1-фтор-2,4-динитробензолом с помощью фторид-селективного электрода. Гидразин был определен в диапазоне концентраций 0,0008–0,5 М. Реакция аминов с 1-фтор-2,4-динитробензолом протекает как нуклеофильное ароматическое замещение с образованием промежуточного комплекса (схема 1.10). Считается, что для азидов и гидразинов механизм аналогичен [33].

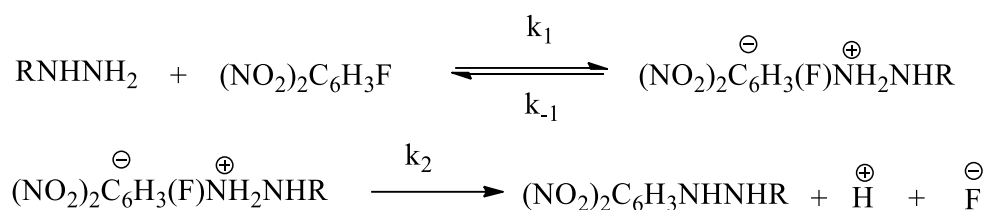


Схема 1.10 – Реакция взаимодействия гидразинов с 1-фтор-2,4-динитробензолом

Известен и кинетико-потенциометрический способ определения гидразина с иодид-селективным электродом. Определение ведется в серной кислоте и основано на окислении гидразина иодат-ионами. Диапазон определяемых концентраций составляет $(2,0-20) \cdot 10^{-4}$ моль/л [34].

Известно множество кинетико-фотометрических методик определения гидразина в водных растворах, основанных в основном на ингибирующем влиянии на скорости различных реакций.

Примером может служить метод, основанный на ингибирующем действии гидразина на реакцию красителя нейтрального красного с нитритом в кислотной среде при 28 °С. Продукт реакции нейтрального красного с нитритом используется для наблюдения за реакцией спектрофотометрически при 352 нм. Гидразин может быть определен в водном объекте в интервале $(4,7-31) \cdot 10^{-6}$ моль/л, предел обнаружения $3,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л [35].

Другой чувствительный кинетико-фотометрический метод определения основан на измерении скорости реакции между гидразином и Mo (VI) в присутствии соляной кислоты. Окислительно-восстановительную реакцию контролировали при

710 нм. Градуировочный график линеен при $1,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$ М. В ходе реакции гидразина с Мо (VI) (схема 1.11) образуется голубой окрашенный продукт, гидразин восстанавливает часть Мо (VI) до Мо (V) в кислой среде, происходит образование молибденовой сини. С увеличением концентрации Мо (VI) скорость реакции увеличивается.

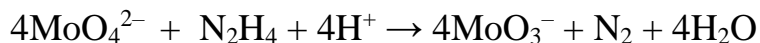


Схема 1.11 – Реакция взаимодействия гидразина с Мо (VI) в кислой среде

На скорость реакции влияет и концентрация соляной кислоты: с увеличением её концентрации скорость реакции увеличивается, в то же время при добавлении основания (например, NaOH), скорость реакции уменьшается [36].

Существует метод, основанный на ингибирующем действии гидразина на реакцию между броматом и соляной кислотой. Обесцвечивание метилового оранжевого продуктами реакции используется для контроля скорости реакции спектрофотометрически при 525 нм, данный метод используется для определения гидразина в воде. Бромат-ион восстанавливается хлорид-моном в кислой среде, а метиловый оранжевый реагирует с продуктом реакции и обесцвечивается (схема 1.12). Присутствие гидразина в среде замедляет данную реакцию [37].

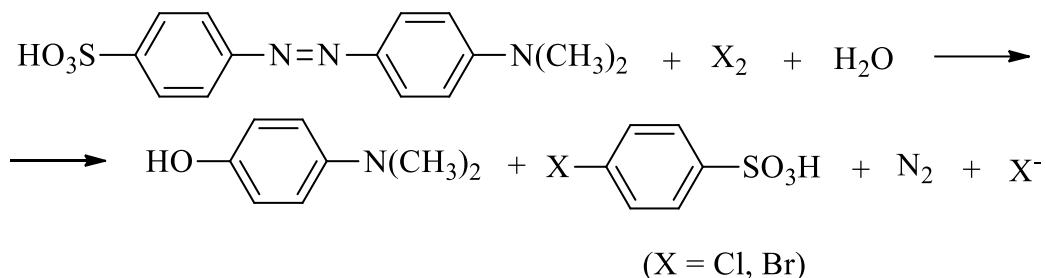


Схема 1.12 – Реакции, описывающие процесс обесцвечивание метилового оранжевого

Известны и многие другие кинетико-фотометрические методы определения гидразина и его производных, в таблице 1.2 описаны используемые для определения реакционные системы и сравнительные характеристики некоторых методов.

Таблица 1.2 – Сравнение кинетико-фотометрических методов определения гидразина

Реакционная система	Диапазон линейности (моль/л)	Предел обнаружения (моль/л)	Литературный источник
Бриллиантовый крезиловый синий с нитритом в кислой среде	$1,56 \cdot 10^{-6} - 1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	[38]
Нейтральный красный с нитритом в растворе HCl	$4,7 \cdot 10^{-6} - 3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	[35]
Гидразин с Mo (VI) в растворе HCl	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	[36]
Метилловый оранжевый с броматом в растворе HCl	$3,0 \cdot 10^{-7} - 3,2 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \cdot 10^{-8}$	[37]
Галлоцианин с броматом и нитритом натрия	$3,12 \cdot 10^{-6} - 4,37 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	[39]
Родамин Б с хлоратом калия в растворе соляной кислоты	$2,46 \cdot 10^{-7} - 2,46 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	[40]
Родамин Б с броматом калия + бромид калия в растворе серной кислоты	$1,10 \cdot 10^{-7} - 2,46 \cdot 10^{-6}$	$2,53 \cdot 10^{-8}$	[40]
Fe (III) в присутствии 2,2'-бипиридина в растворе лаурилсульфата натрия	$3,12 \cdot 10^{-5} - 2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	[41]
Cu (II) в присутствии неocupроина в растворе лаурилсульфата натрия	$3,12 \cdot 10^{-6} - 3,12 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-6}$	[42]
Victoria Blue 4R с броматом калия в соляной кислоте	$9,36 \cdot 10^{-7} - 4,37 \cdot 10^{-5}$	$9,98 \cdot 10^{-8}$	[43]

Таким образом, кинетико-фотометрическое определение гидразина основано на его влиянии на скорости реакций в различных системах, в основном гидразин оказывает ингибирующее действие на скорость реакций окисления какого-либо

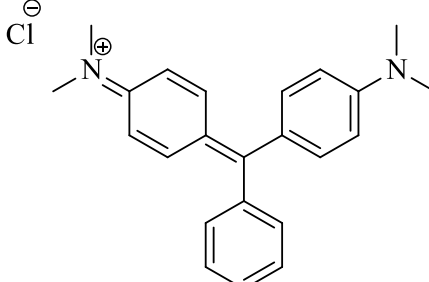
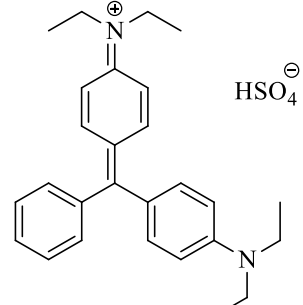
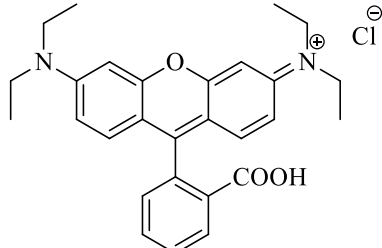
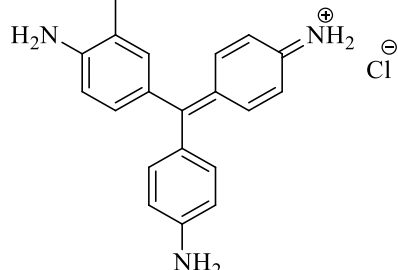
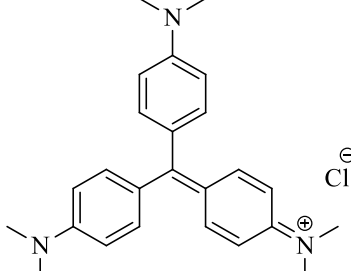
красителя. Например, авторы работы [39] описывают систему, где галлоцианин окисляется броматом и вследствие этого обесцвечивается, а присутствие гидразина замедляет этот процесс. Авторы работы [43] описывают обесцвечивание красителя Victoria Blue 4R из-за окисления броматом, присутствие гидразина ингибирует процесс окисления и обесцвечивание протекает медленнее.

Нашей целью было расширить круг кинетико-фотометрических методов определения гидразина за счёт аналогичной реакционной системы, но с другим, ранее не исследованным красителем. Поэтому одна из задач нашей работы заключалась в выборе подходящего красителя. Описанный в работе [43] краситель Victoria Blue 4R относится к триарилметановым красителям (дифенилнафтилметановый краситель), которые являются весьма многочисленными и часто применимыми в кинетико-фотометрических методах анализа. Триарилметановые красители относятся к катионным (основным), чаще всего их используют в виде их галогеноводородных солей или оксалатов. Мы проанализировали группу триарилметановых красителей, чтобы подобрать родственный аналог (таблица 1.3) [44].

Таблица 1.3 – Примеры триарилметановых красителей

Название	Формула
Victoria Blue 4R	
Victoria Blue R (Basic Blue 11, Victoria Blue RS, Victoria Lake Blue R)	
Victoria Blue BO (Basic Blue 7)	

Окончание таблицы 1.3

Название	Формула
Малахитовый зелёный (Basic Green, Victoria Green)	
Бриллиантовый зелёный (Malachite Green)	
Родамин Б	
Фуксин	
Метилловый фиолетовый 10В (кристаллический фиолетовый)	

Нами был выбран краситель малахитовый зелёный (MG, Basic Green, Victoria Green), исходя из его широкой распространённости и наличия в лаборатории, кроме того, кинетико-фотометрического метода определения гидразина с данным красителем в литературе не описано.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приборы и реактивы

Измерения оптической плотности проводились с помощью спектрофотометра ESOVIEW B-1100. Для измерения рН растворов использовался мультивольтметр «Эксперт-рН».

Стандартный раствор гидразина с концентрацией $8,2 \cdot 10^{-4}$ М был приготовлен растворением 0,0107 г сульфата гидразина ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, ч.д.а.) в дистиллированной воде и дальнейшим доведением раствора до метки в 100 мл дистиллированной водой. Срок хранения полученного раствора составляет две недели.

Раствор бромата калия $1,5 \cdot 10^{-2}$ М приготовлен растворением 0,2505 г (ч.д.а.) в дистиллированной воде и дальнейшим доведением раствора до метки в 100 мл дистиллированной водой.

Раствор малахитового зелёного $3,4 \cdot 10^{-4}$ М был приготовлен растворением 0,0803 г оксалата малахитового зелёного в дистиллированной воде и дальнейшим доведением раствора до метки в 500 мл дистиллированной водой. Срок хранения полученного раствора составляет 3 недели.

Раствор хлорида калия 2 М был приготовлен растворением 14,9113 г KCl (ч.д.а.) в дистиллированной воде и дальнейшим доведением раствора до метки в 100 мл дистиллированной водой.

Раствор соляной кислоты 0,1 М приготовлен растворением 3,11 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,173$ г/мл) в небольшом количестве дистиллированной воды и дальнейшем доведении раствора до метки в 1 л дистиллированной водой.

2.2 Методика определения гидразина в воде

Для получения кинетической кривой реакции в присутствии гидразина в градуированную пробирку на 20 мл добавляли 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем требуемый объём стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), 0,5 мл раствора хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора $KBrO_3$ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ESOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение максимум 40 минут, выделяли прямолинейный участок кинетической кривой, соответствующий 6–8 минутам, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала абсолютное значение углового коэффициента (тангенса угла наклона).

Для холостого измерения исключается добавление стандартного раствора гидразина, в остальном методика приготовления холостого раствора, дальнейшего измерения и обработки аналитического сигнала аналогичны описанной выше.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Спектр поглощения малахитового зелёного

Малахитовый зелёный (MG) – синтетический диаминотрифенилметановый краситель, является кислотно-основным индикатором: в водных растворах в сильно-кислой среде имеет жёлтую окраску, при pH 0,1–2,0 окраска переходит в сине-зелёную, в сильнощелочной среде при pH выше 13,2 обесцвечивается из-за присоединения гидроксила с образованием трифенилкарбинола (рисунок 3.1).

pH < 0,2	pH 0,2–1,8	pH 1,8–11,5	pH 11,5–13,2	pH > 13,2
----------	------------	-------------	--------------	-----------

Рисунок 3.1 – Переходы окраски малахитового зелёного при изменении pH

Для изучения спектра поглощения малахитового зеленого были приготовлены два раствора. При приготовлении первого раствора в градуированную пробирку на 20 мл было внесено 0,1 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М) и объём был доведен дистиллированной водой до 10 мл. При приготовлении второго раствора в градуированную пробирку на 10 мл было внесено 1,0 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М) и объём был доведен дистиллированной водой до 10 мл. В пробирки не вводились никакие подщелачивающие или подкисляющие растворы, среда, таким образом, оставалась нейтральной, а цвет раствора соответствовал области pH = 1,8–11,5. Далее были сняты спектры поглощения полученных растворов в интервале длин волн 320–750 нм с помощью спектрофотометра ECOVIEW В-1100. Полученный спектр представлен на рисунке 3.2. Данные оптической плотности при разных длинах волн представлены в таблицах А.1 и А.2.

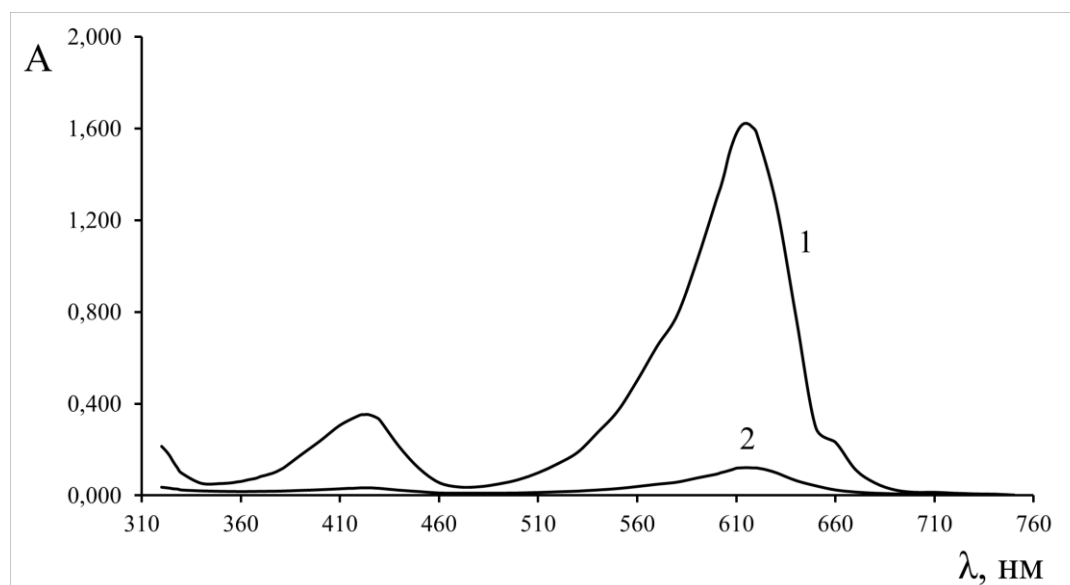


Рисунок 3.2 – Спектр поглощения MG: 1 – $C_{MG} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $C_{MG} = 3,4 \cdot 10^{-6}$ М

В соответствии с измерениями длина волны максимального поглощения (λ_{\max}) составила 614 нм. В дальнейшем измерения на спектрофотометре проводили при данной длине волны.

3.2 Кинетические кривые

Для выявления аналитического сигнала нами были изучены формы кинетической кривой, получаемой в ходе реакции окисления малахитового зелёного броматом как в отсутствие, так и в присутствии гидразина. В градуированную пробирку на 20 мл добавляли 2 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем 0,4 мл стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), 0,5 мл раствора хлорида калия (2 М) и 0,5 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ESOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 40 минут. Измерения для холостого опыта проводятся аналогично без гидразина. Результаты измерения оптической плотности приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Зависимость оптической плотности растворов от времени

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{\text{KCl}} = 0,1$ М, $C_{\text{MG}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0$ М							
1,5	0,675	11,5	0,557	21,5	0,494	31,5	0,460
2,0	0,668	12,0	0,552	22,0	0,492	32	0,459
2,5	0,659	12,5	0,548	22,5	0,489	32,5	0,458
3,0	0,652	13,0	0,544	23,0	0,487	33	0,457
3,5	0,645	13,5	0,540	23,5	0,485	33,5	0,456
4,0	0,638	14,0	0,536	24,0	0,483	34	0,454
4,5	0,632	14,5	0,532	24,5	0,481	34,5	0,454
5,0	0,625	15,0	0,529	25,0	0,479	35	0,453
5,5	0,62	15,5	0,525	25,5	0,477	35,5	0,452
6,0	0,613	16,0	0,523	26,0	0,475	36	0,451
6,5	0,608	16,5	0,520	26,5	0,473	36,5	0,450
7,0	0,603	17,0	0,517	27,0	0,472	37	0,449
7,5	0,597	17,5	0,514	27,5	0,471	37,5	0,449
8,0	0,591	18,0	0,511	28,0	0,470	38	0,448
8,5	0,585	18,5	0,508	28,5	0,468	38,5	0,447
9,0	0,581	19,0	0,506	29,0	0,467	39	0,447
9,5	0,576	19,5	0,503	29,5	0,465	39,5	0,446
10,0	0,571	20,0	0,501	30,0	0,464	40	0,445
10,5	0,566	20,5	0,498	30,5	0,463	—	—
11,0	0,562	21,0	0,496	31,0	0,462	—	—

Окончание таблицы 3.1

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,5	0,643	11,5	0,549	21,5	0,503	31,5	0,482
2,0	0,638	12,0	0,546	22,0	0,502	32	0,481
2,5	0,632	12,5	0,543	22,5	0,500	32,5	0,481
3,0	0,626	13,0	0,540	23,0	0,499	33	0,481
3,5	0,620	13,5	0,537	23,5	0,498	33,5	0,480
4,0	0,614	14,0	0,534	24,0	0,496	34	0,480
4,5	0,608	14,5	0,531	24,5	0,495	34,5	0,479
5,0	0,603	15,0	0,529	25,0	0,494	35	0,478
5,5	0,599	15,5	0,526	25,5	0,493	35,5	0,478
6,0	0,594	16,0	0,524	26,0	0,491	36	0,478
6,5	0,589	16,5	0,522	26,5	0,489	36,5	0,477
7,0	0,584	17,0	0,520	27,0	0,488	37	0,477
7,5	0,580	17,5	0,517	27,5	0,487	37,5	0,476
8,0	0,575	18,0	0,515	28,0	0,487	38	0,476
8,5	0,571	18,5	0,514	28,5	0,486	38,5	0,476
9,0	0,567	19,0	0,512	29,0	0,485	39	0,476
9,5	0,564	19,5	0,510	29,5	0,484	39,5	0,476
10,0	0,560	20,0	0,508	30,0	0,484	40	0,475
10,5	0,556	20,5	0,506	30,5	0,483	—	—
11,0	0,552	21,0	0,505	31,0	0,482	—	—

Кинетическая кривая в отсутствие гидразина представлена на рисунке 3.3.

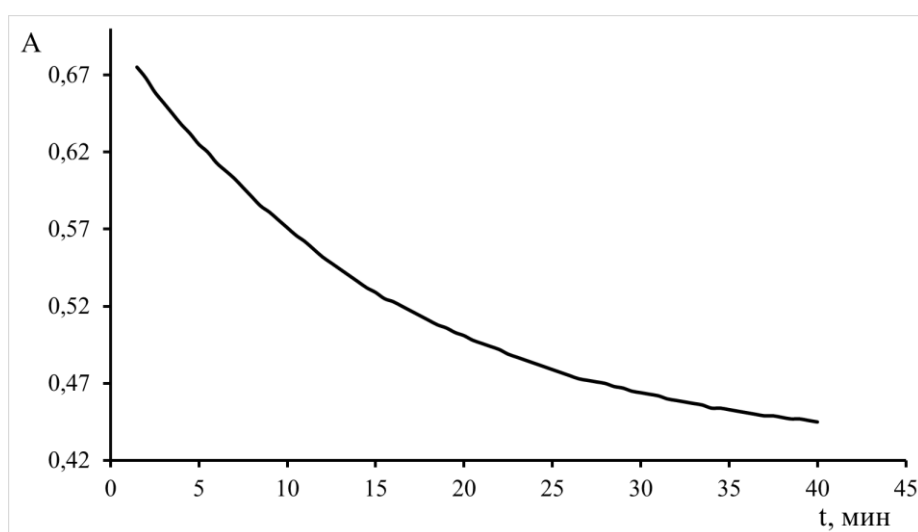


Рисунок 3.3 – Зависимость оптической плотности от времени ($C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$)

Кинетическая кривая в присутствии гидразина представлена на рисунке 3.4.

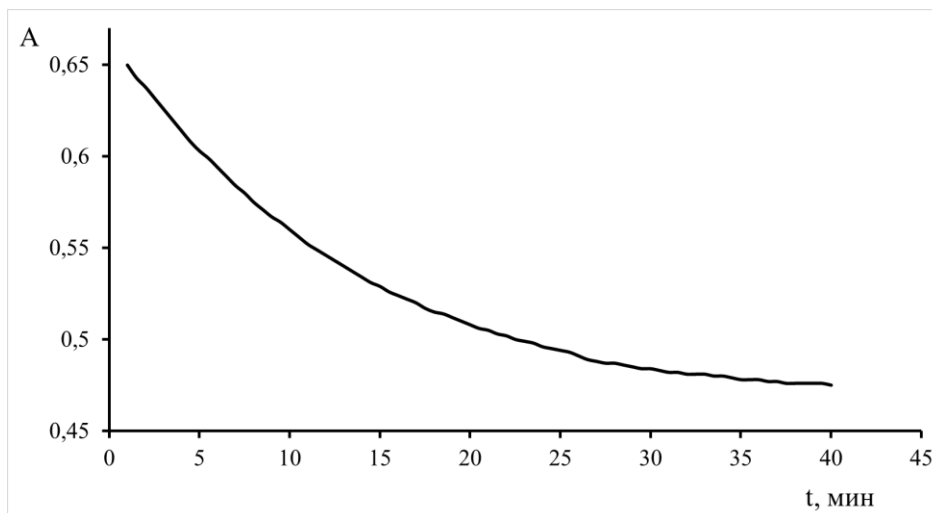


Рисунок 3.4 – Зависимость оптической плотности от времени ($C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Таким образом, из полученных графиков мы выделяли прямолинейный участок кинетической кривой, соответствующий 6–8 минутам и в дальнейшем при варьировании условий проводили измерения в течение этого времени. Чтобы подтвердить присутствие аналитического сигнала (ингибирование реакции гидразином), нами были построены графики, соответствующие прямолинейному участку кинетической кривой, затем они были обработаны МНК и найдено уравнение регрессии. Для холостого опыта график зависимости прямолинейного участка кинетической кривой представлен на рисунке 3.5.

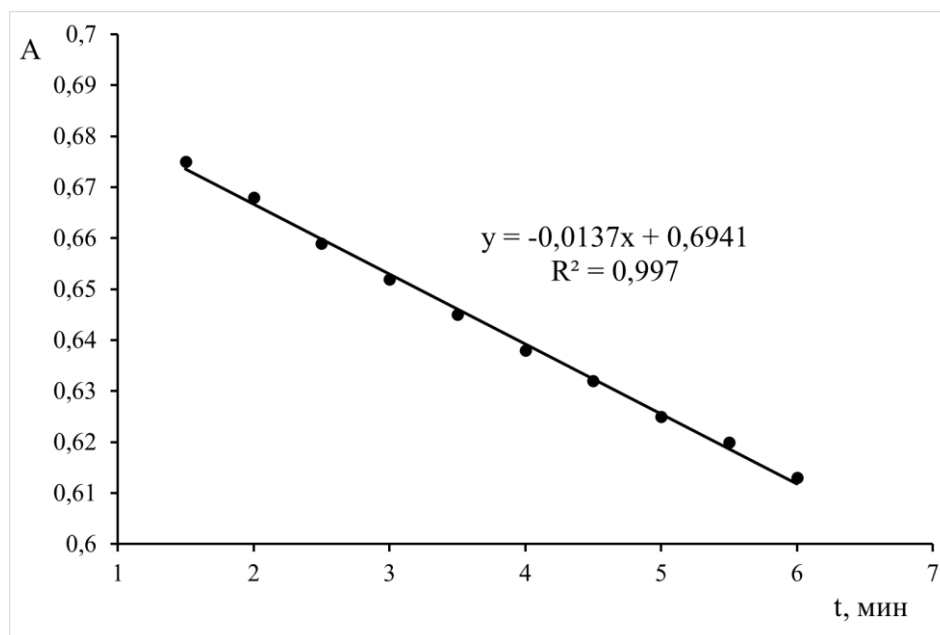


Рисунок 3.5 – Прямолинейный участок кинетической кривой ($C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$)

Для опыта в присутствии гидразина график зависимости прямолинейного участка кинетической кривой представлен на рисунке 3.6.

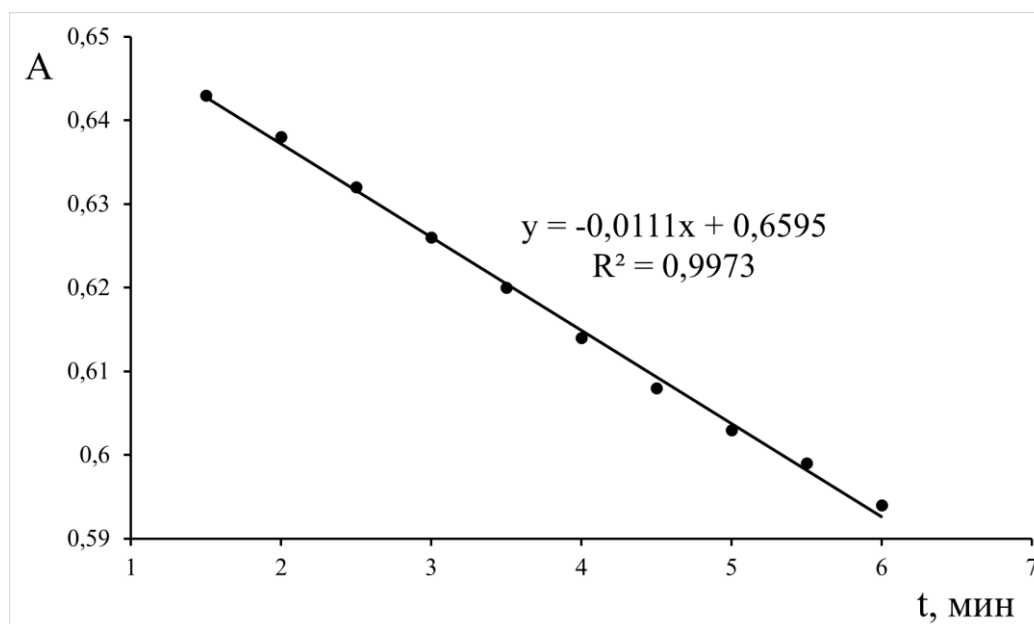


Рисунок 3.6 – Прямолинейный участок кинетической кривой ($C_{N_2H_4} = 3,2 \cdot 10^{-5} M$)

Прямолинейный участок кинетической кривой, соответствующий холостому опыту, отличается от такового в присутствии гидразина. Согласно графикам, представленным на рисунках 3.5 и 3.6, падение оптической плотности в холостом опыте происходит быстрее, т.к. абсолютное значение углового коэффициента прямой больше, чем таковое у прямой, полученной в присутствии гидразина.

Таким образом, как для многих реакций окисления красителя, гидразин ингибирует процесс окисления малахитового зелёного. Следующим этапом нашей работы было варьирование параметров реакционной системы для получения оптимального аналитического сигнала.

3.3 Варьирование кислотности среды в реакционной системе

Нами было исследовано влияние рН и концентрации кислоты в реакционной системе на протекание реакции с целью выявления оптимальной кислотности реакционной системы для проведения реакции и определения гидразина.

Поскольку измерения оптической плотности необходимо вести сразу после доведения объема фотометрируемого раствора до метки, измерение рН для подбора оптимальной кислотности возможно проводить лишь после завершения окисления.

Исследование влияния кислотности проводилось в интервале 2,39–2,00 ед. рН или $(1,8-3) \cdot 10^{-2} M HCl$, рН холостого и исследуемого раствора измерялся сразу после снятия кинетической кривой.

Объём введённой соляной кислоты варьировался от 1,8 до 3 мл. В градуированную пробирку на 20 мл помещали необходимый объём раствора соляной кислоты (0,1 М), затем 0,8 мл стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), 0,5 мл раствора хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ECOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала абсолютное значение углового коэффициента (тангенса угла наклона). Измерения для холостого опыта проводятся аналогично без гидразина. Зависимости оптической плотности от времени при разных значениях кислотности приведены в таблице Б.1.

Для определения скорости реакции выявляется линейная часть графика, соответствующая окислению красителя. Для выбранного участка получено уравнение прямой с помощью МНК, а коэффициент угла наклона является величиной, пропорциональной скорости реакции. Это объясняется прямой зависимостью оптической плотности от концентрации красителя в растворе, поэтому для фиксирования изменений в концентрации красителя достаточно фиксировать изменение оптической плотности.

В ходе реакции оптическая плотность малахитового зелёного снижается, в связи с чем тангенс угла наклона будет отрицательной величиной. Для удобства восприятия в графическом виде здесь и далее при варьировании приведены абсолютные величины полученных значений тангенса. В таблице 3.2 приведены значения концентрации соляной кислоты, соответствующие им абсолютные значения тангенсов наклона кинетической кривой для опытов с гидразином и холостых опытов, значения рН соответствующих растворов с гидразином и для холостых опытов.

Таблица 3.2 – Значения абсолютных величин тангенсов угла наклона для измерений с различной концентрацией соляной кислоты

$C_{\text{HCl}} \cdot 10^2, \text{ М}$	$ \text{tg } \alpha ,$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	$\text{pH},$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$	$ \text{tg } \alpha ,$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ М}$	$\text{pH},$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ М}$
1,8	0,0235	2,40	0,0239	2,39
1,9	0,0196	2,37	0,0214	2,35
2,0	0,0168	2,23	0,0199	2,23
2,2	0,0216	2,20	0,0230	2,20
2,4	0,0234	2,14	0,0260	2,14
2,5	0,0255	2,13	0,030	2,13
2,55	0,0253	2,09	0,0271	2,08

Окончание таблицы 3.2

$C_{\text{HCl}} \cdot 10^2, \text{ M}$	$ \text{tg } \alpha ,$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$\text{pH},$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$ \text{tg } \alpha ,$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$	$\text{pH},$ $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$
2,6	0,0194	2,05	0,0253	2,06
2,8	0,0257	2,03	0,0301	2,03
3,0	0,0319	2,02	0,0363	2,00

Полученная зависимость абсолютной величины тангенса от величины pH представлена на рисунке 3.7.

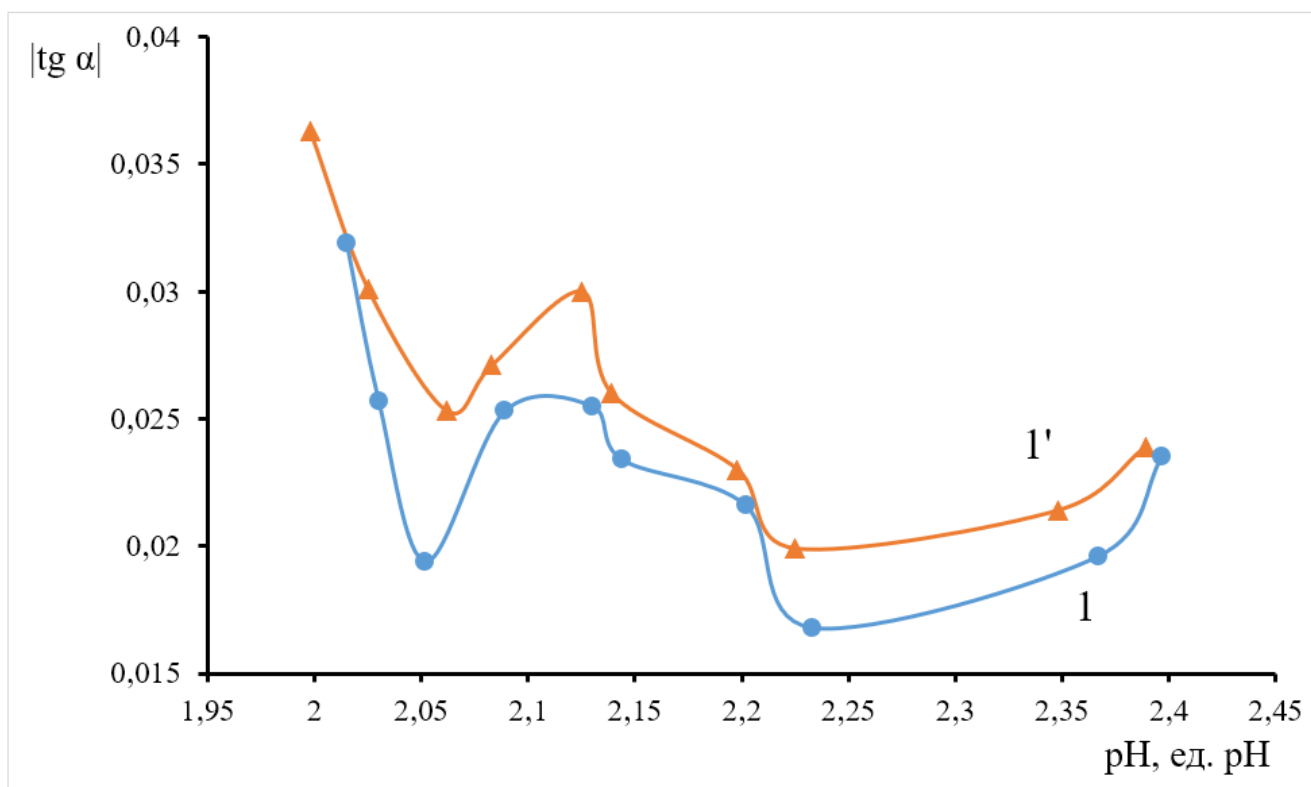


Рисунок 3.7 – Зависимость абсолютной величины тангенса $|\text{tg } \alpha|$ от величины pH
 $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$;
 1 – $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$;
 1' – $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$

Зависимость абсолютной величины тангенса от концентрации соляной кислоты представлена на рисунке 3.8.

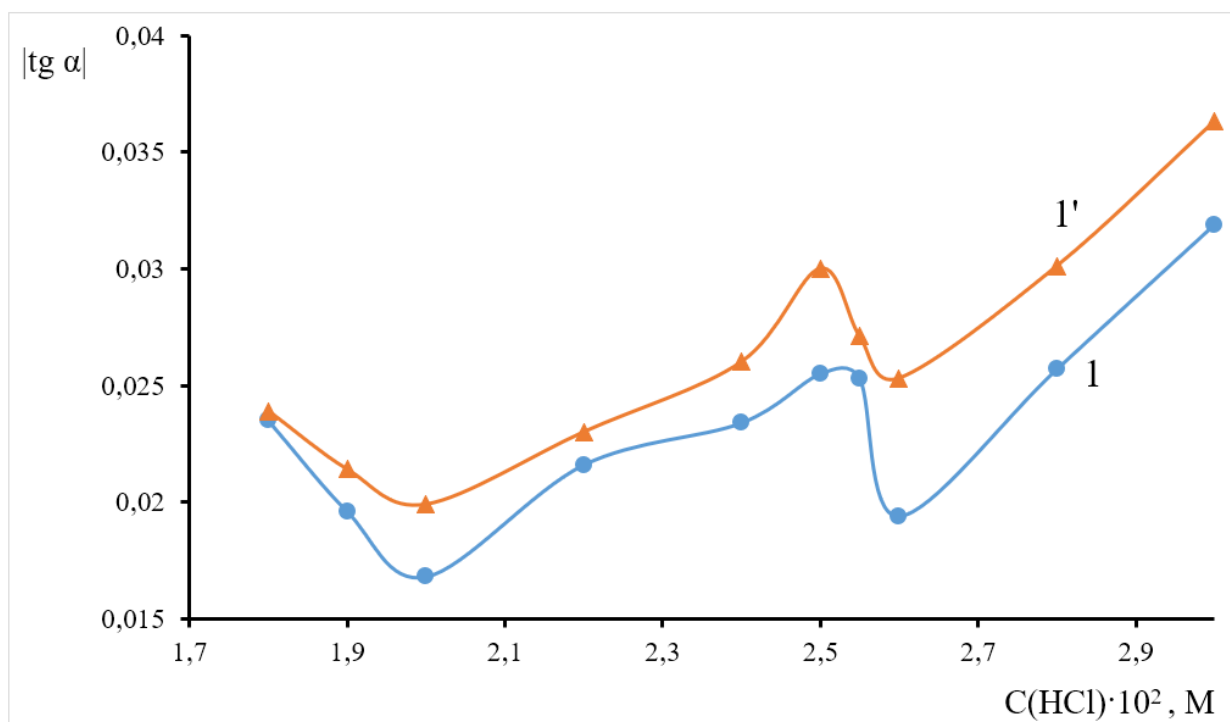


Рисунок 3.8 – Зависимость абсолютной величины тангенса $|\text{tg } \alpha|$ от концентрации соляной кислоты ($C_{\text{HCl}} \cdot 10^2, \text{ M}$)

$$C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}, C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M};$$

$$1 - C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M};$$

$$1' - C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$$

Таким образом, при меньших значениях концентрации кислоты выраженность аналитического сигнала уменьшается, оптимальная концентрация соляной кислоты, при которой разность между тангенсами углов наклона исследуемого и холостого растворов является максимальной, соответствует $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M HCl}$, что совпадает с $\text{pH} = 2,05$ в присутствии гидразина.

3.4 Влияние концентрации бромата калия на скорость реакции

Бромат является компонентом реакции и окислителем, его концентрация влияет на величину скорости реакции.

Влияние концентрации бромата было изучено в интервале $0,5 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Бромат калия окисляет и обесцвечивает малахитовый зелёный, присутствие гидразина ингибирует процесс окисления и обесцвечивания.

Авторы статьи [43] составили предположительный механизм процесса. Бромат восстанавливается в кислой среде в присутствии хлоридов (схема 3.1).



Схема 3.1 – Восстановление бромата в кислой среде

Присутствие гидразина (в виде ионов гидразиния $N_2H_5^+$, т.к. раствор был приготовлен из сульфата гидразина) в реакционной системе частично снижает скорость реакции окисления. Возможный процесс может быть описан схемой 3.2.

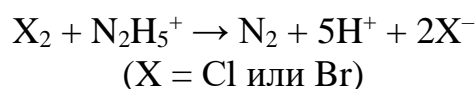


Схема 3.2 – Реакция взаимодействия хлора и ионов гидразиния

Данный процесс замедляет скорость реакции окисления и обесцвечивания малахитового зелёного.

Для изучения влияния концентрации бромата в градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем 0,8 мл стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), 0,5 мл раствора хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли варьируемый объём исходного раствора $KBrO_3$ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ECOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала абсолютное значение углового коэффициента (тангенса угла наклона). Измерения для холостого опыта проводятся аналогично без гидразина.

Зависимости оптической плотности от времени при разных концентрациях бромата калия для растворов с гидразином и холостых растворов приведены в таблице Б.2. Концентрации бромата калия и соответствующие им абсолютные значения тангенсов наклона кинетической кривой для опытов с гидразином и холостых опытов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Зависимости абсолютного значения тангенса наклона от концентрации бромата калия для растворов с аналитом и холостых растворов

$C_{KBrO_3} \cdot 10^4, M$	$ tg\alpha , C_{N_2H_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} M$	$ tg\alpha , C_{N_2H_4} = 0 M$
0,5	0,0196	0,0239
1,0	0,0220	0,0260
1,5	0,0246	0,0268
2,0	0,0257	0,0283
2,5	0,0247	0,0268
2,75	0,0215	0,0228
3,0	0,0193	0,0254
3,25	0,0225	0,0274

Окончание таблицы 3.3

$C_{\text{KBrO}_3} \cdot 10^4, \text{ M}$	$ \text{tg}\alpha , C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$	$ \text{tg}\alpha , C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$
3,5	0,0302	0,0314
4,0	0,0289	0,0289

График зависимости абсолютной величины тангенса от концентрации бромата калия для опытов с аналитом и холостых опытов представлен на рисунке 3.9.

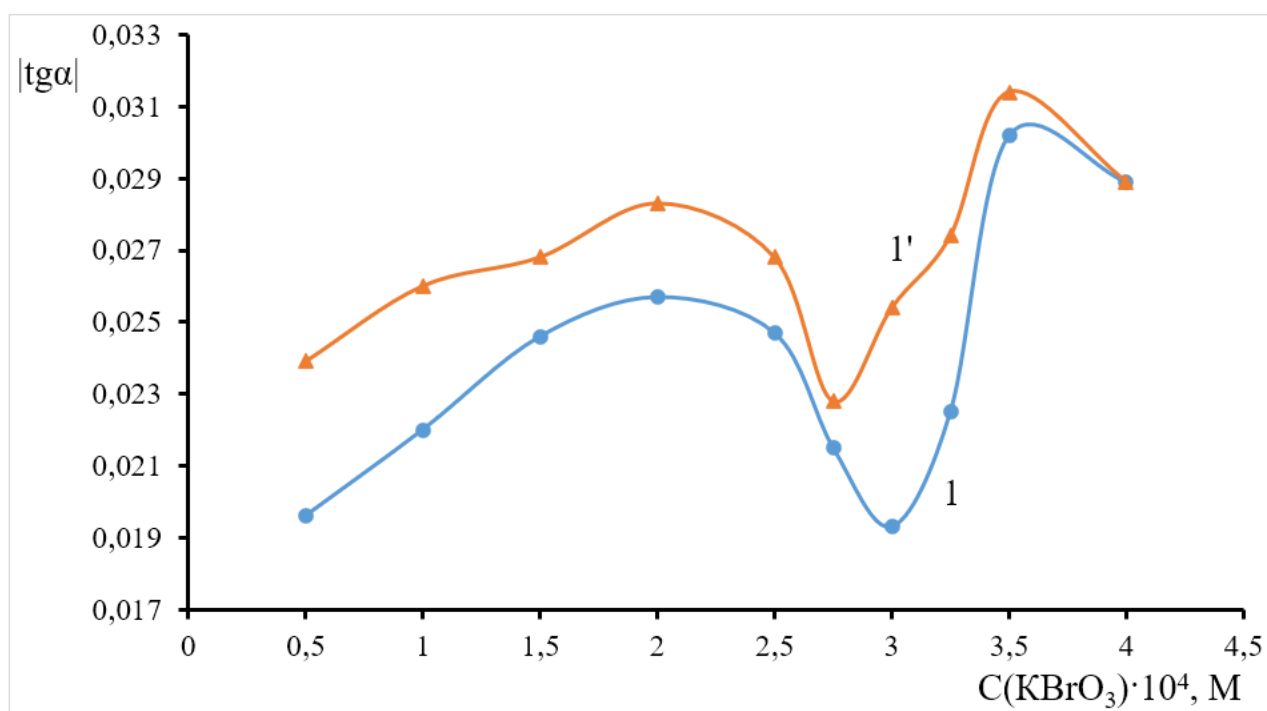


Рисунок 3.9 – Зависимость абсолютной величины тангенса $|\text{tg}\alpha|$ от концентрации бромат-иона

$$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}, C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}, C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5};$$

$$1 - C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M};$$

$$1' - C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$$

В качестве оптимальной концентрации окислителя, при которой разность между тангенсами углов наклона исследуемого и холостого растворов является максимальной, была выбрана концентрация $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

3.5 Варьирование концентрации хлорида калия в реакционной системе

Присутствие хлорида калия в реакционной системе необходимо как источник хлорид-ионов и для обеспечения постоянной ионной силы.

Исследование влияния концентрации хлорида калия проводилось в интервале концентраций от 0,01 до 0,2 М КСl.

Для изучения влияния концентрации хлорида калия в градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем 0,8 мл стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), требуемый объём раствора хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ECOVIEW В-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала абсолютное значение углового коэффициента (тангенса угла наклона). Измерения для холостого опыта проводятся аналогично без гидразина. Зависимости оптической плотности от времени при разных концентрациях хлорида калия для растворов с аналитом и холостых растворов приведены в таблице Б.3.

Концентрации хлорида калия и соответствующие им абсолютные значения тангенсов наклона кинетической кривой для опытов с гидразином и холостых опытов приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Зависимости абсолютного значения тангенса наклона от концентрации хлорида калия для исследуемых и холостых растворов

$C(\text{KCl}), \text{M}$	$ \text{tg}\alpha , C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$	$ \text{tg}\alpha , C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{M}$
0,01	0,0168	0,0187
0,05	0,0209	0,0233
0,075	0,0265	0,0271
0,085	0,0228	0,0262
0,10	0,0191	0,0260
0,125	0,0238	0,0291
0,15	0,0273	0,0296
0,20	0,0230	0,0243

График зависимости абсолютной величины тангенса от концентрации хлорида калия для опытов с гидразином и холостых опытов представлен на рисунке 3.10.

Ионная сила раствора не является простым фактором, полученная зависимость явно не является линейной, как следовало ожидать при последовательном уплотнении ионной атмосферы. На графике наблюдаются явно выделяющиеся минимумы на кривых, которые соответствуют оптимальной концентрации хлорида калия, при данной концентрации равновесие окислительно-восстановительной реакции максимально сдвигается вправо.

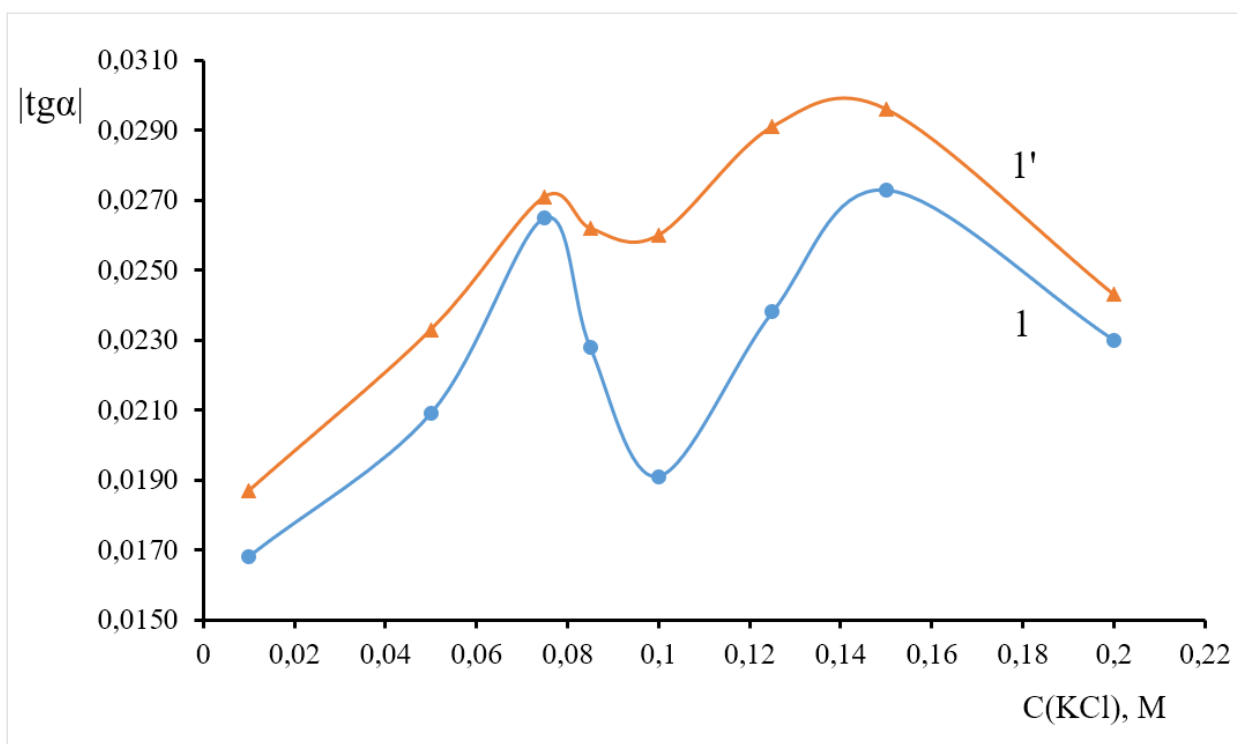


Рисунок 3.10 – Зависимость абсолютной величины тангенса $|\operatorname{tg} \alpha|$ от концентрации хлорида калия (C_{KCl} , М)

$$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5}; C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$1 - C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$1' - C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ М}$$

В качестве оптимальной в исследуемой реакционной системе нами была выбрана концентрация $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ М}$, при которой достигается максимальная разность между тангенсами углов наклона исследуемого и холостого растворов.

3.6 Исследование влияния концентрации малахитового зелёного в реакционной системе

Влияние концентрации малахитового зелёного было исследовано в интервале концентраций $(1,7-3,7) \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

Для изучения влияния концентрации малахитового зелёного в градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем 0,8 мл стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$), 0,5 мл хлорида калия (2 М) и требуемый объём раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ECOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали

получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала абсолютное значение углового коэффициента (тангенса угла наклона). Измерения для холостого опыта проводятся аналогично без гидразина. Зависимости оптической плотности от времени при разных концентрациях малахитового зелёного для растворов с аналитом и холостых растворов приведены в таблице Б.4. Концентрации малахитового зелёного и соответствующие им абсолютные значения тангенсов наклона для опытов с гидразином и холостых опытов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Зависимости абсолютного значения тангенса наклона от концентрации малахитового зелёного для растворов с гидразином и холостых растворов

$C_{MG} \cdot 10^5, M$	$ \operatorname{tg}\alpha , C_{N_2H_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} M$	$ \operatorname{tg}\alpha , C_{N_2H_4} = 0 M$
1,7	0,0131	0,0140
2,04	0,0181	0,0202
2,38	0,0195	0,0264
2,72	0,0231	0,0269
3,06	0,0254	0,0300
3,4	0,0298	0,0323
3,74	0,0333	0,0348

Зависимость абсолютной величины тангенса угла наклона кинетической кривой от концентрации малахитового зелёного представлена на рисунке 3.11.

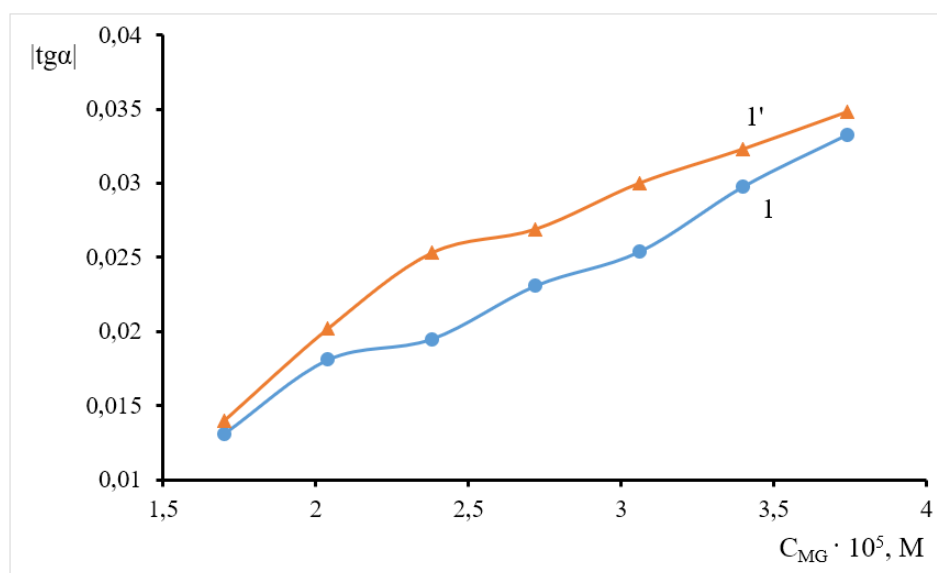


Рисунок 3.11 – Зависимость абсолютной величины тангенса $|\operatorname{tg} \alpha|$ от концентрации малахитового зелёного

$$C_{HCl} = 2,6 \cdot 10^{-2} M; C_{KCl} = 0,1 M; C_{KBrO_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} M;$$

$$1 - C_{N_2H_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} M; 1' - C_{N_2H_4} = 0 M$$

Согласно полученному графику, чем выше концентрация красителя, тем больше значения оптической плотности растворов. Абсолютные значения тангенсов углов наклона возрастают, хоть и не совсем линейно.

В качестве оптимальной была выбрана концентрация малахитового зелёного $C_{MG} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ М, при которой разность между тангенсами углов наклона исследуемого и холостого растворов была максимальной.

3.7 Влияние концентрации гидразина на начальную скорость реакции

Гидразин оказывает ингибирующее влияние в данной реакционной системе, так как снижает скорость реакции окисления и обесцвечивания малахитового зелёного. Для определения интервала линейной зависимости скорости реакции от концентрации гидразина необходимо изучить влияние его концентрации в достаточно широких пределах.

Изучение влияния гидразина было исследовано в интервале $(0,2-2,1) \cdot 10^{-4}$ М.

Для изучения влияния концентрации гидразина в градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем варьируемый объём стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), 0,5 мл хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора $KBrO_3$ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ECOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала значение углового коэффициента (тангенса угла наклона).

Полученные зависимости оптической плотности от времени представлены в таблице В.1. Найденные значения величин тангенсов угла наклона представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения величин тангенсов угла наклона для измерений с различной концентрацией гидразина

$C_{N_2H_4} \cdot 10^4, M$	$ \operatorname{tg} \alpha $	$\operatorname{tg} \alpha$
0,1	0,0256	-0,0256
0,2	0,0248	-0,0248
0,3	0,0241	-0,0241
0,5	0,0218	-0,0218
0,7	0,0200	-0,020
0,8	0,0172	-0,0172
1,0	0,0158	-0,0158
1,2	0,0134	-0,0134

Окончание таблицы 3.6

$C_{N_2H_4} \cdot 10^4, M$	$ \operatorname{tg} \alpha $	$\operatorname{tg} \alpha$
1,3	0,0114	-0,0114
1,5	0,0088	-0,0088
1,6	0,0066	-0,0066
1,8	0,0051	-0,0051
2,0	0,0049	-0,0049
2,1	0,0050	-0,0050

Значения тангенсов также представлены графически на рисунке 3.12, зависимость была построена с учетом знаков перед тангенсами угла наклона.

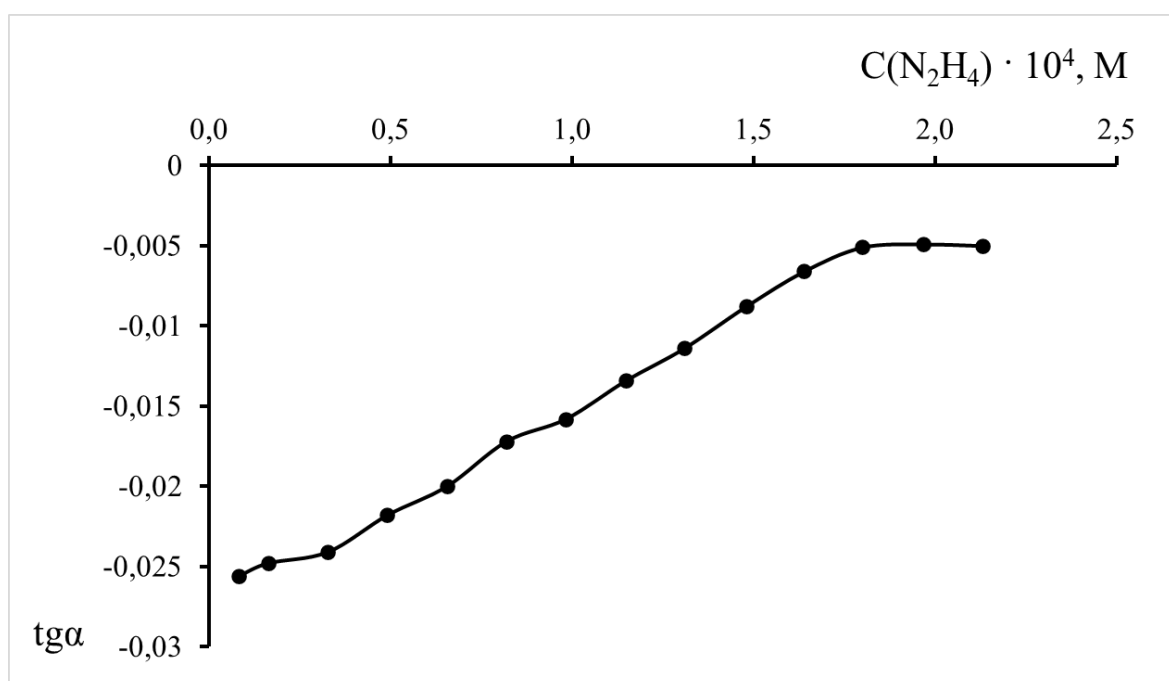


Рисунок 3.12 – Зависимость скорости реакции от концентрации гидразина ($C_{HCl} = 2,6 \cdot 10^{-2} M$, $C_{KCl} = 0,1 M$, $C_{MG} = 2,4 \cdot 10^{-5} M$, $C_{KBrO_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} M$)

С ростом концентрации гидразина реакция окисления ингибируется и обесцвечивание малахитового зелёного протекает медленнее, зависимость можно разделить на несколько частей: в начале графика при увеличении концентрации гидразина снижение скорости реакции происходит не линейно, затем идет участок, где скорость реакции снижается прямо пропорционально увеличивающейся концентрации гидразина, и затем достигается насыщение и следует участок графика, где тангенс угла наклона практически перестает изменяться с изменением концентрации гидразина.

Область линейного снижения скорости реакции может быть использована в качестве градуировочного графика (рисунок 3.13).

В таблице 3.7 представлена обработка градуировочного графика методом наименьших квадратов.

Таблица 3.7 – Результаты обработки МНК линейного участка зависимости скорости реакции от концентрации гидразина

a	-0,0283
b	0,0131
S_a	$2,15 \cdot 10^{-4}$
S_b	$1,85 \cdot 10^{-4}$
Δa	$4,96 \cdot 10^{-4}$
Δb	$4,26 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,9984

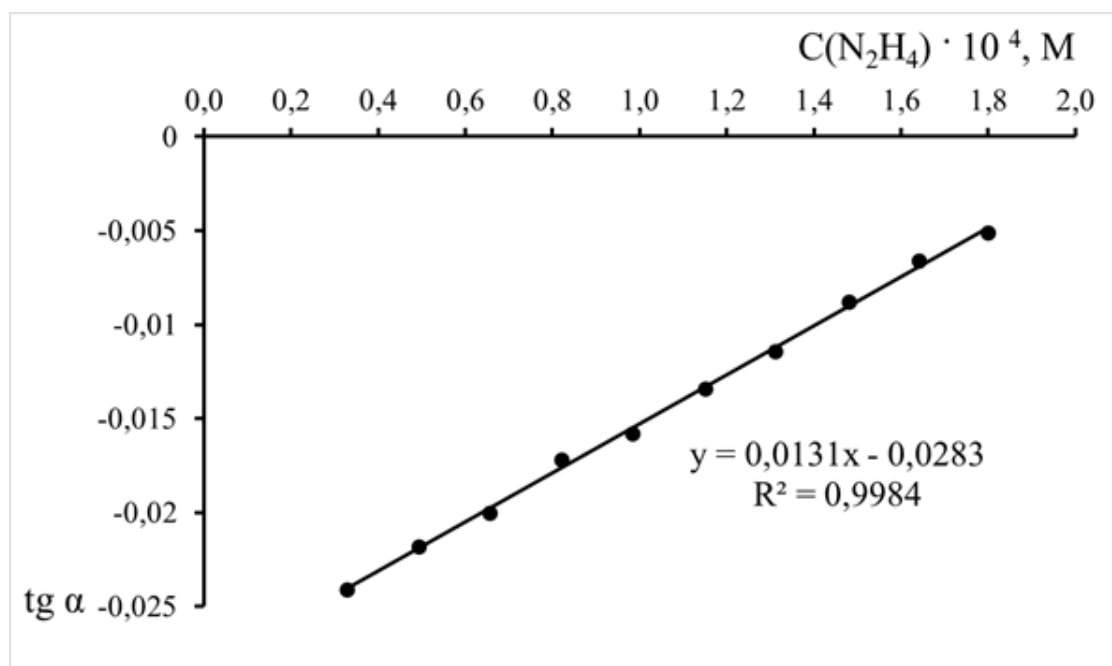


Рисунок 3.13 – Градуировочный график
($C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Так же нами были проанализированы результаты измерения тангенса наклона для холостого опыта в нескольких параллелях (таблица 3.8).

Измерения оптической плотности во времени для холостых растворов в условиях градуировочного графика представлены в таблице Г.1.

Таблица 3.8 – Измерения холостых опытов в условиях градуировочного графика

№	tg α , холостой опыт	$\overline{\text{tg } \alpha}$, холостой опыт
1	-0,0253	-0,0258
2	-0,0264	
3	-0,0260	
4	-0,0254	
Проверка на промах		
tg α_{\min}	-0,0253	
tg α_{\max}	-0,0264	
tg $\alpha_{\min} - \overline{\text{tg } \alpha}$	-0,0006	
tg $\alpha_{\max} - \overline{\text{tg } \alpha}$	0,0005	
$\tau_{\text{табл}}$	1,69	
τ_{\min}	1,20 (промаха нет)	
τ_{\max}	0,92 (промаха нет)	
S	$5,19 \cdot 10^{-4}$	
$\Delta \text{tg } \alpha$	$8,36 \cdot 10^{-4}$	

Таким образом, мы получили тангенс угла наклона для холостого опыта в условиях градуировочного графика равный $\overline{\text{tg } \alpha}_{\text{холостой}} = (-0,0258 \pm 0,0008)$. Угловой коэффициент градуировочного графика равен $\text{tg } \alpha_{\text{ГГ}} = (-0,0283 \pm 0,0004)$, значение тангенса угла наклона градуировочного графика с учётом доверительного интервала не равен тангенсу угла наклона для холостого опыта. Поэтому мы решили вычесть из значений тангенсов градуировочного графика значение тангенса холостого опыта для более удобного представления градуировочного графика (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Значения тангенсов угла наклона для градуировочного графика с учетом холостого опыта

$C_{\text{N}_2\text{H}_4} \cdot 10^4, \text{M}$	tg α , исходный градуировочный график	tg α , с учётом холостого опыта
0,3	-0,0241	0,0017
0,5	-0,0218	0,0040
0,7	-0,020	0,0058
0,8	-0,0172	0,0086
1,0	-0,0158	0,0100
1,2	-0,0134	0,0124
1,3	-0,0114	0,0144
1,5	-0,0088	0,0170
1,6	-0,0066	0,0192
1,8	-0,0051	0,0207

На рисунке 3.14 представлен градуировочный график с учётом холостого опыта.

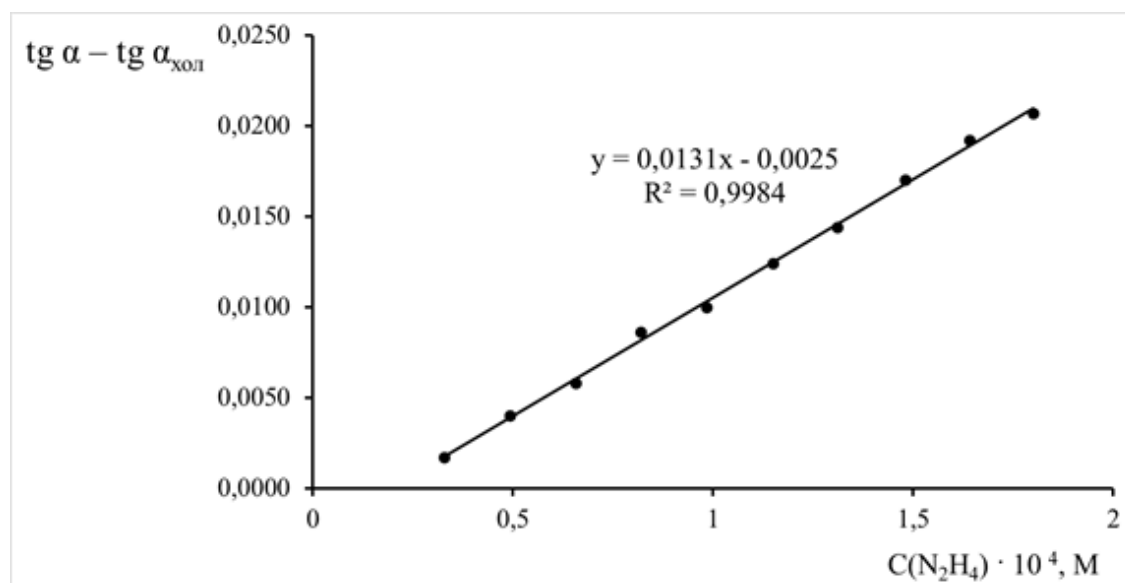


Рисунок 3.14 – Градуировочный график с учётом холостого опыта ($C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)

Таким образом, график с учётом холостого опыта показывает, насколько замедляется скорость реакции с увеличением концентрации. Полученный график был обработан методом МНК (таблица 3.10). В дальнейшем при расчётах нами был использован график с учётом холостого опыта.

Таблица 3.10 – Обработка МНК градуировочного графика, полученного с учётом холостого опыта

a	-0,0025
b	0,0131
S_a	$2,15 \cdot 10^{-4}$
S_b	$1,85 \cdot 10^{-4}$
Δa	$4,96 \cdot 10^{-4}$
Δb	$4,26 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,9984
Проверка значимости свободного члена «а»	
$t_{\text{эксп}}$	11,84
$t_{\text{табл}}$	2,31
Проверка условия: $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$	Условие не выполняется, коэффициент «а» является значимым

Используя данные, полученные для градуировочного графика с учётом холостого опыта, мы оценили чувствительность или предел обнаружения метода. Вычисления были выполнены согласно формуле (4):

$$C_{\min, P} = \frac{t_{p,f} (S_a + \bar{C} \cdot S_b)}{b + t_{p,f} \cdot S_b}, \quad (4)$$

где \bar{C} – центр градуировочного графика по оси абсцисс;

$t_{0,95,f}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности в 95%;

$f = n - 2$ – число степеней свободы;

n – число точек градуировочного графика.

Таким образом, используя расчётные величины из таблицы 3.10 получили следующее значение, расчёт представлен в формуле (5):

$$C_{\min} = \frac{2,31 \cdot (2,15 \cdot 10^{-4} + 1,10 \cdot 1,85 \cdot 10^{-4})}{0,0131 + 2,31 \cdot 1,85 \cdot 10^{-4}} = 0,0715 \cdot 10^{-4} \text{ М} = 7,15 \cdot 10^{-6} \text{ М} \quad (5)$$

Таким образом, получили предел обнаружения $C_{\min} = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М. Интервал линейности градуировочного графика $(0,3 - 1,8) \cdot 10^{-4}$ М гидразина.

3.8 Метрологические характеристики

Различные методы можно сравнивать, получив несколько параллельных измерений для известной введённой концентрации гидразина, нами была оценена правильность и повторяемость аналитического определения. Концентрация гидразина была выбрана исходя из области линейности градуировочного графика.

Для этого в градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), затем 1,1 мл стандартного раствора гидразина ($8,2 \cdot 10^{-4}$ М), 0,5 мл хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ECOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов и использовали в качестве аналитического сигнала значение углового коэффициента (тангенса угла наклона). Результаты измерения оптической плотности представлены в таблице Д.1.

Зависимости тангенса угла наклона, найденные концентрации по градуировочному графику и их статистическая обработка представлены в таблице 3.11. Концентрации гидразина были рассчитаны согласно уравнению градуировочного графика с учётом холостого опыта.

Таблица 3.11 – Результаты определения и статистическая обработка

tg α , исх.	tg α , с уч. холостого опыта	C_x , М	$C_{ист}$, М	\bar{C} , М
-0,0167	0,0091	$8,85 \cdot 10^{-5}$	$9,02 \cdot 10^{-5}$	$8,96 \cdot 10^{-5}$
-0,0166	0,0092	$8,93 \cdot 10^{-5}$		
-0,0163	0,0095	$9,16 \cdot 10^{-5}$		
-0,0164	0,0094	$9,08 \cdot 10^{-5}$		
-0,0168	0,0090	$8,78 \cdot 10^{-5}$		
Статистическая обработка				
C_{max} , М	$9,16 \cdot 10^{-5}$			
C_{min} , М	$8,78 \cdot 10^{-5}$			
$C_{max} - \bar{C}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$			
$C_{min} - \bar{C}$	$-1,83 \cdot 10^{-6}$			
τ_{min}	1,16 (промаха нет)			
τ_{max}	1,25 (промаха нет)			
$\tau_{табл}$	1,87			
$t_{0,95;4}$	2,78			
S	$1,58 \cdot 10^{-6}$			
ΔC	$1,97 \cdot 10^{-6}$			
$(\bar{C} \pm \Delta C)$, М	$(8,96 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$			

Полученные метрологические характеристики метода представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Метрологические характеристики метода

\bar{C} , М	$C_{ист}$, М	S	ΔC , М	$\Delta C/C \cdot 100\%$	δ , %
$8,96 \cdot 10^{-5}$	$9,02 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-6}$	2,2	0,67

Таким образом, ошибка в повторяемости измерений составляет 2,2 %. Правильность полученного результата характеризуется ошибкой в 0,67 %.

3.9 Определение гидразина в пробах воды

В ходе исследования было проанализировано два образца воды: водопроводная вода и озёрная вода.

3.9.1 Определение гидразина в водопроводной воде

В настоящее время в системах водоснабжения достаточно широко используется метод обеззараживания воды с помощью хлораммонизации (хлорирование с

применением аммиака или солей аммония), интерес к данному методу обеззараживания усилился как в России, так и за рубежом, наибольшее распространение эти схемы получили в США и Канаде. Основными преимуществами данного метода перед методом обеззараживания хлором или его диоксидом являются: меньшее выделение хлора и хлорпроизводных веществ из водопроводной воды, отсутствие посторонних запахов в воде, меньшая коррозионная агрессивность и реактивная способность, меньшая себестоимость процесса обеззараживания. Процесс образования гидразина при обеззараживании воды данным методом называется реакцией Рашига (схема 3.3).

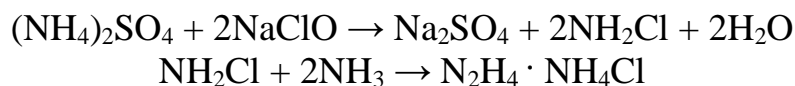


Схема 3.3 – Реакция Рашига: процесс образования гидразина при хлораммонизации воды

Реакция Рашига обуславливает возможность нахождения гидразина в воде при использовании данного метода обеззараживания воды. Однако, в процессе хлораммонизации воды содержание гидразина обычно не превышает 10 нг/л или $3,1 \cdot 10^{-10}$ М гидразина [45].

Пробоотбор питьевой воды описан в ГОСТ Р 56237-2014. Все фитинги (насадки, приспособления) были удалены, краны были очищены, кран был промыт спусканием воды в течение 2-3 минут для достижения постоянной температуры воды перед отбором проб при стабильной скорости потока воды.

Для пробоотбора использовалась стеклянная ёмкость с пробкой, перед взятием пробы бутыл и пробки были тщательно вымыты, после три раза ополоснуты водой, отобранной для исследования.

Пробоотбор осуществлялся следующим образом: на водопроводный кран надели резиновый шланг, медленно открыли кран, добились установления равномерного течения воды непрерывной струей толщиной около 1 см в диаметре. В таком режиме пропускали воды в течение 5 минут. Затем конец шланга опустили на дно стеклянной бутылки для пробы, омыли стенки бутылки небольшим количеством воды трижды. Далее набирали воду до заполнения бутылки. После наполнения сосуда водой его оставляют еще некоторое время под краном, чтобы вода перетекала через край до установления постоянной температуры. Анализ воды проводился сразу после пробоотбора [46].

Для определения гидразина был использован метод добавок, который является разновидностью метода сравнения. Основным требованием к методу добавок является соблюдение прямолинейности. В нашем случае значение тангенса угла наклона кинетической кривой с наибольшей добавкой должно быть в пределах линейного диапазона градуировочного графика. Метод добавок позволяет определять правильность получаемых результатов по разности между полученными

значениями аналитического сигнала и позволяет доказать нулевое содержание гидразина в исследуемой воде.

Для получения кинетической кривой реакции градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), 0,5 мл хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Затем добавляли аликвоту воды объёмом 4 мл. Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ESOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов.

Так же проведены измерения по аналогичной методике с добавками гидразина $5,0 \cdot 10^{-5}$ М и $1,3 \cdot 10^{-4}$ М в фотометрируемом растворе. Концентрации добавок выбирались так, чтобы максимальная концентрация гидразина не выходила за пределы линейности градуировочного графика. Измерения были проведены в 4 параллелях. Данные кинетических кривых занесены в таблицу Е.1.

Полученные величины тангенсов представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Полученные величины тангенсов угла наклона при анализе водопроводной воды методом добавок

$C_{\text{доб}} \cdot 10^4, \text{ М}$	1	2	3	4
	tg α , исходное значение			
0	-0,0251	-0,0250	-0,0255	-0,0260
0,5	-0,0212	-0,0216	-0,0221	-0,0224
1,3	-0,0119	-0,0117	-0,0122	-0,0124
$C_{\text{доб}} \cdot 10^4, \text{ М}$	1	2	3	4
	tg α , с учётом холостого опыта			
0	0,0007	0,0008	0,0003	-0,0002
0,5	0,0046	0,004	0,0037	0,0034
1,3	0,0139	0,0141	0,0136	0,0134

По полученным данным строили зависимости тангенса угла наклона от концентрации добавки, зависимость тангенса угла наклона для первой параллели изображена на рисунке 3.15.

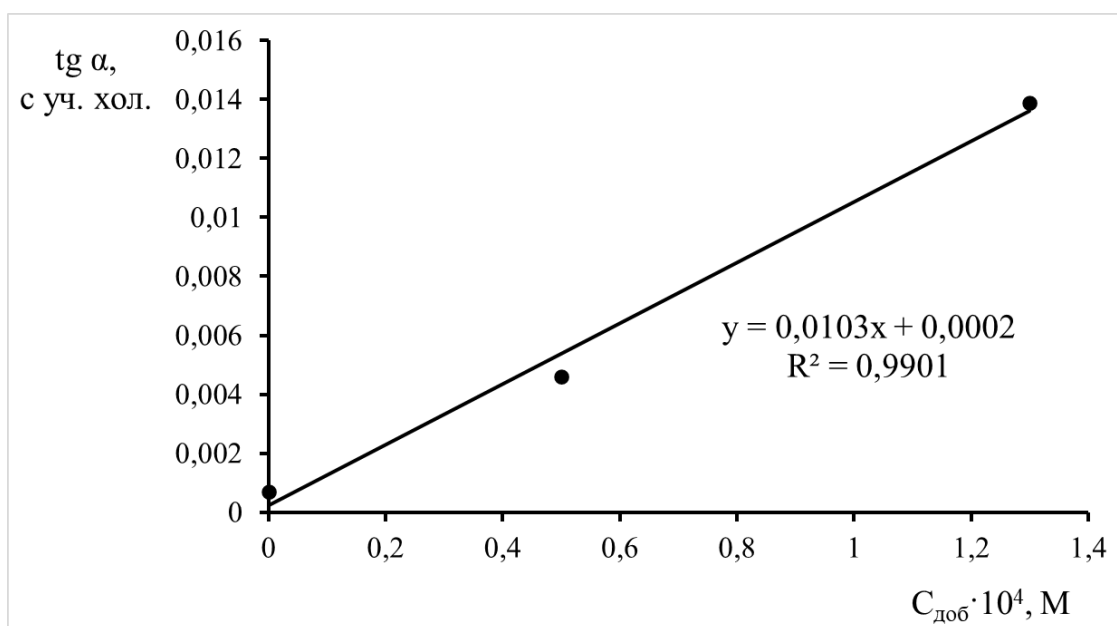


Рисунок 3.15 – Зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ с уч. хол. от концентрации добавки, полученная методом добавок в первой параллели для водопроводной воды

Затем с помощью метода наименьших квадратов для каждой зависимости получили уравнение линейной регрессии (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Обработка МНК графиков, полученных по методу добавок для водопроводной воды

Величина	1	2	3	4
a	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$-3,91 \cdot 10^{-4}$	$-8,57 \cdot 10^{-4}$
S_a	$8,26 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$
b	0,0103	0,0104	0,0104	0,0107
S_b	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$
R^2	0,9901	0,9798	0,9798	0,9825
Проверка значимости свободного члена «а»				
$t_{\text{эксп}}$	0,273	0,0901	0,325	0,749
$t_{\text{табл}}$	12,71	12,71	12,71	12,71
Проверка условия: $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$	«а» незначимо	«а» незначимо	«а» незначимо	«а» незначимо

Так как свободный коэффициент «а» оказался незначим во всех параллелях, уравнения линейной регрессии для каждой параллели были пересчитаны (таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Обработка уравнения $y = x$ методом наименьших квадратов для водопроводной воды

Величина	1	2	3	4
b	0,0105	0,0105	0,0101	0,00986
S_b	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$7,08 \cdot 10^{-4}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$8,37 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,9955	0,9910	0,9893	0,9858

Таким образом, при незначимости коэффициента «а», в четырех параллелях мы получили нулевое содержание гидразина в исследуемой водопроводной воде.

Метод добавок известен своим применением для определения правильности анализа. Для проверки правильности определения гидразина в питьевой воде рассматривается разница аналитического сигнала ($\text{tg } \alpha_{\text{с уч. хол.}}$) между добавками гидразина $5,0 \cdot 10^{-5}$ М и $1,3 \cdot 10^{-4}$ М в фотометрируемом растворе, по данной разности находятся концентрации по градуировочному графику, выборка была проверена на промахи по τ -критерию, а затем определяется правильность получаемого результата (таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Определение правильности анализа по методу добавок для водопроводной воды

Градуировочный график: $y = 0,0131x - 0,0025$							
№	$\text{tg } \alpha_{\text{с уч. хол}}$		$\Delta \text{tg } \alpha_{\text{с уч. хол}}$	$C_x \cdot 10^4, \text{ М}$	$\bar{C}_x \cdot 10^4, \text{ М}$	$C_{\text{ист}} \cdot 10^4, \text{ М}$	$\delta, \%$
	$C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	$C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ М}$					
1	0,0046	0,0139	0,00930	0,901	0,937	0,900	4,11
2	0,0042	0,0141	0,00990	0,947			
3	0,0037	0,0136	0,00990	0,947			
4	0,0034	0,0134	0,01000	0,954			
Проверка на промах полученных концентраций							
$\bar{C}_x \cdot 10^4, \text{ М}$				0,937			
$(C_{\text{max}} - \bar{C}_x) \cdot 10^4, \text{ М}$				0,017			
$(C_{\text{min}} - \bar{C}_x) \cdot 10^4, \text{ М}$				-0,036			
τ_{max}				0,69 (промаха нет)			
τ_{min}				1,49 (промаха нет)			
$\tau_{\text{табл}}$				1,69			

Таким образом, нами было доказано отсутствие содержания гидразина в водопроводной воде, правильность характеризуется ошибкой в 4,11 %.

3.9.2 Определение гидразина в озёрной воде

Пробоотбор озёрной воды описан в ГОСТ 31861-2012 [47].

Перед взятием пробы бутылка и пробки были тщательно вымыты, а затем несколько раз промыты водой, отобранной для исследования. Пробы отбирались в стеклянную посуду. Пробы были отобраны на глубине 20–30 см, из различных участков озера, а затем объединены в одну пробу. Пробы отбирались в местах отсутствия стоков и зарослей водных растений.

Для определения гидразина в озёрной воде был также использован метод добавок.

Для получения кинетической кривой реакции градуированную пробирку на 20 мл помещали 2,6 мл раствора соляной кислоты (0,1 М), 0,5 мл хлорида калия (2 М) и 0,7 мл раствора малахитового зелёного ($3,4 \cdot 10^{-4}$ М). Затем добавляли аликвоту воды объёмом 4 мл. Последним добавляли 0,2 мл исходного раствора KBrO_3 ($1,5 \cdot 10^{-2}$ М). По окончании добавления окислителя включали секундомер. Доводили до объема в 10 мл дистиллированной водой и перемешивали. Раствор переносили в кювету на 1 см, оптическую плотность измеряли на спектрофотометре ESOVIEW B-1100 при длине волны 614 нм в течение 6 минут для получения линейного участка кинетической кривой, обрабатывали получаемый график методом наименьших квадратов.

Так же проведены измерения по аналогичной методике с добавками гидразина $5,0 \cdot 10^{-5}$ М и $1,3 \cdot 10^{-4}$ М в фотометрируемом растворе. Концентрации добавок выбирались так, чтобы максимальная концентрация гидразина не выходила за пределы линейности градуировочного графика. Измерения были проведены в 4 параллелях. Данные кинетических кривых занесены в таблицу Е.2. Полученные величины тангенсов представлены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Полученные величины тангенсов угла наклона при анализе озёрной воды методом добавок

$C_{\text{доб}} \cdot 10^4, \text{ М}$	1	2	3	4
	tg α , исходное значение			
0	-0,0262	-0,0268	-0,0248	-0,0251
0,5	-0,0229	-0,0211	-0,0208	-0,0210
1,3	-0,0122	-0,0113	-0,0112	-0,0120
$C_{\text{доб}} \cdot 10^4, \text{ М}$	1	2	3	4
	tg α , с учётом холостого опыта			
0	-0,0004	-0,0010	0,0010	0,0007
0,5	0,0029	0,0047	0,0050	0,0048
1,3	0,0136	0,0145	0,0146	0,0138

По полученным данным строили зависимости тангенса угла наклона от концентрации добавки, зависимость тангенса угла наклона для четвёртой параллели изображена на рисунке 3.16.

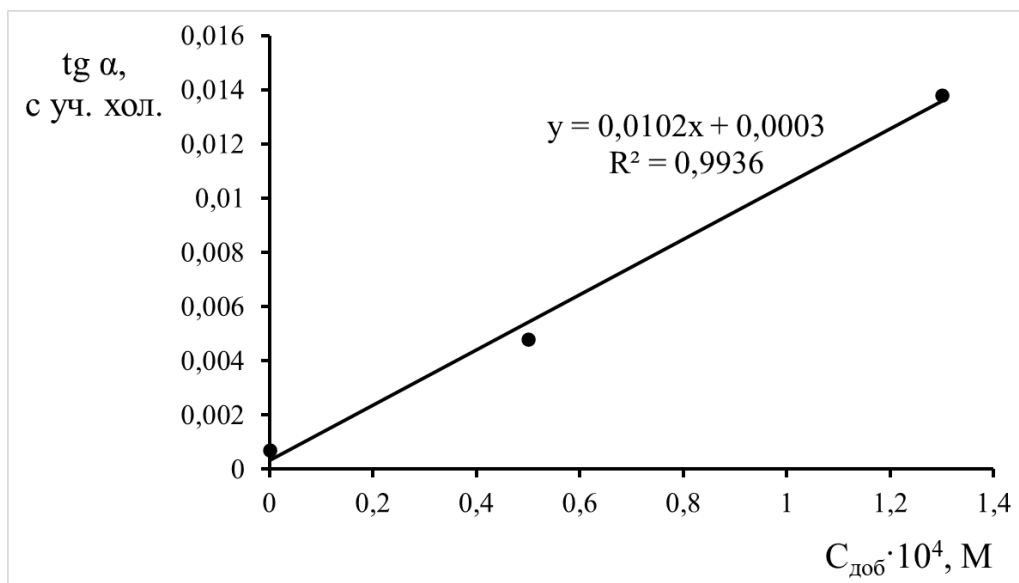


Рисунок 3.16 – Зависимость $\text{tg } \alpha$ от концентрации добавки, полученная методом добавок в четвёртой параллели для озёрной воды

Затем с помощью метода наименьших квадратов для каждой зависимости получали уравнение линейной регрессии (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Обработка МНК графиков, полученных по методу добавок для озёрной воды

Величина	1	2	3	4
a	$-1,24 \cdot 10^{-3}$	$-1,11 \cdot 10^{-3}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$
S_a	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	$8,64 \cdot 10^{-4}$	$6,59 \cdot 10^{-4}$
b	0,0110	0,0120	0,0106	0,0102
S_b	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,9734	0,9996	0,9898	0,9936
Проверка значимости свободного члена «а»				
$t_{\text{эксп}}$	0,848	6,02	0,583	0,488
$t_{\text{табл}}$	12,71	12,71	12,71	12,71
Проверка условия: $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$	«а» незначимо	«а» незначимо	«а» незначимо	«а» незначимо

Так как свободный коэффициент «а» оказался незначим во всех параллелях уравнения линейной регрессии были пересчитаны (таблица 3.19).

Таблица 3.19 – Обработка уравнения $y = x$ методом наименьших квадратов для озёрной воды

Величина	1	2	3	4
b	0,00986	0,0109	0,0111	0,0105
S_b	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$6,56 \cdot 10^{-4}$	$5,85 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$
R^2	0,9747	0,9928	0,9944	0,9967

Таким образом, при незначимости коэффициента «а», в четырех параллелях мы получили нулевое содержание гидразина в исследуемой озёрной воде.

Так же как для водопроводной воды, для проверки правильности определения гидразина в питьевой воде мы рассмотрели разницу аналитического сигнала ($\text{tg } \alpha_{\text{с уч. хол.}}$) между добавками гидразина $5,0 \cdot 10^{-5}$ М и $1,3 \cdot 10^{-4}$ М в фотометрируемом растворе, по данной разности нашли концентрацию по градуировочному графику, выборка проверили на промахи по τ -критерию, а затем определили правильность получаемого результата (таблица 3.20).

Таблица 3.20 – Определение правильности анализа по методу добавок для озёрной воды

Градуировочный график: $y = 0,0131x - 0,0025$							
№	$\text{tg } \alpha_{\text{с уч. хол}}$		$\Delta \text{tg } \alpha_{\text{с уч. хол}}$	$C_x \cdot 10^4$, М	$\overline{C}_x \cdot 10^4$, М	$C_{\text{ист}} \cdot 10^4$, М	δ , %
	$C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ М	$C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-4}$ М					
1	0,0029	0,0136	0,0107	1,01	0,937	0,900	4,11
2	0,0047	0,0145	0,0098	0,94			
3	0,0050	0,0146	0,0096	0,92			
4	0,0048	0,0138	0,0090	0,88			
Проверка на промах полученных концентраций							
$\overline{C}_x \cdot 10^4$, М				0,937			
$(C_{\text{max}} - \overline{C}_x) \cdot 10^4$, М				0,07			
$(C_{\text{min}} - \overline{C}_x) \cdot 10^4$, М				-0,06			
τ_{max}				1,33			
τ_{min}				1,06 (промаха нет)			
$\tau_{\text{табл}}$				1,69 (промаха нет)			

Таким образом, нами было доказано отсутствие содержания гидразина в озёрной воде, правильность характеризуется ошибкой в 4,11 %.

ВЫВОДЫ

В ходе работы нами был разработан и оптимизирован кинетико-фотометрический метод определения гидразина с неисследованным ранее красителем – малахитовым зелёным. По результатам работы были сделаны следующие выводы:

1. Определены оптимальные условия определения гидразина в данной реакционной системе: $2,6 \cdot 10^{-2}$ М HCl; $3,0 \cdot 10^{-4}$ М KBrO₃; 0,1 М KCl; $2,4 \cdot 10^{-5}$ М малахитового зелёного.

2. Градуировочный график имеет линейный диапазон в интервале концентраций $(0,3-1,8) \cdot 10^{-4}$ М гидразина, предел обнаружения гидразина составляет $C_{\min} = 7,15 \cdot 10^{-6}$ М.

3. Метрологические характеристики: ошибка в повторяемости измерений составляет 2,2 %, правильность полученного результата характеризуется ошибкой в 0,67 %.

4. Проведённый анализ образцов водопроводной и озёрной воды по методу добавок позволил доказать нулевое содержание гидразина в данных пробах. Правильность полученного результата по методу добавок характеризуется ошибкой в 4,1 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Hydrazine and Its Derivatives, Preparation, Properties and Applications: 2 Volumes / E.W. Schmidt. – New York, NY: John Wiley & Sons, Inc., 2001. – V.1. – 2232 pp.
- 2 Rothgery, E. F. Hydrazine and Its Derivatives / E.F. Rothgery // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – 2004. – V. 13. – P. 562–607.
- 3 Chlebowski, R. T. Hydrazine Sulfate Influence on Nutritional Status and Survival in Non-Small-Cell Lung Cancer / R.T. Chlebowski, M. Grosvenor, E. Oktay, J.B. Block, J.S. Chlebowski // Journal of Clinical Oncology. – 1990. – V. 8, N 1. – P. 9–15.
- 4 ГН 2.1.5.1315-03. – Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы. – М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2003. – 94 с.
- 5 Марк, Г. Кинетика в аналитической химии/ Г. Марк, Г. Рехниц; пер. с англ. Л.И. Бударина. М.: Мир, 1972 – 185 с.
- 6 Яцимирский, К.Б. Кинетические методы анализа / К.Б. Яцимирский. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Химия, 1967. – 200 с.
- 7 Перес-Бендито, Д. Кинетические методы в аналитической химии/ Д. Перес-Бендито, М. Сильва, пер. с англ. Г.В. Прохорова, И.В. Плетнев. – М.: Мир, 1991. – 395 с.
- 8 Muller, H. Catalytic methods of analysis: Characterization, classification and methodology / H. Muller // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – V.67 N 4. – P. 601- 613.
- 9 Harvey, D. Modern analytical chemistry / D. Harvey. – Boston: McGraw-Hill Companies, 2000. – 816 P.
- 10 Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В.П. Васильев. – 6-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.
- 11 Долманова, И.Ф. Каталитические методы химического анализа / И.Ф. Долманова // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 5. – С. 36–40.
12. Audrieth, L.F. The Chemistry of Hydrazine / L.F. Audrieth, B.A. Ogg. – New York, NY: Wiley, 1951. – 244 pp.
- 13 Salmi, A. Amperometric and Voltammetric Detection of Hydrazine Using Glassy Carbon Electrodes Modified with Carbon Nanotubes and Catechol Derivatives / A. Salmi, L. Miranzadeh, R. Hallaj // Talanta. – 2007. – V. 75, N 1. – P. 147–156.
14. Pinter, J.S. Amperometric Detection of Hydrazine by Cyclic Voltammetry and Flow Injection Analysis Using Ruthenium Modified Glassy Carbon Electrodes / J.S. Pinter, K.L. Brown // Talanta. – 2005. – V. 71, N 3. – P. 1219–1225.
- 15 Richard Prabakar, S.J. Amperometric Determination of Hydrazine Using a Surface Modified Nickel Hexacyanoferrate Graphite Electrode Fabricated Following a New Approach / S.J. Richard Prabakar, S. Sriman Narayanan // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – V. 617, N 2. – P. 111–120.

16 George, M. Spectrophotometric Determination of Hydrazine / M. George, K.S. Nagaraja, N. Balasubramanian // *Talanta*. – 2007. – V. 75, N 1. – P. 27–31.

17 Smolenkov, A.D. Spectrophotometric and Fluorometric Methods for the Determination of Hydrazine and Its Methylated Analogues / A.D. Smolenkov, I. A. Rodin, O.A. Shpigun // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 67, N 2. – P. 98–113.

18 Riley, J.P. The Spectrophotometric Determination of Hydrazine in Dilute Solutions / J.P. Riley // *The Analyst*. – 1953. – V. 79, N 935. – P. 76–81.

19 Qui, X. Spectrophotometric Determination of Hydrazine, Hydrazides, and Their Mixtures with Trinitrobenzenesulfonic Acid / X. Qui, N.O. Keyhani, Y. C. Lee // *Analytical Biochemistry*. – 1988. – V. 175, N 1. – P. 139–144.

20 Evgen'ev, M.I. Solvent Effects on the Spectral and Analytical Properties of the Dinitrobenzofurazan Derivative of Hydrazine / M.I. Evgen'ev, I.I. Evgen'eva, N.G. Nikolaeva, S.Yu. Gannonov // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 50, N 6. – P. 583–588.

21 Morosanova, E.I. Modified Xerogel-Based Indicator Powders for Determining Ascorbic Acid and Hydrazines by Solid-Phase Spectrophotometry and Visual Tests / E.I. Morosanova, E. A. Reznikova, A. A. Velikorodnyi // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2001. – V. 56, N 2. – P. 173–177.

22 Collins, G.E. Sensitive, Fluorescent Detection of Hydrazine via Derivatization with 2,3-Naphthalenedicarboxaldehyde / G.E. Collins, S.L. Rose-Pehrsson // *Analytica Chimica Acta*. – 1993. – V. 284, N 3. – P. 207–215.

23 Collins, G.E. Fluorescent Detection of Hydrazine, Monomethylhydrazine, and 1,1-Dimethylhydrazine by Derivatization with Aromatic Dicarbaldehydes / G.E. Collins, S.L. Rose-Pehrsson // *The Analyst*. – 1994. – V. 119, N 8. – P. 1907–1913.

24 Danielson, N. Fluorometric Determination of Hydrazine and Ammonia Separately or in Mixtures / N. Danielson, C.M. Conroy // *Talanta*. – 1981. – V. 29, N 5. – P. 401–404.

25 Smolenkov, A. D. Determination of Hydrazine by Liquid Chromatography with Preliminary Derivatization with Naphthalene-2,3-dialdehyde / A.D. Smolenkov, A.V. Chernobrovkina, R.S. Smirnov, O.A. Shpigun // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 67, N 4. – P. 360–363.

26 Smolenkov, A. D. Chromatographic Methods of Determining Hydrazine and its Polar Derivatives / A.D. Smolenkov // *Review Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 2, N 4. – P. 329–354.

27 Dee, L. A. Gas Chromatographic Determination of Aqueous Trace Hydrazine and Methylhydrazine as Corresponding Pyrazoles / L.A. Dee // *Analytical Chemistry*. – 1971. – V. 43, N 11. – P. 1416–1419.

28 Holtzclaw, J. R. Simultaneous Determination of Hydrazine, Methylhydrazine, and 1,1-Dimethylhydrazine in Air by Derivatization/gas chromatography / J. R. Holtzclaw, S.L. Rose, J.R. Wyatt, D.P. Rounbehler, D.H. Fine // *Analytical Chemistry*. – 1984. – V. 56, N 14. – P. 2952–2956.

29 Karlaganis, G. Analysis of Isoniazid, Acetylhydrazine and [$^{15}\text{N}_2$]Acetylhydrazine in Serum by Capillary Gas Chromatography-ammonia Chemical Ionization Mass

Spectrometry / G. Karlaganis, E. Peretti, B.H. Lauterburg // *Journal of Chromatography: Biomedical Sciences and Applications*. – 1987. – V. 420. – P. 171–177.

30 Mazur, J.F. Use of a GC Concentrator to Improve Analysis of Low Levels of Airborne Hydrazine and Unsymmetrical Dimethylhydrazine / J.F. Mazur, G.E. Podolak, B.T. Heitke // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1980. – V. 41, N 1. –P. 66–69.

31 Newsome, W. H. Determination of Daminozide Residues on Foods and its Degradation to 1,1-Dimethylhydrazine by Cooking / W.H. Newsome // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1980. – V. 28, N 2. – P. 319–321.

32 Sotnikov, E. E. Gas-chromatographic determination of 1,1-dimethylhydrazine in water / E.E. Sotnikov, A.S. Moskovkin // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 61, N 2. – P. 129–132.

33 Athanasiou-Malaki, E. Kinetic Study of the Determination of Hydrazines, Isoniazid and Sodium Azide by Monitoring their Reactions with 1-Fluoro-2,4-dinitrobenzene, by Means of a Fluoride-selective Electrode / E. Athanasiou-Malaki, M. Koupparis // *Talanta*. –1989.– V. 36, N 4. – P. 431–436.

34 Koukli, I. I. Kinetic Determination of Some Inorganic and Organic Compounds by Oxidation with Iodate / I. Koukli, A.C. Calokerinos // *Analytica Chimica Acta*. – 1987. – V. 192. – P. 333–338.

35 Wang, S. Kinetic Spectrophotometric Determination of Hydrazine with Neutral Red-Nitrite System / S. Wang, L. Du, A. Zhang, D. Liu // *Mikrochimica Acta*. – 2000. – V.134, N 3. – P. 167–170.

36 Safavi, A. Kinetic Spectrophotometric Determination of Hydrazine / A. Safavi, A. Ensafi // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – V. 300, N 1. – P. 307–311.

37 Afkhami, A. Kinetic–spectrophotometric Determination of Hydrazine by the Inhibition of the Bromate–Hydrochloric Acid Reaction / A. Afkhami, A. Afshar-E-Asl // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V. 419, N 1. – P. 101–106.

38 Ensafi, A.A. Kinetic Reaction Rate Method For the Determination of Hydrazine with Spectrophotometric Detection / A.A. Ensafi, M.M. Sadeghie, F. Emamei // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1999. – V. 54, N 11. – P. 1024 – 1027.

39 Tabatabaee, M. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Hydrazine by the Inhibition of the Alizarin Navy Blue Reaction / M. Tabatabaee, A.A. Ensafi, M. Babaei // *Asian Journal of Chemistry*. – 2007. – V. 19, N 2. – P. 1385–1390.

40 Fan, J. Kinetic Fluorimetric Determination of Trace Hydrazine in Environmental Waters / J. Fan, J. Kong, S. Feng, J. Wang, P. Peng // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 86, N 13. – P. 995–1005.

41 Karimi, M.A. Simultaneous Kinetic-Spectrophotometric Determination of Hydrazine and its Derivatives by Partial Least Squares and Principle Component Regression Methods / M.A. Karimi, M.M. Ardakani, O. Moradlou, R. Behjatmanesh-Ardakani, F. Banifateme // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2007. – V. 51, N 1. – P. 15–21.

42 Karimi, M.A. Application of Principle Component Regression and Partial Least Square to the Simultaneous Kinetic-Spectrophotometric Determination of Ternary

Mixture of Hydrazine, Phenylhydrazine and Acetylhydrazine / M.A. Karimi, M.A. Taher, R.B. Ardakani, S. Abdollahzadeh // Asian Journal of Chemistry. – 2008. – V. 20, N 3. – P. 2169–2179.

43 Mitic, V. Kinetic Spectrophotometric Determination of Hydrazine / V. Mitic, S. Nikolic, V. Stankov-Jovanovic // Open Chemistry. – 2010. – V. 8, N 3. – P. 559–565.

44 Gessner, Triarylmethane and Diarylmethane Dyes / T. Gessner, U. Mayer // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. – 2000. – V. 37. – P. 425–478.

45 Колесникова, О.О. Моделирование образования гидразина в системах водоснабжения / О.О. Колесникова, А.Н. Бирзуль, Д.А. Питляк // Материалы международной научной конференции ФАД ТОГУ «Новые идеи нового века». – 2017. – Т. 3. – С. 243–249.

46 ГОСТ Р 56237-2014. – Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах. – М.: Стандартинформ, 2014. – 23 с.

47 ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Стандартинформ, 2012. – 45 с.

ABSTRACT

Zakharova D.M. Kinetic Photometric Determination of Hydrazine by the Inhibition of the Oxidation of Malachite Green with Bromate Ion – Chelyabinsk: SUSU, ET-431, 2020. – 87 p., 37 fig., 23 tables, 47 references, 6 app.

Kinetic photometric determination, inhibition, oxidation reactions, hydrazine, malachite green.

A kinetic photometric method was proposed to investigate the oxidation reaction of malachite green with bromate ion, which can be used for the determination of hydrazine because of his inhibitory effect on the oxidation reaction.

The aim of the present study is the development of hydrazine determination method, with the use of a dye not previously applied for this purpose, malachite green (MG), based on the inhibitory action of hydrazine on the MG oxidation by potassium bromate; optimization of the reaction conditions, determination of the metrological characteristics.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- the literature review in the research area;
- the dye selection for the reaction system;
- the investigation of the influence of variable conditions of the reaction and value of the analytical signal;
- the calculation of metrological characteristics;
- the analysis of water samples.

The developed technique can be used for analysis of hydrazine in natural waters. Optimal conditions for the determinations: $2,6 \cdot 10^{-2}$ M HCl, $3,0 \cdot 10^{-4}$ M KBrO₃, 0,1 M KCl, $2,4 \cdot 10^{-5}$ M MG. The detection limit is $7,15 \cdot 10^{-6}$ M, the calibration graph was linear for hydrazine concentrations of $(0,3-1,8) \cdot 10^{-4}$ M.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Данные для спектров малахитового зелёного

Таблица А.1 – Зависимости оптической плотности от длины волны при $C_{MG} = 3,4 \cdot 10^{-6} M$

$C_{MG} = 3,4 \cdot 10^{-6} M$											
λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A
320	0,037	390	0,023	430	0,032	540	0,025	610	0,120	660	0,025
322	0,035	400	0,026	440	0,024	550	0,031	612	0,121	670	0,016
324	0,033	412	0,031	450	0,018	560	0,040	614	0,122	680	0,011
326	0,030	414	0,032	460	0,012	570	0,050	616	0,122	690	0,008
328	0,029	416	0,032	470	0,011	580	0,059	618	0,121	700	0,007
330	0,025	418	0,033	480	0,011	590	0,077	620	0,121	710	0,006
340	0,021	420	0,034	490	0,011	600	0,094	622	0,118	720	0,005
350	0,019	422	0,034	500	0,012	602	0,100	624	0,115	730	0,005
360	0,018	424	0,034	510	0,014	604	0,104	630	0,100	740	0,005
370	0,019	426	0,034	520	0,017	606	0,109	640	0,066	750	0,003
380	0,020	428	0,033	530	0,020	608	0,114	650	0,043	—	—

Таблица А.2 – Зависимости оптической плотности от длины волны при $C_{MG} = 3,4 \cdot 10^{-5} M$

$C_{MG} = 3,4 \cdot 10^{-5} M$											
λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A	λ , нм	A
320	0,215	362	0,066	410	0,307	500	0,070	606	1,479	680	0,055
322	0,197	364	0,070	420	0,351	510	0,100	608	1,535	690	0,025
324	0,175	366	0,073	422	0,353	520	0,140	610	1,579	700	0,015
326	0,146	368	0,077	424	0,354	530	0,190	612	1,608	710	0,015
328	0,121	370	0,084	426	0,349	540	0,276	614	1,621	720	0,011
330	0,099	372	0,088	428	0,342	550	0,368	616	1,619	730	0,008
340	0,054	374	0,093	430	0,330	560	0,503	618	1,605	740	0,007
350	0,053	376	0,098	440	0,212	570	0,652	620	1,583	750	0,003
352	0,054	378	0,105	450	0,118	580	0,785	630	1,270	—	—
354	0,055	380	0,114	460	0,057	590	1,022	640	0,780	—	—
356	0,057	382	0,124	470	0,038	600	1,293	650	0,297	—	—
358	0,060	390	0,176	480	0,039	602	1,344	660	0,232	—	—
360	0,062	400	0,239	490	0,051	604	1,406	670	0,114	—	—

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Данные кинетических кривых при оптимизации условий

Таблица Б.1 – Зависимости оптических плотностей при варьировании кислотности

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ <ph 2,40="" <="" =="" td=""> </ph>							
1,50	0,986	2,75	0,961	4,00	0,929	5,25	0,9
1,75	0,981	3,00	0,955	4,25	0,922	5,50	0,895
2,00	0,976	3,25	0,947	4,50	0,917	5,75	0,889
2,25	0,972	3,50	0,941	4,75	0,911	6,00	0,883
2,50	0,966	3,75	0,935	5,00	0,905	—	—
$C_{\text{HCl}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ <ph 2,39="" <="" =="" td=""> </ph>							
1,50	0,976	2,75	0,947	4,00	0,918	5,25	0,887
1,75	0,970	3,00	0,942	4,25	0,912	5,50	0,881
2,00	0,966	3,25	0,935	4,50	0,907	5,75	0,874
2,25	0,959	3,50	0,929	4,75	0,901	6,00	0,868
2,50	0,953	3,75	0,925	5,00	0,894	—	—
$C_{\text{HCl}} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ <ph 2,37="" <="" =="" td=""> </ph>							
1,50	0,977	2,75	0,952	4,00	0,927	5,25	0,902
1,75	0,971	3,00	0,947	4,25	0,923	5,50	0,898
2,00	0,966	3,25	0,942	4,50	0,918	5,75	0,893
2,25	0,962	3,50	0,938	4,75	0,912	6,00	0,889
2,50	0,956	3,75	0,932	5,00	0,907	—	—
$C_{\text{HCl}} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ <ph 2,35="" <="" =="" td=""> </ph>							
1,50	0,974	2,75	0,946	4,00	0,918	5,25	0,892
1,75	0,969	3,00	0,94	4,25	0,914	5,50	0,888
2,00	0,962	3,25	0,934	4,50	0,908	5,75	0,883
2,25	0,956	3,50	0,929	4,75	0,903	6,00	0,878
2,50	0,951	3,75	0,924	5,00	0,897	—	—

Продолжение таблицы Б.1

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,23$							
1,50	0,851	2,75	0,828	4,00	0,807	5,25	0,787
1,75	0,846	3,00	0,824	4,25	0,803	5,50	0,783
2,00	0,842	3,25	0,820	4,50	0,799	5,75	0,779
2,25	0,837	3,50	0,816	4,75	0,795	6,00	0,775
2,50	0,833	3,75	0,811	5,00	0,790	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,23$							
1,50	0,969	2,75	0,944	4,00	0,920	5,25	0,894
1,75	0,964	3,00	0,939	4,25	0,915	5,50	0,889
2,00	0,959	3,25	0,934	4,50	0,910	5,75	0,884
2,25	0,954	3,50	0,930	4,75	0,905	6,00	0,879
2,50	0,949	3,75	0,925	5,00	0,900	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,20$							
1,50	0,961	2,75	0,935	4,00	0,907	5,25	0,880
1,75	0,955	3,00	0,929	4,25	0,902	5,50	0,875
2,00	0,950	3,25	0,924	4,50	0,896	5,75	0,870
2,25	0,944	3,50	0,918	4,75	0,890	6,00	0,864
2,50	0,941	3,75	0,912	5,00	0,885	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,20$							
1,50	0,979	2,75	0,950	4,00	0,920	5,25	0,891
1,75	0,972	3,00	0,943	4,25	0,915	5,50	0,887
2,00	0,967	3,25	0,938	4,50	0,908	5,75	0,881
2,25	0,960	3,50	0,933	4,75	0,903	6,00	0,875
2,50	0,955	3,75	0,926	5,00	0,897	—	—

Продолжение таблицы Б.1

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,14$							
1,50	0,954	2,75	0,925	4,00	0,896	5,25	0,866
1,75	0,948	3,00	0,919	4,25	0,890	5,50	0,860
2,00	0,941	3,25	0,913	4,50	0,884	5,75	0,854
2,25	0,936	3,50	0,907	4,75	0,878	6,00	0,848
2,50	0,931	3,75	0,901	5,00	0,872	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,14$							
1,50	0,938	2,75	0,906	4,00	0,875	5,25	0,843
1,75	0,933	3,00	0,900	4,25	0,868	5,50	0,836
2,00	0,927	3,25	0,894	4,50	0,862	5,75	0,831
2,25	0,920	3,50	0,888	4,75	0,855	6,00	0,826
2,50	0,913	3,75	0,882	5,00	0,849	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,13$							
1,50	0,929	2,75	0,896	4,00	0,865	5,25	0,833
1,75	0,922	3,00	0,890	4,25	0,859	5,50	0,827
2,00	0,916	3,25	0,884	4,50	0,852	5,75	0,820
2,25	0,909	3,50	0,878	4,75	0,846	6,00	0,813
2,50	0,903	3,75	0,871	5,00	0,840	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,13$							
1,50	0,937	2,75	0,897	4,00	0,858	5,25	0,823
1,75	0,928	3,00	0,889	4,25	0,851	5,50	0,815
2,00	0,920	3,25	0,881	4,50	0,844	5,75	0,808
2,25	0,912	3,50	0,876	4,75	0,837	6,00	0,801
2,50	0,904	3,75	0,867	5,00	0,830	—	—

Продолжение таблицы Б.1

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,09$							
1,50	0,942	2,75	0,915	4,00	0,882	5,25	0,849
1,75	0,936	3,00	0,907	4,25	0,875	5,50	0,841
2,00	0,930	3,25	0,901	4,50	0,867	5,75	0,835
2,25	0,925	3,50	0,894	4,75	0,861	6,00	0,829
2,50	0,920	3,75	0,889	5,00	0,854	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,08$							
1,50	0,951	2,75	0,919	4,00	0,882	5,25	0,849
1,75	0,944	3,00	0,911	4,25	0,875	5,50	0,843
2,00	0,938	3,25	0,904	4,50	0,868	5,75	0,837
2,25	0,930	3,50	0,896	4,75	0,862	6,00	0,831
2,50	0,925	3,75	0,890	5,00	0,856	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,05$							
1,50	0,813	2,75	0,787	4,00	0,762	5,25	0,739
1,75	0,807	3,00	0,782	4,25	0,757	5,50	0,734
2,00	0,802	3,25	0,776	4,50	0,752	5,75	0,730
2,25	0,798	3,50	0,771	4,75	0,747	6,00	0,726
2,50	0,792	3,75	0,766	5,00	0,743	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,06$							
1,50	0,923	2,75	0,889	4,00	0,857	5,25	0,827
1,75	0,916	3,00	0,883	4,25	0,851	5,50	0,820
2,00	0,909	3,25	0,876	4,50	0,845	5,75	0,815
2,25	0,902	3,50	0,870	4,75	0,838	6,00	0,808
2,50	0,895	3,75	0,862	5,00	0,833	—	—

Окончание таблицы Б.1

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,03$							
1,50	0,927	2,75	0,896	4,00	0,863	5,25	0,832
1,75	0,922	3,00	0,889	4,25	0,857	5,50	0,825
2,00	0,915	3,25	0,883	4,50	0,850	5,75	0,819
2,25	0,910	3,50	0,878	4,75	0,844	6,00	0,813
2,50	0,903	3,75	0,870	5,00	0,838	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,03$							
1,50	0,924	2,75	0,883	4,00	0,845	5,25	0,808
1,75	0,915	3,00	0,875	4,25	0,836	5,50	0,801
2,00	0,907	3,25	0,868	4,50	0,829	5,75	0,795
2,25	0,897	3,50	0,860	4,75	0,822	6,00	0,788
2,50	0,890	3,75	0,852	5,00	0,815	—	—
$C_{\text{HCl}} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\text{pH} = 2,02$							
1,50	0,891	2,75	0,850	4,00	0,809	5,25	0,769
1,75	0,883	3,00	0,842	4,25	0,801	5,50	0,763
2,00	0,875	3,25	0,834	4,50	0,794	5,75	0,756
2,25	0,868	3,50	0,826	4,75	0,787	6,00	0,749
2,50	0,859	3,75	0,818	5,00	0,779	—	—
$C_{\text{HCl}} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$ $\text{pH} = 2,00$							
1,50	0,922	2,75	0,876	4,00	0,829	5,25	0,786
1,75	0,914	3,00	0,867	4,25	0,820	5,50	0,777
2,00	0,905	3,25	0,857	4,50	0,813	5,75	0,769
2,25	0,895	3,50	0,847	4,75	0,804	6,00	0,760
2,50	0,888	3,75	0,838	5,00	0,795	—	—

Таблица Б.2 – Зависимости оптических плотностей при варьировании концентрации бромата калия

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,826	2,75	0,799	4,00	0,774	5,25	0,752
1,75	0,820	3,00	0,794	4,25	0,770	5,50	0,746
2,00	0,815	3,25	0,789	4,50	0,766	5,75	0,740
2,25	0,810	3,50	0,784	4,75	0,762	6,00	0,736
2,50	0,804	3,75	0,779	5,00	0,757	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,955	2,75	0,927	4,00	0,895	5,25	0,866
1,75	0,950	3,00	0,920	4,25	0,889	5,50	0,860
2,00	0,944	3,25	0,913	4,50	0,884	5,75	0,855
2,25	0,938	3,50	0,906	4,75	0,878	6,00	0,849
2,50	0,933	3,75	0,900	5,00	0,872	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,937	2,75	0,911	4,00	0,881	5,25	0,855
1,75	0,932	3,00	0,905	4,25	0,876	5,50	0,850
2,00	0,927	3,25	0,899	4,50	0,870	5,75	0,844
2,25	0,922	3,50	0,894	4,75	0,866	6,00	0,840
2,50	0,915	3,75	0,887	5,00	0,860	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,921	2,75	0,888	4,00	0,854	5,25	0,822
1,75	0,915	3,00	0,880	4,25	0,848	5,50	0,817
2,00	0,908	3,25	0,873	4,50	0,842	5,75	0,811
2,25	0,901	3,50	0,868	4,75	0,835	6,00	0,805
2,50	0,894	3,75	0,860	5,00	0,829	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,927	2,75	0,897	4,00	0,866	5,25	0,835
1,75	0,921	3,00	0,891	4,25	0,857	5,50	0,829
2,00	0,915	3,25	0,884	4,50	0,852	5,75	0,823
2,25	0,909	3,50	0,878	4,75	0,847	6,00	0,818
2,50	0,903	3,75	0,871	5,00	0,841	—	—

Продолжение таблицы Б.2

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,879	2,75	0,846	4,00	0,813	5,25	0,778
1,75	0,871	3,00	0,840	4,25	0,807	5,50	0,77
2,00	0,863	3,25	0,833	4,50	0,800	5,75	0,763
2,25	0,857	3,50	0,828	4,75	0,793	6,00	0,756
2,50	0,851	3,75	0,820	5,00	0,786	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,928	2,75	0,898	4,00	0,865	5,25	0,833
1,75	0,921	3,00	0,892	4,25	0,857	5,50	0,826
2,00	0,915	3,25	0,886	4,50	0,852	5,75	0,819
2,25	0,909	3,50	0,879	4,75	0,845	6,00	0,813
2,50	0,904	3,75	0,872	5,00	0,839	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,931	2,75	0,895	4,00	0,858	5,25	0,824
1,75	0,924	3,00	0,887	4,25	0,850	5,50	0,817
2,00	0,916	3,25	0,879	4,50	0,844	5,75	0,811
2,25	0,909	3,50	0,871	4,75	0,837	6,00	0,805
2,50	0,902	3,75	0,864	5,00	0,831	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,915	2,75	0,883	4,00	0,851	5,25	0,822
1,75	0,909	3,00	0,876	4,25	0,845	5,50	0,816
2,00	0,903	3,25	0,870	4,50	0,840	5,75	0,811
2,25	0,896	3,50	0,864	4,75	0,833	6,00	0,805
2,50	0,890	3,75	0,857	5,00	0,827	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,934	2,75	0,897	4,00	0,862	5,25	0,831
1,75	0,926	3,00	0,890	4,25	0,855	5,50	0,825
2,00	0,918	3,25	0,883	4,50	0,849	5,75	0,819
2,25	0,911	3,50	0,875	4,75	0,843	6,00	0,813
2,50	0,904	3,75	0,868	5,00	0,837	—	—

Продолжение таблицы Б.2

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,916	2,75	0,888	4,00	0,861	5,25	0,835
1,75	0,911	3,00	0,882	4,25	0,855	5,50	0,830
2,00	0,905	3,25	0,877	4,50	0,85	5,75	0,825
2,25	0,900	3,50	0,871	4,75	0,845	6,00	0,820
2,50	0,894	3,75	0,866	5,00	0,840	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,952	2,75	0,922	4,00	0,893	5,25	0,866
1,75	0,946	3,00	0,916	4,25	0,887	5,50	0,860
2,00	0,940	3,25	0,910	4,50	0,881	5,75	0,855
2,25	0,934	3,50	0,904	4,75	0,876	6,00	0,850
2,50	0,928	3,75	0,899	5,00	0,871	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,812	2,75	0,787	4,00	0,762	5,25	0,739
1,75	0,807	3,00	0,782	4,25	0,757	5,50	0,734
2,00	0,802	3,25	0,776	4,50	0,752	5,75	0,730
2,25	0,798	3,50	0,771	4,75	0,747	6,00	0,727
2,50	0,792	3,75	0,766	5,00	0,743	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,925	2,75	0,889	4,00	0,857	5,25	0,828
1,75	0,916	3,00	0,883	4,25	0,851	5,50	0,823
2,00	0,909	3,25	0,876	4,50	0,845	5,75	0,814
2,25	0,902	3,50	0,870	4,75	0,838	6,00	0,806
2,50	0,895	3,75	0,862	5,00	0,833	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,849	2,75	0,821	4,00	0,792	5,25	0,765
1,75	0,843	3,00	0,815	4,25	0,786	5,50	0,760
2,00	0,838	3,25	0,809	4,50	0,781	5,75	0,754
2,25	0,832	3,50	0,804	4,75	0,775	6,00	0,747
2,50	0,826	3,75	0,797	5,00	0,770	—	—

Окончание таблицы Б.2

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,952	2,75	0,921	4,00	0,884	5,25	0,850
1,75	0,946	3,00	0,913	4,25	0,877	5,50	0,844
2,00	0,939	3,25	0,907	4,50	0,870	5,75	0,838
2,25	0,933	3,50	0,901	4,75	0,863	6,00	0,831
2,50	0,927	3,75	0,893	5,00	0,857	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,927	2,75	0,89	4,00	0,852	5,25	0,815
1,75	0,922	3,00	0,883	4,25	0,843	5,50	0,808
2,00	0,916	3,25	0,876	4,50	0,837	5,75	0,801
2,25	0,907	3,50	0,868	4,75	0,829	6,00	0,795
2,50	0,897	3,75	0,859	5,00	0,822	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,950	2,75	0,911	4,00	0,870	5,25	0,832
1,75	0,942	3,00	0,903	4,25	0,863	5,50	0,825
2,00	0,935	3,25	0,894	4,50	0,854	5,75	0,817
2,25	0,927	3,50	0,886	4,75	0,848	6,00	0,810
2,50	0,920	3,75	0,878	5,00	0,840	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,948	2,75	0,912	4,00	0,875	5,25	0,839
1,75	0,941	3,00	0,905	4,25	0,868	5,50	0,833
2,00	0,933	3,25	0,898	4,50	0,860	5,75	0,826
2,25	0,926	3,50	0,890	4,75	0,853	6,00	0,819
2,50	0,919	3,75	0,882	5,00	0,846	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,972	2,75	0,935	4,00	0,898	5,25	0,863
1,75	0,964	3,00	0,928	4,25	0,890	5,50	0,855
2,00	0,955	3,25	0,920	4,50	0,883	5,75	0,848
2,25	0,948	3,50	0,913	4,75	0,877	6,00	0,840
2,50	0,941	3,75	0,905	5,00	0,870	—	—

Таблица Б.3 – Зависимости оптических плотностей при варьировании концентрации хлорида калия

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$							
1,50	0,911	2,75	0,888	4,00	0,867	5,25	0,847
1,75	0,907	3,00	0,883	4,25	0,862	5,50	0,843
2,00	0,902	3,25	0,879	4,50	0,858	5,75	0,839
2,25	0,897	3,50	0,875	4,75	0,854	6,00	0,835
2,50	0,892	3,75	0,871	5,00	0,851	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$							
1,50	0,971	2,75	0,947	4,00	0,923	5,25	0,901
1,75	0,967	3,00	0,942	4,25	0,918	5,50	0,896
2,00	0,962	3,25	0,937	4,50	0,913	5,75	0,892
2,25	0,956	3,50	0,933	4,75	0,909	6,00	0,887
2,50	0,951	3,75	0,928	5,00	0,905	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,05 \text{ M}$							
1,50	0,940	2,75	0,917	4,00	0,889	5,25	0,863
1,75	0,936	3,00	0,911	4,25	0,884	5,50	0,858
2,00	0,931	3,25	0,907	4,50	0,879	5,75	0,853
2,25	0,926	3,50	0,900	4,75	0,873	6,00	0,847
2,50	0,921	3,75	0,895	5,00	0,869	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,05 \text{ M}$							
1,50	0,958	2,75	0,928	4,00	0,899	5,25	0,870
1,75	0,952	3,00	0,923	4,25	0,894	5,50	0,864
2,00	0,946	3,25	0,917	4,50	0,888	5,75	0,859
2,25	0,940	3,50	0,911	4,75	0,882	6,00	0,853
2,50	0,934	3,75	0,905	5,00	0,876	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,075 \text{ M}$							
1,50	0,920	2,75	0,886	4,00	0,850	5,25	0,820
1,75	0,914	3,00	0,878	4,25	0,844	5,50	0,814
2,00	0,907	3,25	0,872	4,50	0,838	5,75	0,808
2,25	0,899	3,50	0,865	4,75	0,832	6,00	0,802
2,50	0,893	3,75	0,858	5,00	0,826	—	—

Продолжение таблицы Б.3

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,075 \text{ M}$							
1,50	0,920	2,75	0,886	4,00	0,851	5,25	0,817
1,75	0,913	3,00	0,879	4,25	0,844	5,50	0,812
2,00	0,908	3,25	0,872	4,50	0,837	5,75	0,806
2,25	0,899	3,50	0,865	4,75	0,830	6,00	0,800
2,50	0,892	3,75	0,858	5,00	0,824	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,085 \text{ M}$							
1,50	0,940	2,75	0,910	4,00	0,882	5,25	0,853
1,75	0,934	3,00	0,903	4,25	0,875	5,50	0,848
2,00	0,928	3,25	0,898	4,50	0,870	5,75	0,843
2,25	0,922	3,50	0,893	4,75	0,864	6,00	0,838
2,50	0,915	3,75	0,888	5,00	0,858	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,085 \text{ M}$							
1,50	0,933	2,75	0,902	4,00	0,870	5,25	0,836
1,75	0,927	3,00	0,896	4,25	0,862	5,50	0,829
2,00	0,921	3,25	0,890	4,50	0,855	5,75	0,822
2,25	0,914	3,50	0,884	4,75	0,847	6,00	0,817
2,50	0,908	3,75	0,878	5,00	0,842	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$							
1,50	0,914	2,75	0,888	4,00	0,865	5,25	0,841
1,75	0,908	3,00	0,884	4,25	0,860	5,50	0,836
2,00	0,903	3,25	0,878	4,50	0,855	5,75	0,832
2,25	0,899	3,50	0,873	4,75	0,850	6,00	0,828
2,50	0,893	3,75	0,869	5,00	0,845	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,1 \text{ M}$							
1,50	0,924	2,75	0,888	4,00	0,856	5,25	0,825
1,75	0,918	3,00	0,882	4,25	0,85	5,50	0,819
2,00	0,911	3,25	0,875	4,50	0,845	5,75	0,813
2,25	0,904	3,50	0,869	4,75	0,838	6,00	0,808
2,50	0,897	3,75	0,861	5,00	0,831	—	—

Продолжение таблицы Б.3

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,125 \text{ M}$							
1,50	0,929	2,75	0,898	4,00	0,870	5,25	0,839
1,75	0,922	3,00	0,892	4,25	0,864	5,50	0,833
2,00	0,917	3,25	0,886	4,50	0,858	5,75	0,827
2,25	0,910	3,50	0,880	4,75	0,851	6,00	0,820
2,50	0,904	3,75	0,874	5,00	0,845	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,125 \text{ M}$							
1,50	0,925	2,75	0,891	4,00	0,853	5,25	0,818
1,75	0,919	3,00	0,884	4,25	0,845	5,50	0,812
2,00	0,913	3,25	0,877	4,50	0,838	5,75	0,801
2,25	0,905	3,50	0,869	4,75	0,832	6,00	0,795
2,50	0,897	3,75	0,860	5,00	0,826	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,15 \text{ M}$							
1,50	0,916	2,75	0,883	4,00	0,847	5,25	0,815
1,75	0,910	3,00	0,876	4,25	0,841	5,50	0,807
2,00	0,903	3,25	0,869	4,50	0,834	5,75	0,801
2,25	0,896	3,50	0,862	4,75	0,828	6,00	0,794
2,50	0,890	3,75	0,855	5,00	0,821	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,15 \text{ M}$							
1,50	0,916	2,75	0,878	4,00	0,840	5,25	0,804
1,75	0,908	3,00	0,870	4,25	0,833	5,50	0,796
2,00	0,900	3,25	0,863	4,50	0,825	5,75	0,790
2,25	0,892	3,50	0,855	4,75	0,818	6,00	0,783
2,50	0,885	3,75	0,847	5,00	0,811	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,2 \text{ M}$							
1,50	0,886	2,75	0,857	4,00	0,828	5,25	0,800
1,75	0,880	3,00	0,851	4,25	0,821	5,50	0,794
2,00	0,876	3,25	0,844	4,50	0,817	5,75	0,789
2,25	0,869	3,50	0,839	4,75	0,811	6,00	0,783
2,50	0,864	3,75	0,833	5,00	0,805	—	—

Окончание таблицы Б.3

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,2 \text{ M}$							
1,50	0,911	2,75	0,884	4,00	0,852	5,25	0,823
1,75	0,906	3,00	0,878	4,25	0,847	5,50	0,816
2,00	0,901	3,25	0,871	4,50	0,841	5,75	0,809
2,25	0,895	3,50	0,865	4,75	0,833	6,00	0,803
2,50	0,890	3,75	0,859	5,00	0,828	—	—

Таблица Б.4 – Зависимости оптических плотностей при варьировании концентрации малахитового зелёного

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,679	2,75	0,663	4,00	0,647	5,25	0,631
1,75	0,676	3,00	0,660	4,25	0,643	5,50	0,627
2,00	0,674	3,25	0,656	4,50	0,640	5,75	0,624
2,25	0,669	3,50	0,653	4,75	0,637	6,00	0,620
2,50	0,666	3,75	0,650	5,00	0,634	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,702	2,75	0,684	4,00	0,666	5,25	0,650
1,75	0,699	3,00	0,681	4,25	0,663	5,50	0,646
2,00	0,696	3,25	0,677	4,50	0,660	5,75	0,643
2,25	0,691	3,50	0,673	4,75	0,656	6,00	0,639
2,50	0,688	3,75	0,670	5,00	0,653	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,788	2,75	0,764	4,00	0,740	5,25	0,720
1,75	0,783	3,00	0,759	4,25	0,736	5,50	0,715
2,00	0,778	3,25	0,754	4,50	0,732	5,75	0,711
2,25	0,773	3,50	0,75	4,75	0,727	6,00	0,706
2,50	0,769	3,75	0,745	5,00	0,724	—	—

Продолжение таблицы Б.4

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,812	2,75	0,783	4,00	0,756	5,25	0,734
1,75	0,806	3,00	0,777	4,25	0,751	5,50	0,730
2,00	0,800	3,25	0,772	4,50	0,747	5,75	0,725
2,25	0,794	3,50	0,767	4,75	0,742	6,00	0,720
2,50	0,788	3,75	0,761	5,00	0,738	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,888	2,75	0,862	4,00	0,838	5,25	0,814
1,75	0,883	3,00	0,857	4,25	0,833	5,50	0,810
2,00	0,878	3,25	0,853	4,50	0,828	5,75	0,805
2,25	0,873	3,50	0,848	4,75	0,823	6,00	0,801
2,50	0,868	3,75	0,843	5,00	0,819	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,928	2,75	0,894	4,00	0,862	5,25	0,830
1,75	0,921	3,00	0,888	4,25	0,856	5,50	0,824
2,00	0,914	3,25	0,881	4,50	0,850	5,75	0,812
2,25	0,907	3,50	0,875	4,75	0,843	6,00	0,806
2,50	0,900	3,75	0,867	5,00	0,836	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,052	2,75	1,025	4,00	0,995	5,25	0,966
1,75	1,047	3,00	1,019	4,25	0,989	5,50	0,960
2,00	1,041	3,25	1,013	4,50	0,983	5,75	0,954
2,25	1,035	3,50	1,007	4,75	0,979	6,00	0,948
2,50	1,030	3,75	1,001	5,00	0,973	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,110	2,75	1,076	4,00	1,041	5,25	1,008
1,75	1,101	3,00	1,069	4,25	1,034	5,50	1,001
2,00	1,094	3,25	1,062	4,50	1,028	5,75	0,995
2,25	1,088	3,50	1,055	4,75	1,020	6,00	0,987
2,50	1,081	3,75	1,047	5,00	1,014	—	—

Продолжение таблицы Б.4

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,222	2,75	1,191	4,00	1,159	5,25	1,127
1,75	1,214	3,00	1,185	4,25	1,153	5,50	1,121
2,00	1,208	3,25	1,179	4,50	1,146	5,75	1,114
2,25	1,203	3,50	1,173	4,75	1,140	6,00	1,105
2,50	1,197	3,75	1,164	5,00	1,134	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,203	2,75	1,164	4,00	1,125	5,25	1,090
1,75	1,196	3,00	1,156	4,25	1,117	5,50	1,082
2,00	1,188	3,25	1,148	4,50	1,111	5,75	1,076
2,25	1,180	3,50	1,140	4,75	1,103	6,00	1,069
2,50	1,171	3,75	1,132	5,00	1,097	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,345	2,75	1,306	4,00	1,270	5,25	1,232
1,75	1,337	3,00	1,299	4,25	1,262	5,50	1,225
2,00	1,329	3,25	1,292	4,50	1,255	5,75	1,217
2,25	1,322	3,50	1,285	4,75	1,247	6,00	1,211
2,50	1,315	3,75	1,278	5,00	1,240	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,363	2,75	1,324	4,00	1,281	5,25	1,242
1,75	1,355	3,00	1,315	4,25	1,273	5,50	1,234
2,00	1,347	3,25	1,305	4,50	1,265	5,75	1,227
2,25	1,340	3,50	1,298	4,75	1,256	6,00	1,220
2,50	1,332	3,75	1,289	5,00	1,249	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,459	2,75	1,418	4,00	1,375	5,25	1,334
1,75	1,450	3,00	1,410	4,25	1,366	5,50	1,326
2,00	1,442	3,25	1,401	4,50	1,359	5,75	1,318
2,25	1,435	3,50	1,393	4,75	1,351	6,00	1,310
2,50	1,426	3,75	1,383	5,00	1,342	—	—

Окончание таблицы Б.4

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	1,485	2,75	1,445	4,00	1,401	5,25	1,356
1,75	1,478	3,00	1,436	4,25	1,392	5,50	1,348
2,00	1,470	3,25	1,428	4,50	1,383	5,75	1,340
2,25	1,462	3,50	1,419	4,75	1,375	6,00	1,331
2,50	1,456	3,75	1,410	5,00	1,367	—	—

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Данные для кинетических кривых при изменении концентрации гидразина

Таблица В.1 – Зависимости оптических плотностей от времени при варьировании концентрации гидразина

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KbrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,915	2,75	0,882	4,00	0,849	5,25	0,819
1,75	0,908	3,00	0,875	4,25	0,843	5,50	0,812
2,00	0,902	3,25	0,868	4,50	0,837	5,75	0,806
2,25	0,896	3,50	0,862	4,75	0,831	6,00	0,800
2,50	0,889	3,75	0,856	5,00	0,825	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KbrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,918	2,75	0,884	4,00	0,853	5,25	0,823
1,75	0,909	3,00	0,878	4,25	0,847	5,50	0,817
2,00	0,902	3,25	0,871	4,50	0,840	5,75	0,810
2,25	0,896	3,50	0,864	4,75	0,836	6,00	0,803
2,50	0,890	3,75	0,858	5,00	0,829	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KbrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,918	2,75	0,889	4,00	0,857	5,25	0,828
1,75	0,911	3,00	0,883	4,25	0,850	5,50	0,821
2,00	0,906	3,25	0,874	4,50	0,845	5,75	0,815
2,25	0,899	3,50	0,868	4,75	0,839	6,00	0,810
2,50	0,894	3,75	0,863	5,00	0,833	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KbrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,935	2,75	0,908	4,00	0,879	5,25	0,853
1,75	0,930	3,00	0,901	4,25	0,876	5,50	0,848
2,00	0,926	3,25	0,896	4,50	0,870	5,75	0,843
2,25	0,919	3,50	0,891	4,75	0,864	6,00	0,839
2,50	0,915	3,75	0,885	5,00	0,858	—	—

Продолжение таблицы В.1

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 7,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,955	2,75	0,927	4,00	0,902	5,25	0,879
1,75	0,950	3,00	0,922	4,25	0,897	5,50	0,874
2,00	0,944	3,25	0,917	4,50	0,892	5,75	0,869
2,25	0,938	3,50	0,912	4,75	0,888	6,00	0,865
2,50	0,933	3,75	0,907	5,00	0,883	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,947	2,75	0,924	4,00	0,903	5,25	0,882
1,75	0,943	3,00	0,919	4,25	0,900	5,50	0,877
2,00	0,938	3,25	0,915	4,50	0,897	5,75	0,873
2,25	0,934	3,50	0,910	4,75	0,893	6,00	0,867
2,50	0,930	3,75	0,906	5,00	0,888	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,940	2,75	0,920	4,00	0,902	5,25	0,882
1,75	0,937	3,00	0,917	4,25	0,897	5,50	0,877
2,00	0,933	3,25	0,913	4,50	0,893	5,75	0,873
2,25	0,928	3,50	0,909	4,75	0,890	6,00	0,868
2,50	0,924	3,75	0,905	5,00	0,886	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,950	2,75	0,933	4,00	0,916	5,25	0,900
1,75	0,947	3,00	0,930	4,25	0,913	5,50	0,897
2,00	0,944	3,25	0,926	4,50	0,910	5,75	0,893
2,25	0,940	3,50	0,924	4,75	0,907	6,00	0,890
2,50	0,937	3,75	0,920	5,00	0,904	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,933	2,75	0,917	4,00	0,901	5,25	0,889
1,75	0,930	3,00	0,914	4,25	0,899	5,50	0,887
2,00	0,926	3,25	0,911	4,50	0,897	5,75	0,884
2,25	0,923	3,50	0,907	4,75	0,894	6,00	0,882
2,50	0,920	3,75	0,904	5,00	0,891	—	—

Окончание таблицы В.1

t, МИН	A	t, МИН	A	t, МИН	A	t, МИН	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,956	2,75	0,945	4,00	0,934	5,25	0,924
1,75	0,954	3,00	0,943	4,25	0,932	5,50	0,920
2,00	0,951	3,25	0,940	4,50	0,930	5,75	0,918
2,25	0,949	3,50	0,938	4,75	0,928	6,00	0,916
2,50	0,947	3,75	0,936	5,00	0,926	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,947	2,75	0,939	4,00	0,931	5,25	0,923
1,75	0,945	3,00	0,938	4,25	0,930	5,50	0,921
2,00	0,944	3,25	0,936	4,50	0,928	5,75	0,919
2,25	0,942	3,50	0,935	4,75	0,926	6,00	0,917
2,50	0,941	3,75	0,933	5,00	0,924	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,961	2,75	0,955	4,00	0,949	5,25	0,942
1,75	0,960	3,00	0,954	4,25	0,947	5,50	0,941
2,00	0,959	3,25	0,953	4,50	0,946	5,75	0,940
2,25	0,958	3,50	0,952	4,75	0,945	6,00	0,938
2,50	0,956	3,75	0,951	5,00	0,944	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,963	2,75	0,958	4,00	0,951	5,25	0,945
1,75	0,962	3,00	0,956	4,25	0,950	5,50	0,944
2,00	0,961	3,25	0,954	4,50	0,948	5,75	0,943
2,25	0,960	3,50	0,953	4,75	0,947	6,00	0,941
2,50	0,959	3,75	0,952	5,00	0,946	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$							
1,50	0,966	2,75	0,960	4,00	0,954	5,25	0,947
1,75	0,965	3,00	0,958	4,25	0,953	5,50	0,946
2,00	0,964	3,25	0,957	4,50	0,952	5,75	0,945
2,25	0,963	3,50	0,956	4,75	0,950	6,00	0,944
2,50	0,961	3,75	0,955	5,00	0,948	—	—

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Данные кинетических кривых для холостых опытов в условиях градуировочного графика

Таблица Г.1 – Зависимости оптических плотностей от времени для холостых опытов в условиях градуировочного графика

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
1. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$							
1,50	0,923	2,75	0,889	4,00	0,857	5,25	0,827
1,75	0,916	3,00	0,883	4,25	0,851	5,50	0,820
2,00	0,909	3,25	0,876	4,50	0,845	5,75	0,815
2,25	0,902	3,50	0,870	4,75	0,838	6,00	0,808
2,50	0,895	3,75	0,862	5,00	0,833	—	—
2. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$							
1,50	0,928	2,75	0,894	4,00	0,862	5,25	0,830
1,75	0,921	3,00	0,888	4,25	0,856	5,50	0,824
2,00	0,914	3,25	0,881	4,50	0,850	5,75	0,812
2,25	0,907	3,50	0,875	4,75	0,843	6,00	0,806
2,50	0,900	3,75	0,867	5,00	0,836	—	—
3. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$							
1,50	0,924	2,75	0,888	4,00	0,856	5,25	0,825
1,75	0,918	3,00	0,882	4,25	0,850	5,50	0,819
2,00	0,911	3,25	0,875	4,50	0,845	5,75	0,813
2,25	0,904	3,50	0,869	4,75	0,838	6,00	0,808
2,50	0,897	3,75	0,861	5,00	0,831	—	—
4. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0 \text{ M}$							
1,50	0,925	2,75	0,889	4,00	0,857	5,25	0,828
1,75	0,916	3,00	0,883	4,25	0,851	5,50	0,823
2,00	0,909	3,25	0,876	4,50	0,845	5,75	0,814
2,25	0,902	3,50	0,870	4,75	0,838	6,00	0,806
2,50	0,895	3,75	0,862	5,00	0,833	—	—

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Данные кинетических кривых для исследуемых растворов для нахождения метрологических характеристик метода

Таблица Д.1 – Зависимости оптических плотностей от времени для исследуемых растворов в условиях градуировочного графика для проверки метрологических характеристик ($C_{\text{ист}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 9,02 \cdot 10^{-5} \text{ М}$)

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
1. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$							
1,50	0,930	2,75	0,909	4,00	0,887	5,25	0,867
1,75	0,927	3,00	0,904	4,25	0,883	5,50	0,864
2,00	0,923	3,25	0,900	4,50	0,879	5,75	0,861
2,25	0,918	3,50	0,897	4,75	0,874	6,00	0,857
2,50	0,913	3,75	0,892	5,00	0,870	—	—
2. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$							
1,50	0,945	2,75	0,923	4,00	0,902	5,25	0,882
1,75	0,940	3,00	0,919	4,25	0,899	5,50	0,878
2,00	0,936	3,25	0,914	4,50	0,894	5,75	0,874
2,25	0,932	3,50	0,910	4,75	0,890	6,00	0,870
2,50	0,928	3,75	0,906	5,00	0,886	—	—
3. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$							
1,50	0,940	2,75	0,919	4,00	0,901	5,25	0,878
1,75	0,935	3,00	0,916	4,25	0,898	5,50	0,874
2,00	0,931	3,25	0,913	4,50	0,893	5,75	0,870
2,25	0,927	3,50	0,909	4,75	0,887	6,00	0,865
2,50	0,923	3,75	0,905	5,00	0,882	—	—
4. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$							
1,50	0,931	2,75	0,911	4,00	0,891	5,25	0,870
1,75	0,928	3,00	0,908	4,25	0,887	5,50	0,866
2,00	0,923	3,25	0,904	4,50	0,884	5,75	0,861
2,25	0,919	3,50	0,899	4,75	0,880	6,00	0,857
2,50	0,915	3,75	0,895	5,00	0,875	—	—
5. $C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$							
1,50	0,921	2,75	0,900	4,00	0,878	5,25	0,858
1,75	0,917	3,00	0,896	4,25	0,874	5,50	0,853
2,00	0,912	3,25	0,891	4,50	0,870	5,75	0,850
2,25	0,908	3,50	0,886	4,75	0,865	6,00	0,846
2,50	0,904	3,75	0,882	5,00	0,861	—	—

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Данные кинетических кривых при исследовании образцов воды по методу добавок

Таблица Е.1 – Данные кинетических кривых по методу добавок для водопроводной воды

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
1 параллель							
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,928	2,75	0,896	4,00	0,864	5,25	0,834
1,75	0,922	3,00	0,890	4,25	0,858	5,50	0,827
2,00	0,916	3,25	0,883	4,50	0,852	5,75	0,821
2,25	0,909	3,50	0,877	4,75	0,845	6,00	0,816
2,50	0,902	3,75	0,869	5,00	0,840	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,940	2,75	0,914	4,00	0,888	5,25	0,861
1,75	0,935	3,00	0,909	4,25	0,882	5,50	0,855
2,00	0,929	3,25	0,903	4,50	0,876	5,75	0,850
2,25	0,924	3,50	0,899	4,75	0,871	6,00	0,845
2,50	0,919	3,75	0,893	5,00	0,866	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,925	2,75	0,908	4,00	0,895	5,25	0,880
1,75	0,922	3,00	0,905	4,25	0,892	5,50	0,876
2,00	0,918	3,25	0,903	4,50	0,890	5,75	0,873
2,25	0,914	3,50	0,900	4,75	0,887	6,00	0,869
2,50	0,911	3,75	0,898	5,00	0,883	—	—
2 параллель							
t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,931	2,75	0,900	4,00	0,869	5,25	0,838
1,75	0,925	3,00	0,894	4,25	0,863	5,50	0,831
2,00	0,919	3,25	0,888	4,50	0,858	5,75	0,824
2,25	0,913	3,50	0,881	4,75	0,852	6,00	0,817
2,50	0,906	3,75	0,874	5,00	0,846	—	—

Продолжение таблицы Е.1

2 параллель							
t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,942	2,75	0,915	4,00	0,885	5,25	0,861
1,75	0,937	3,00	0,910	4,25	0,880	5,50	0,857
2,00	0,932	3,25	0,903	4,50	0,875	5,75	0,852
2,25	0,927	3,50	0,896	4,75	0,870	6,00	0,847
2,50	0,921	3,75	0,891	5,00	0,866	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,932	2,75	0,919	4,00	0,903	5,25	0,888
1,75	0,929	3,00	0,916	4,25	0,900	5,50	0,885
2,00	0,926	3,25	0,913	4,50	0,897	5,75	0,883
2,25	0,923	3,50	0,910	4,75	0,895	6,00	0,880
2,50	0,921	3,75	0,906	5,00	0,891	—	—
3 параллель							
t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,924	2,75	0,892	4,00	0,861	5,25	0,829
1,75	0,918	3,00	0,886	4,25	0,855	5,50	0,822
2,00	0,913	3,25	0,880	4,50	0,850	5,75	0,815
2,25	0,905	3,50	0,874	4,75	0,843	6,00	0,809
2,50	0,898	3,75	0,868	5,00	0,836	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,930	2,75	0,903	4,00	0,877	5,25	0,848
1,75	0,925	3,00	0,898	4,25	0,871	5,50	0,842
2,00	0,919	3,25	0,894	4,50	0,865	5,75	0,836
2,25	0,914	3,50	0,889	4,75	0,859	6,00	0,830
2,50	0,909	3,75	0,883	5,00	0,854	—	—

Окончание таблицы Е.1

3 параллель							
t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,920	2,75	0,906	4,00	0,890	5,25	0,875
1,75	0,918	3,00	0,903	4,25	0,888	5,50	0,872
2,00	0,915	3,25	0,899	4,50	0,885	5,75	0,869
2,25	0,912	3,50	0,896	4,75	0,882	6,00	0,865
2,50	0,909	3,75	0,893	5,00	0,879	—	—
4 параллель							
t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{доб}} = 0 \text{ M}$							
1,50	0,932	2,75	0,899	4,00	0,869	5,25	0,835
1,75	0,925	3,00	0,894	4,25	0,863	5,50	0,827
2,00	0,919	3,25	0,889	4,50	0,856	5,75	0,821
2,25	0,913	3,50	0,882	4,75	0,849	6,00	0,814
2,50	0,906	3,75	0,875	5,00	0,842	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,926	2,75	0,900	4,00	0,870	5,25	0,842
1,75	0,922	3,00	0,893	4,25	0,864	5,50	0,838
2,00	0,916	3,25	0,888	4,50	0,857	5,75	0,834
2,25	0,912	3,50	0,882	4,75	0,852	6,00	0,830
2,50	0,906	3,75	0,876	5,00	0,846	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{MG}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ M}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$							
1,50	0,923	2,75	0,907	4,00	0,892	5,25	0,877
1,75	0,920	3,00	0,905	4,25	0,890	5,50	0,873
2,00	0,917	3,25	0,902	4,50	0,888	5,75	0,869
2,25	0,913	3,50	0,899	4,75	0,884	6,00	0,866
2,50	0,910	3,75	0,895	5,00	0,881	—	—

Таблица Е.2 – Данные кинетических кривых по методу добавок для озёрной воды

t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
1 параллель							
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,938	2,75	0,907	4,00	0,869	5,25	0,841
1,75	0,931	3,00	0,899	4,25	0,862	5,50	0,835
2,00	0,925	3,25	0,891	4,50	0,856	5,75	0,828
2,25	0,919	3,50	0,883	4,75	0,851	6,00	0,821
2,50	0,913	3,75	0,875	5,00	0,846	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,940	2,75	0,914	4,00	0,885	5,25	0,855
1,75	0,935	3,00	0,907	4,25	0,880	5,50	0,850
2,00	0,930	3,25	0,901	4,50	0,874	5,75	0,844
2,25	0,926	3,50	0,895	4,75	0,869	6,00	0,837
2,50	0,920	3,75	0,890	5,00	0,863	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,930	2,75	0,917	4,00	0,900	5,25	0,885
1,75	0,927	3,00	0,914	4,25	0,897	5,50	0,882
2,00	0,925	3,25	0,911	4,50	0,894	5,75	0,880
2,25	0,923	3,50	0,908	4,75	0,890	6,00	0,878
2,50	0,920	3,75	0,904	5,00	0,888	—	—
2 параллель							
t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A	t, мин	A
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}$, $C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,938	2,75	0,906	4,00	0,874	5,25	0,838
1,75	0,933	3,00	0,900	4,25	0,867	5,50	0,831
2,00	0,926	3,25	0,893	4,50	0,860	5,75	0,825
2,25	0,920	3,50	0,887	4,75	0,853	6,00	0,820
2,50	0,914	3,75	0,881	5,00	0,845	—	—

Продолжение таблицы Е.2

2 параллель							
t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,941	2,75	0,916	4,00	0,890	5,25	0,863
1,75	0,937	3,00	0,911	4,25	0,885	5,50	0,858
2,00	0,932	3,25	0,905	4,50	0,880	5,75	0,852
2,25	0,927	3,50	0,900	4,75	0,874	6,00	0,846
2,50	0,922	3,75	0,895	5,00	0,869	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,935	2,75	0,922	4,00	0,910	5,25	0,893
1,75	0,932	3,00	0,920	4,25	0,907	5,50	0,890
2,00	0,930	3,25	0,918	4,50	0,903	5,75	0,887
2,25	0,928	3,50	0,916	4,75	0,900	6,00	0,885
2,50	0,925	3,75	0,913	5,00	0,896	—	—
3 параллель							
t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,933	2,75	0,902	4,00	0,869	5,25	0,840
1,75	0,927	3,00	0,895	4,25	0,861	5,50	0,835
2,00	0,921	3,25	0,888	4,50	0,855	5,75	0,830
2,25	0,915	3,50	0,882	4,75	0,850	6,00	0,824
2,50	0,909	3,75	0,875	5,00	0,844	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,942	2,75	0,918	4,00	0,892	5,25	0,865
1,75	0,938	3,00	0,913	4,25	0,886	5,50	0,860
2,00	0,933	3,25	0,909	4,50	0,882	5,75	0,855
2,25	0,928	3,50	0,903	4,75	0,876	6,00	0,850
2,50	0,923	3,75	0,898	5,00	0,871	—	—

Окончание таблицы Е.2

3 параллель							
t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,940	2,75	0,925	4,00	0,912	5,25	0,898
1,75	0,938	3,00	0,922	4,25	0,910	5,50	0,895
2,00	0,936	3,25	0,919	4,50	0,907	5,75	0,892
2,25	0,932	3,50	0,917	4,75	0,904	6,00	0,890
2,50	0,928	3,75	0,915	5,00	0,901	—	—
4 параллель							
t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А	t, мин	А
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0 \text{ М}$							
1,50	0,935	2,75	0,909	4,00	0,873	5,25	0,845
1,75	0,930	3,00	0,902	4,25	0,865	5,50	0,840
2,00	0,926	3,25	0,895	4,50	0,860	5,75	0,833
2,25	0,921	3,50	0,888	4,75	0,854	6,00	0,825
2,50	0,915	3,75	0,880	5,00	0,850	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М},$ $C_{\text{доб}} = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,939	2,75	0,913	4,00	0,888	5,25	0,861
1,75	0,934	3,00	0,907	4,25	0,882	5,50	0,856
2,00	0,930	3,25	0,903	4,50	0,877	5,75	0,850
2,25	0,925	3,50	0,899	4,75	0,872	6,00	0,845
2,50	0,919	3,75	0,894	5,00	0,866	—	—
$C_{\text{HCl}} = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ М}, C_{\text{Mg}} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{\text{KCl}} = 0,01 \text{ М}, C_{\text{KBrO}_3} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ $C_{\text{доб}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$							
1,50	0,928	2,75	0,912	4,00	0,897	5,25	0,883
1,75	0,924	3,00	0,908	4,25	0,895	5,50	0,879
2,00	0,921	3,25	0,905	4,50	0,893	5,75	0,875
2,25	0,918	3,50	0,902	4,75	0,890	6,00	0,870
2,50	0,915	3,75	0,899	5,00	0,887	—	—