



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 52118

(13) C2

(51) 7 G01N33/18,31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

1

2

(21) 2002021532

(22) 25.02.2002

(24) 15.12.2004

(46) 15.12.2004, Бюл. №12, 2004р.

(72) Тарасова Ярослава Богданівна, Трохимчук  
Анатолій Костянтинович, Ульберг Зоя Рудоль-  
фівна(73) ІНСТИТУТ БЮКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д.  
ОВЧАРЕНКА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНИ

(56) SU 612165 A1, 26.05.1978

SU 1436030 A1, 07.11.1988

RU 2041460 C1, 09.08.1995

US 3963076 A, 13.06.1976

US 3992149, 16.11.1976

(57) Спосіб визначення катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах, що включає адсорбцію силікагелем і обробку барвником з наступним відділенням силікагелю з адсорбованими речовинами від розчину, який відрізняється тим, що як барвник використовують тіазиновий червоний і вимірюють дифузне відбиття утворених на поверхні силікагелю іонних асоціатів поверхнево-активних речовин з барвником.

Винахід відноситься до області аналітичної хімії, а саме до способів кількісного визначення катіонних поверхнево-активних речовин (кПАР) у водних розчинах, і може бути використаний для визначення кПАР в об'єктах навколишнього середовища (у відкритих водоймах і стічних водах хімічних виробництв) і у питній воді.

Широке практичне застосування кПАР зумовлює попадання їх в навколишнє середовище і забруднення вод, що є небезпечним для людей, тварин і рослин. КПАР практично не руйнуються з часом і дуже повільно руйнуються під впливом сонячного ультрафіолетового випромінювання. Все це призводить до необхідності розробки кількісних методів визначення їх у воді.

Відомо про спосіб визначення кПАР у промислових стічних водах, що ґрунтується на утворенні забарвлених хімічних сполук кПАР із барвником бромфеноловим синім із подальшою екстракцією та фотометрією [Лурье Ю.Ю. «Аналитическая химия промышленных сточных вод». М.; Химия, 1984].

Недоліком даного способу є працемісткість, тривалість виконання та необхідність багаторазової екстракції токсичним органічним розчинником.

Відомо також спосіб визначення кПАР у водному розчині [А.С. 1352352, МПК G01N31/00, 10.02.86], що дозволяє уникнути процедури екстракції. Він полягає в обробці проби розчином гемоглобіну в трис-оксиметил-амінометані з рН=7,5 і спектрофотометрії отриманого розчину. Цей

спосіб відрізняється простотою, але не є універсальним і придатний для кількісного визначення лише додецилсульфату натрію і цетилтриметиламонію броміду в водних розчинах з концентраціями кПАР порядку 1-100мг/л, що значно перевищує гранично допустимі концентрації кПАР у природних та питних водах (0,5мг/л).

Найбільш близьким за призначенням та технічною сутністю до способу, що заявляється, є спосіб визначення кПАР у водних розчинах, який включає послідовну обробку розчину силікагелем і барвником - метиленовим синім для спільної адсорбції кПАР і барвника на 2 поверхні силікагелю, наступне відділення силікагелю з адсорбованими речовинами від розчину центрифугуванням та фотометричне визначення барвника у фільтраті при 664нм. Кількість кПАР визначають за калібрувальним графіком, оскільки встановлено, що інтенсивність забарвлення розчину метиленового синього у фільтраті пропорційна кількості адсорбованої кПАР [«Журнал аналитической химии», 1999, т.54, №3, с.268-271].

Відомий спосіб призначено для аналізу водних розчинів індивідуальної кПАР з числа четвертинних аммонієвих сполук і солей амінів при наявності попередньої інформації про її присутність в розчині, та є непридатним для визначення загальної кількості різних кПАР в розчинах, які містять їх у вигляді сумішей, що найчастіше має місце в об'єктах навколишнього середовища (природних, питних, стічних водах і т.ін.). Крім того, нижня межа

(13) C2

(11) 52118

(19) UA

виявлення кПАР цим способом (2мг/л) значно перевищує гранично допустимі концентрації кПАР у природних та питних водах (0,5мг/л).

Задачею винаходу є створення способу аналізу, придатного для визначення з достатньою чутливістю та точністю кПАР, що присутні у водних розчинах як у вигляді окремих кПАР, так і у вигляді сумішей і забруднюють питні, природні, стічні води та інші об'єкти навколишнього середовища.

Поставлена задача вирішена новим способом визначення катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах, що включає адсорбцію силікагелем і обробку барвником з наступним відділенням силікагелю з адсорбованими речовинами від розчину і відрізняється тим, що як барвник використовують тиазиновий червоний і вимірюють дифузне відбиття адсорбованих на силікагелі іонних асоціатів поверхнево-активних речовин з барвником.

При обробці тиазиновим червоним силікагелю з попередньо сорбованими на його поверхні кПАР барвник взаємодіє з останніми з утворенням забарвлених іонних асоціатів, в той же час на вільній від кПАР поверхні силікагелю тиазиновий червоний не адсорбується. В цих умовах ступінь забарвлення поверхні сорбенту, яку визначають вимірюванням дифузного відбиття іонних асоціатів, пропорційна кількості сорбованих кПАР. Процес утворення асоціатів відбувається однотипно для різних кПАР, тому стає можливим їх визначення як кожної окремо, так і у сумішах, причому достатньо зробити один калібрувальний графік з використанням будь-якої однієї кПАР, що значно спрощує процес аналізу.

Як буде показано нижче (див. табл.1,2,3), спосіб, що заявляється, характеризується більш високою чутливістю, ніж відомий, та забезпечує необхідну точність результатів визначення як окремих кПАР, так і їх сумішей. Таким чином, поставлене завдання вирішено з досягненням необхідного технічного результату.

Приклад 1. Побудова калібрувального графіка з використанням кПАР - цетилпіридиній броміду (ЦПБ).

Готують водні розчини ЦПБ в колбах об'ємом 25мл, що містять 0мкг, 40мкг, 80мкг...600мкг ЦПБ. В кожну колбу додають по 0,4г силікагелю фірми Мерск з розмірами частинок 0,06-0,16мм, перемішують декілька разів і через 10-15хв. відокремлюють сорбент фільтруванням на паперовому фільтрі, промиваючи його дистильованою водою. Кожен зразок окремо переносять у колби і додають 25мл водного розчину тиазинового червоного з концентрацією  $8 \times 10^{-5}$  моль/л, перемішують і через 5-10хв. відокремлюють сорбент за допомогою паперових фільтрів, промиваючи його дистильованою водою. Вологі зразки послідовно переносять в кювету колориметру «Спектротон» та вимірюють величину дифузного відбиття R при довжині хвилі світла 490нм (чи в будь-якій точці діапазону 460-520нм). Будують калібрувальний графік в координатах  $(1-R)^2/2R$  - вміст ЦПБ, мкг/мл (у калібрувальному розчині) або мкг (на поверхні сорбенту).

Приклад 2. Визначення ЦПБ у водних зразках з невідомою кількістю кПАР.

Беруть водний розчин з невідомою кількістю ЦПБ об'ємом 25мл і виконують операції за прикладом 1 для одного зразка, визначаючи величину  $(1-R)^2/2R$ . За калібрувальним графіком (приклад 1) знаходять концентрацію ЦПБ у вихідному розчині. Результати визначення представлені в Таблиці 1, точність оцінено методом «введено-знайдено».

Таблиця 1

Речовина, що визначається	Введено, мкг	Знайдено, мкг	Відносна похибка, %
Спосіб, що заявляється			
ЦПБ	100 300	$97 \pm 3,0$ $295 \pm 10,0$	3 3,3
етоній	2000 7000	$2050 \pm 20$ $7250 \pm 280$	6 4
Відомий спосіб			
етоній	2000 7000	$2030 \pm 60$ $6900 \pm 800$	8 11

Приклад 3. Визначення технічної кПАР - етонію та порівняння точності запропонованого способу зі способом-прототипом.

Готують розчини етонію з вихідною концентрацією, близькою до нижньої межі виявлення відомим способом. Оскільки ці концентрації значно більші, ніж діапазон калібрувального графіка, виконують розведення цих розчинів дистильованою водою у 10 разів. Далі роблять за прикладом 2. Результати визначення етонію у вихідних розчинах та оцінка точності методом «введено-знайдено» представлені у Таблиці 1.

Приклад 4. Застосування способу для штучних сумішей кПАР.

Готують водні розчини сумішей кПАР, що містять тетрадецилпіридиній бромід (ТДП), ЦПБ і цетилтриметиламмоній бромід (ЦТА), та визначають сумарні концентрації кПАР в розчинах, проводячи аналізи, як описано у прикладі 2.

Склад сумішей кПАР та результати оцінки точності визначення наведені в Таблиці 2.

Таблиця 2

Введено кПАР, сумарна кількість, мкг	Склад суміші, мкг	Знайдено, мкг	Відносна похибка, %
250	ТДП-100 ЦПБ-100 ЦТА-50	$247 \pm 10$	4,0
350	ТДП-150 ЦПБ-150 ЦТА-50	$344 \pm 16$	4,6

Приклад 5.

Для оцінки концентраційного діапазону застосування способу, що заявляється, визначали концентрації кПАР в зразках з різним вмістом різноманітних кПАР та їх сумішей. Визначали також витрати барвника та силікагелю на проведення одного аналізу. Дані про результати експериментів наведені у Таблиці 3, де для порівняння надані відомості про ті ж характеристики для способу-прототипу.

Таблиця 3

Способи визначення кПАР	Концентраційний діапазон застосування, мкг/л	Межа визначення абсолютна, мкг	Кількість використаного силікагелю на одну пробу, г
Запропонований спосіб	10-1000	2-3	0,4
Відомий спосіб	2000-1000000	400-8000	2

Як видно з Табл.1, запропонованим способом, використовуючи калібровку лише за одним кПАР, можна визначати концентрацію як чистих, так і технічних кПАР із задовільною точністю, більшою ніж у прототипі. Результати, що наведені в Табл.2, підтверджують універсальність способу, а саме - можливість застосування його для визначення сумарної концентрації суміші кПАР, застосовуючи калібровку по будь-якій кПАР.

Порівняння результатів вимірювання концентрації кПАР запропонованим способом та способом-прототипом показує, що спосіб, що заявляється, на два порядки чутливіший в порівнянні з відомим (див. Табл.3). Додатковою перевагою нового способу є його економічність: на проведення одного аналізу використовується в 10 разів менше барвника і в 5 разів менше сорбенту, ніж при застосуванні способу-прототипу.