



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85448 (13) C2
(51) МПК (2009)
G01N 21/47МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

2

(21) а200705124

(22) 10.05.2007

(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) КУЩЕВСЬКА НІНА ФЕДОРІВНА, UA, ДОЛЕНКО СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA, ПОПОВА ВІТАВОЛОДИМИРІВНА, UA

(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(56) SU 879463, 07.11.1980, A

SU 767645, 30.09.1980, A

SU 1191822, 15.11.1985, A

SU 1206698, 23.01.1984, A

SU 1675749, 07.09.1991, A1

US 3992149, 16.11.1976, A

US 3969076, 13.07.1976, A

US 5710048, 20.06.1998, A

GB 1195972, 23.06.1970, B

(57) Спосіб визначення аніонних поверхнево-активних речовин у водному середовищі, що включає одержання забарвленого іонного асоціату аніонної поверхнево-активної речовини з органічним протиіоном, концентрування одержаного асоціату на таблетці з пінополіуретану з наступним детектуванням методом спектрометрії дифузного відбиття, який **відрізняється** тим, що як органічний протиіон беруть метиленовий голубий, іонний асоціат одержують при pH=3,9-5,5, а концентрування здійснюють на таблетці з пінополіуретану, яку попередньо обробляють органічним розчинником.

Винахід відноситься до аналізу матеріалів шляхом визначення їх фізико-хімічних властивостей за допомогою оптичних засобів, а саме, методу дифузного відбиття, і може бути використаний для визначення аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) з метою екологічного моніторингу природних і стічних вод, в контролі процесів водочищення та у наукових дослідженнях.

Найбільш розповсюдженим способом визначення аніонних поверхнево-активних речовин у воді є екстракційно-фотометричний спосіб, який затверджено як стандартний спосіб визначення АПАР в різних країнах [СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод. 4.1, Т.І.-МЛ: Изд-во СЭВ. - 1987] [1]; [ГОСТ Р 51211-98] [2]; [Japanese Industrial Standard, JIS K 0102, 1993] [3]; [Standard method for the examination of water and waste water. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, DC, 17th ed., 1989, pp.5-59]. [4]. Спосіб оснований на утворенні в лужному середовищі асоціатів аніонних поверхнево-активних речовин з метиленовим синім та екстракції цих асоціатів хлороформом з наступною обробкою одержаного екстракту кислотою для знешкодження заважаючих факторів і визна-

ченні концентрації АПАР спектрофотометричним методом.

Спосіб реалізується наступним чином. 100см³ досліджуваного розчину поміщають в ділильну воронку ємністю 250см³, додають 10см фосфатного буферного розчину (pH=10,0) і 5см 1,2·10⁻³моль/дм нейтрального розчину метиленового синього. Вміст воронки перемішують та додають 10см³ хлороформу. Суміш енергично струшують протягом 1хв і після розшарування фаз нижній шар зливають в іншу ділильну воронку, яка містить 100см³ дистильованої води та 5см³ кислого розчину метиленового синього. Вміст другої воронки струшують протягом 1хв та залишають для розшарування фаз, потім нижній шар зливають в мірну колбу об'ємом 25см³ через воронку з ватою, змоченою хлороформом. В першу ділильну воронку знову наливають 10см³ хлороформу і повторюють операцію екстракції. Нижній шар зливають в одну і ту ж мірну колбу. В першу ділильну воронку наливають 5см³ хлороформу і повторюють операцію екстракції. Об'єднані в мірній колбі 3 порції екстракта доводять до мітки хлороформом та міряють не менше двох разів оптичну густину екстракту відносно холостої проби на спектрофо-

(13) C2

(11) 85448

(19) UA

тометрі при довжині хвилі 650нм в кюветах товщиною шару 30-50мм.

Вміст аніонних ПАР визначають за градувальним графіком. За екстракційно-фотометричним способом [1-4] можна ефективно визначати аніонні ПАР різної природи при їх вмісті 0,015-0,100мг/дм³ з відносною похибкою 40-3,0%.

Основними недоліками екстракційно-фотометричного способу [1-4] є достатньо висока нижня межа визначення (0,015мг/дм³), висока трудосмість аналізу, яка обумовлена необхідністю шестикратної екстракції, довготривалий контакт працівника з токсичним органічним розчинником, який, в свою чергу, підвищує екологічну небезпечність способу.

Відомий також сорбційно-спектрофотометричний метод визначення АПАР [Minori Kamaya, Yoko Tomizawa, Kunio Nagashima, Anal. Chim. Acta 362(1998) 157] [5].

Спосіб [5] реалізується наступним чином. По 10мл аналізуючої проби, що містить <15мкг АПАР переносять в тефлонові пробірки об'ємом 30мл, в які додають по 1мл 0,1м розчину Н₃РО₄ та по 1мл 2*10⁻³М Родаміна 6Ж. Струшують ці тефлонові пробірки горизонтальним струшувачем протягом 5хв зі швидкістю 250 ударів за 1хв. Обережно зливають розчини з пробірок. Іонні асоціати, які сорбуються на стінках, розчиняють 5мл 2-метоксіетанола (метилцелозольва). Вимірюють світлопоглинання отриманого розчину при 534нм відносно 2-метоксіетанола як розчину порівняння.

За даним способом при визначенні 0,720мг/дм³ АПАР відносна похибка складає 6,2%.

Основним недоліком способу [5] є достатньо висока нижня межа визначення.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю та результатом, що досягається, є визначення АПАР методом спектрометрії дифузного відбиття [Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Рунів В.К. //Журн. аналит. хімії. 1996. Т.51. №6. С.600-604] [6]. Суть способу [6] полягає в наступному. В мірні колби на 25см³ вводили аналізуючу пробу, яка містила від 10 до 1000мкг АПАР, додавали 2мл 5*10⁻⁴М фенолтролілату заліза ([Fe(Phen)₃]Cl₂) та воду до загального об'єму. При цьому у водному середовищі утворюється забарвлений іонний асоціат АПАР з [Fe(Phen)₃]²⁺. В ємності опускали таблетки з пінополіуретану 140 (ППУ), притискали їх скляною паличкою і струшували протягом 1 години на механічному вібраторі, в результаті чого відбувається сорбція забарвленого іонного асоціату на таблетці з ППУ. Таблетки виймали та віджимали між листами фільтрувального паперу. Після висушування на повітрі міряли їх дифузне відбиття. За даним способом можна визначити (0,080-10,0)мг/дм³ АПАР. При визначенні 3мг/дм³ АПАР відносна похибка складає 5%.

Основними недоліками вказаного способу є достатньо висока нижня межа визначення (0,080мг/дм³) та достатньо велика тривалість аналізу (більше 1 години).

В основу винаходу поставлена задача вдосконалити спосіб визначення АПАР методом спектрометрії дифузного відбиття шляхом використання менш складного та більш доступного органічного

противоіону, проведення аналізу в більш кислому середовищі та попередньої обробки ППУ органічним розчинником, що забезпечило б зниження величини нижньої межі визначення АПАР та зменшення тривалості аналізу.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб визначення аніонних поверхнево-активних речовин у водному середовищі, що включає одержання забарвленого іонного асоціату на поверхнево-активної речовини з органічним противоіоном, концентрування одержанного асоціату на таблетці з пінополіуретану з наступним детектуванням методом спектрометрії дифузного відбиття, в якому, згідно з винаходом, як органічний противоіон використовують метиленовий голубий (МГ), іонний асоціат одержують при рН=3,9-5,5, концентрування здійснюють на таблетці з пінополіуретану, попередньо обробленої органічним розчинником.

Нами встановлено, що використання метиленового голубого як органічного противоіону спрощує аналітичну форму визначення АПАР (використання двокомпонентної системи: МГ-АПАР замість трьохкомпонентної: [Fe(Phen)₃](АПАР)₂), що позитивно впливає на похибки визначення. Одержання іонного асоціату при рН 3,9-5,5 забезпечує зменшення забарвлення "холостого" досліджу, що підвищує контрастність та чутливість сорбційно-спектрометричного визначення аніонної ПАР. Попередня обробка пінополіуретану органічним розчинником забезпечує збільшення коефіцієнту концентрування АПАР. Це, в свою чергу, забезпечує високочутливе детектування методом спектроскопії дифузного відбиття. В результаті нижня межа визначення АПАР становить 2,3мкг/дм³, а час визначення - 18-20хв.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - зниження нижньої межі визначення АПАР до 2,3мкг/дм³ та зменшення часу аналізу до 18-20 хвилин.

Спосіб реалізується наступним чином.

В мірні колби на 25см³ вводили аналізуючу пробу, яка містить від 0,058 до 15,0мкг додецилсульфату натрію, додавали 0,4мл 1,2*10⁻³М розчину метиленового голубого, п мл 0,03М розчину Н₂SO₄ (до рН=3,0-4,5) та воду до загального об'єму. В ємності опускали таблетки з пінополіуретану (ППУ), попередньо оброблені толуолом, і струшували їх протягом 15 хвилин на механічному вібраторі. Таблетки виймали та віджимали між листами фільтрувального паперу. Після висушування на повітрі протягом 3-4хв міряли їх дифузне відбиття при 670нм. Порівнювали одержану інтенсивність дифузного відбиття з градувальним графіком, одержаним за таких же умов для проб дистильованої води з відомим вмістом ДДСН (0; 0,058; 0,288; 0,576; 1,44; 2,88; 15,0мкг в 25см³).

Реалізація способу, що заявляється, забезпечує низьку нижню межу визначення ДДСН (2,3мкг/дм³) при тривалості аналізу 18-20 хвилин.

Характеристика реагентів і приладів

- Додецилсульфат натрію (ДДСН), ТУ 6-09-64-75, "с".

- Метиленовий голубий, ч.
- Толуол, ГОСТ 5789-78, ч.д.а.
- Прилад "Spekol-11" (Carl Zeiss, Йена, Німеччина) з приставкою для вимірювання інтенсивності дифузного відбиття типу R d/0.
- Пінополіуретан 140 (ППУ), (Київ ПО "Радикал" м. Київ).
- Кислота сірчана, ГОСТ 4204-77.
- Вода дистильована, ГОСТ 6709-72.

Приклади реалізації за винаходом.

Приклад 1. Визначення концентрації АПАР в модельному розчині, що містить 2,3мкг/дм³ ДДСН.

Для цього в мірну колбу на 25см³ вмішували 0,0576мкг розчину додецилсульфату натрію; 0,05см³ 0,03М розчину H₂SO₄ (рН=3,9); 0,4см³ 1,2·10⁻³М розчину метиленового голубого та воду до загального об'єму. Переносили в конічну колбу на 100см³, опускали таблетку ППУ, попередньо оброблену толуолом, і струшували її протягом 15 хвилин на механічному вібраторі. Таблетки виймали та віджимали між листами фільтрувального паперу, висушували на повітрі протягом 3хв міряли їх дифузне відбиття при 670нм.

Вміст ДДСН у модельному розчині знаходили за калібрувальним графіком, побудованим в координатах - коефіцієнт дифузного відбиття - концентрація ДДСН. В аналізованому розчині знайдено 2,36±0,44мкг/дм³ ДДСН з відносною похибкою 19,21% (приклад 1, табл. 1). Затрати часу на аналіз складають 20 хвилин.

Слід відзначити, що відомим способом [6] ДДСН в модельному розчині не виявлено через недостатню чутливість способу [6].

Приклад 2. Визначення концентрації АПАР в пробі води Каспійського моря.

Для цього в мірну колбу на 25см³ додають 24см³ аналізуючої проби морської води і проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1.

В аналізованому розчині знайдено 22,08±1,36мкг/дм³ АПАР, відносна похибка визначення становить 6,196%. Затрати часу на аналіз складають 20 хвилин.

При визначенні АПАР за екстракційно-фотометричним способом [ГОСТ Р 51211-98] [2] знайдено 20,89±2,11мкг/дм³ АПАР.

Важливим моментом заявляемого способу є попередня обробка таблетки пінополіуретану органічним розчинником. Необхідність попередньої обробки таблетки пінополіуретану толуолом підтверджена даними прикладу 3.

Приклад 3. Визначення концентрації АПАР в модельному розчині, що містить 2,3мкг/дм ДДСН, при використанні таблетки пінополіуретану, що необроблена толуолом.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, але використовують таблетку з пінополіуретону без попередньої обробки органічним розчинником.

Вміст АПАР у модельному розчині визначали за градувальним графіком, що побудований в аналогічних умовах.

В аналізованому розчині АПАР не знайдено. Нижня межа визначення АПАР при використанні таблетки з пінополіуретану без попередньої обробки толуолом складає 0,3мг/дм³.

Для обґрунтування інтервалу рН, що заявляється, були проведені досліді по впливу кислотності розчину на результати визначення ДДСН методом спектрометрії дифузного відбиття. Дані представлені в таблиці 1, приклади 1-5.

Таблиця 1

№	рН	Знайдено ДДСН, мкг/дм ³	Відносна похибка, %
За винаходом			
1	3,9	2,36±0,44	19,21
2	4,5	2,52±0,52	20,11
3	5,5	2,92 ±0,62	21,20
Поза межеві значення			
4	3,6	не визначається	
5	5,8	не визначається	
За способом [6]			
	5-9	не визначається	

С_{ддсн}=2,3мкг/дм

Встановлено, що заявляемий інтервал рН середовища, при збереженні всіх умов визначення, забезпечує нижню межу визначення ДДСН на рівні 2,3мкг/дм³, при тривалості визначення 20 хвилин (табл. 1, приклади 1-3). Поза межне зменшення рН середовища, наприклад, до величини рН=3,6 (табл. 1, приклад 4), не забезпечує визначення 2,3мкг/дм³ ДДСН, внаслідок зменшення чутливості визначення за даних умов. Верхня межа кислотності обмежена тим, що при рН, наприклад, рН=5,8,

не визначається 2,3мкг/дм ДДСН, за рахунок збільшення забарвлення "холостого" досліді і, таким чином, зменшення різниці між "холостим" та аналізуючим досліді (табл. 1, приклад 5).

Запропонований спосіб при детектуванні методом спектрометрії дифузного відбиття дозволяє визначати ДДСН з високою точністю в діапазоні концентрацій (2,3-600)мкг/д³. Це підтверджується даними табл. 2, приклади 1-4.

Таблиця 2

№, п/п	Введено ДДСН, мкг/дм ³	Знайдено ДДСН, мкг/дм ³	Відносна похибка, %
1	2,3	2,36	19,21
2	23	22,8	6,196
3	57.6	54.16	3.25
4	600	568.9	5.47

pH=4,3

Переваги запропонованого способу визначення ДДСН відносно відомого способу [6] полягають в наступному:

- зниження межі визначення ДДСН до 2,3мкг/дм³, що в ~35 разів нижче межі визначення за способом [6] (80мкг/дм³).
- зменшення тривалості аналізу з 60 хвилин до 18-20 хвилин, тобто у 3 рази.

Слід відмітити, що запропонований спосіб забезпечує достатньо високу точність визначення ДДСН у воді в широкому діапазоні концентрацій (2,3-600мкг/дм³). Відносна похибка при визначенні 23-600мкг/дм³ складає ~(3-6)%.

Спосіб простий і може виконуватися лаборантами.