



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85449 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
G01N 21/47МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

2

(21) а200705125

(22) 10.05.2007

(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) ДОЛЕНКО СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA,  
ОЛЕКСІЄНКО ОЛЕНА ЮРІІВНА, UA, КУЩЕВСЬКА  
НІНА ФЕДОРІВНА, UA(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-  
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(56) UA 22886, 05.05.1998, A

UA 39256, 15.06.2001, A

SU 1352352, 15.11.1987, A1

RU 2041460, 09.08.1995, C1

SU 1599726, 15.10.1990, A1

SU 767645, 30.09.1980, A1

MD 787, 31.07.1997, F1

(57) Спосіб визначення додецилсульфату натрію у водному середовищі, що включає одержання забарвленого йонного асоціату додецилсульфату натрію з органічним протиіоном, концентрування одержаного асоціату на твердому носії з наступним детектуванням методом спектрометрії дифузного відбиття, який відрізняється тим, що як органічний протиіон беруть кристалічний фіолетовий, йонний асоціат одержують при pH=3,9-4,1, а концентрування здійснюють на макропоруватому сорбенті XAD-16.

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), а саме, додецилсульфату натрію (ДДСН) з метою екологічного моніторингу природних і стічних.

Рекомендованим методом визначення АПАР у воді в різних країнах є екстракційно-фотометричний метод [СЭВ]. Унифицированные методы исследования качества вод. 4.1, Т.1.-М.: 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]. Метод 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 визначенні концентрації АПАР спектрофотометричним методом. Спосіб реалізується наступним чином. 100см<sup>3</sup> досліджуваного розчину поміщають в ділільну воронку ємністю 250см<sup>3</sup>, додають 10см<sup>3</sup> фосфатного буферного розчину (pH=10,0) і 5см<sup>3</sup>

1,2·10<sup>-3</sup>моль/дм нейтрального розчину метиленового синього. Вміст воронки перемішують та додають 10см<sup>3</sup> хлороформу. Суміш енергично струшують протягом 1хв і після розшарування фаз нижній шар зливають в іншу ділільну воронку, яка містить 100см<sup>3</sup> дистильованої води та 5см<sup>3</sup> кислого розчину метиленового синього. Вміст другої воронки струшують протягом 1хв та залишають для розшарування фаз, потім нижній шар зливають в мірну колбу об'ємом 25см<sup>3</sup> через воронку з ватою, змоченою хлороформом. В першу ділільну воронку знову наливають 10см<sup>3</sup> хлороформу і повторюють операцію екстракції. Нижній шар зливають в одну і ту ж мірну колбу. В першу ділільну воронку наливають 5см<sup>3</sup> 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 спектрофотометрі при довжині хвилі 650нм в кюветах товщиною шару 30-50мм.

Вміст аніонних ПАР визначають за грудуювальним графіком. За цим способом можливо ефективно визначати аніонні ПАР різної природи при їх вмісті 0,015-0,100мг/дм<sup>3</sup> з відносною похибкою 40-3,0%.

Основними недоліками екстракційно-фотометричного способу [1-4] є достатньо висока нижня межа, висока трудоемність аналізу, яка

(13) C2

(11) 85449

(19) UA

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 [Спосіб визначення додецилсульфату натрію: Пат. №22886. Україна. МПК 6 G01N33/52, 5/04. / Запорожець О.А., Верба В.В., Наджафова О.Ю., Сухан В.В. - №96104085; заявлено 29.10.96; Надрук. 30.06.98, Бюл. №3 - 8с.] [5]. Суть способу [5] полягає в тому, що для вилучення ДДС використовується модифікований сіллю додециламіноетил- $\beta$ -тридециламонію та метилового оранжевого (МО) силікагель, а МО, що при цьому переходить у водний розчин, поглинають при  $\text{pH}=3-8$  силікагелем, модифікованим йодидом додециламіноетил- $\beta$ -тридециламонію з подальшим детектуванням методом спектроскопії дифузного відбиття. Для цього в стакан ємністю  $150\text{см}^3$  додавали  $0,02\text{г}$  сорбенту (№2) - силікагель „Сhemarol” L 100/250 для хроматографії, модифікований сіллю ДДАТД та метилового оранжевого і  $50\text{см}^3$  розчину ДДС з концентраціями  $0,03-0,28\text{мг/дм}^3$  з  $\text{pH } 5,5$ . Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30хв. Потім розчин відфільтровували через фільтр „червона” стрічка в інший стакан ємністю  $150\text{см}^3$ , куди вмішували  $0,1\text{г}$  сорбенту (№1) - силікагель „Сhemarol” L 100/250 для хроматографії, модифікований йодидом додециламіноетил- $\beta$ -тридециламонію (ДДАТД). Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30хвилин. Потім розчин відфільтровували через фільтр „червона” стрічка. Сорбент №1 підсушували на повітрі, а потім в сушильній шафі при  $t=80^\circ\text{C}$  і вимірювали забарвлення за допомогою спектрів дифузного відбиття проти сорбенту порівняння, який готували наступним чином: в стакан ємністю  $150\text{см}^3$  додавали  $0,02\text{г}$  сорбенту №2 і  $50\text{см}^3$  дистильованої води з  $\text{pH } 5,5$ . Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. Потім розчин відфільтровували через фільтр „червона” стрічка в інший стакан ємністю  $150\text{см}^3$ , куди вмішували  $0,1\text{г}$  сорбенту №1. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30хв. Потім розчин відфільтровували через фільтр „червона” стрічка. Сорбент №1 підсушували на повітрі, а потім в сушильній шафі при  $t=80^\circ\text{C}$ .

Вміст ДДС знаходили за калібрувальним графіком, побудованим в координатах - коефіцієнт дифузного відбиття - концентрація ДДС. Лінійність калібрувального графіка зберігається в інтервалі  $0,03-0,28\text{мг/дм}^3$ .

Основними недоліками вказаного способу є достатньо висока нижня межа визначення, висока трудоемність аналізу, яка обумовлена необхідністю проведення 10 операцій, та в зв'язку з цим, достатньо велика тривалість аналізу (1,0-1,5 години).

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., Рунов В.К.// Журн. аналит. хімії. 1996. Т.51. №6. С.600-604] [6]. Суть способу [6] полягає в сорбції

на ППУ утвореного у водному середовищі забарвленого іонного асоціату АПАР з  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$  з подальшим визначенням АПАР методом спектрометрії дифузного відбиття. Для цього в мірні колби на  $25\text{см}^3$  вводили від 10 до  $1000\text{мкг}$  АПАР, додавали  $2\text{мл } 5\cdot 10^{-4}\text{М}$   $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2$  та воду до загального об'єму. В ємності опускали таблетки ППУ 140, прижимали їх скляною паличкою і струшували протягом 1 години на механічному вібраторі. Таблетки виймали та віджимали між листами фільтрувального паперу. Після висушування на повітрі міряли їх дифузне відбиття або порівнювали забарвлення таблетки з пінополіуретану зі шкалою стандартів, підготовленою. За даним способом методом спектрометрії дифузного відбиття можливо визначити ДДСН ( $0,080-10,0\text{мг/дм}^3$ ). При визначенні  $3\text{мг/дм}^3$  АПАР відносна похибка складає 5%. Тривалість аналізу складає 1,0 год.

Основними недоліками вказаного способу є достатньо висока нижня межа визначення ( $0,08\text{мг/дм}^3$ ).

В основу винаходу поставлена задача вдосконалити спосіб визначення додецилсульфату натрію методом спектрометрії дифузного відбиття шляхом використання менш складного та більш доступного органічного противоіону, проведення аналізу в більш кислому середовищі та використання як твердого носія поруватого сорбенту, що забезпечило б зниження величини нижньої межі його визначення.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб визначення додецилсульфату натрію (ДДСН) у водному середовищі, що включає одержання забарвленого іонного асоціату ДДСН з органічним противоіоном, коцентрування одержаного забарвленого асоціату на твердому носії з наступним детектуванням методом спектрометрії дифузного відбиття, в якому, згідно з винаходом, як органічний противоіон використовують кристалічний фіолетовий, іонний асоціат одержують при  $\text{pH}=3,9-4,1$  та коцентрування здійснюють на поруватому сорбенті XAD-16.

Нами встановлено, що використання кристалічного фіолетового (КФ) як органічного противоіону спрощує аналітичну форму визначення додецилсульфату натрію (використання двохкомпонентної системи: КФ-ДДСН замість трьохкомпонентної:  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{АПАР})_2$ ), що позитивно впливає на похибки визначення. Одержання іонного асоціату при  $\text{pH } 3,9-4,1$  забезпечує зменшення забарвлення „холостого” досліджу, що підвищує контрастність та чутливість сорбційно-спектрометричного визначення додецилсульфату натрію. Використання поруватого сорбенту призводить до збільшення коефіцієнту коцентрування самого додецилсульфату. Це, в свою чергу, забезпечує високочутливе детектування методом спектроскопії дифузного відбиття. В результаті знижується нижня межа визначення ДДСН - до  $0,5\text{мкг/дм}^3$ .

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - зниження нижньої межі визначення додецилсульфату натрію до  $0,5\text{мкг/дм}^3$ .

Спосіб реалізується наступним чином.

В мірні колби на 100см<sup>3</sup> вводили аналізуючу пробу, яка містить від 0,29 до 28,8мкг додецилсульфату натрію, додавали 0,5мл 1,0\*10<sup>-3</sup>М розчину кристалічного фіолетового, п мл 0,03М розчину Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (до рН=3,9-4,1) та воду до загального об'єму. В ємності вносили наважку сорбенту XAD-16 - 0,1г, і струшували їх протягом 45 хвилин на механічному вібраторі. Сорбент відфільтровували через скляні фільтри. Після висушування на повітрі, а потім в сушильній шафі при t=80°C, міряли їх дифузне відбиття при 560нм. Порівнювали одержану інтенсивність дифузного відбиття з градувальним графіком, одержаним за таких же умов для проб дистильованої води з відомим вмістом ДДСН (0; 0,29; 1,44; 2,88; 14,4; 28,8мкг в 100см<sup>3</sup>).

Реалізація способу, що заявляється, забезпечує низьку нижню межу визначення ДДСН (0,5мкг/дм<sup>3</sup>) при тривалості аналізу 1год.

Характеристика реагентів і приладів

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

Кристалічний фіолетовий, ч.

Сорбент Amberlite XAD-16(A), SUPELCO

Прилад "Spekol-11" (Carl Zeiss, Йена, Німеччина) з приставкою для вимірювання інтенсивності дифузного відбиття типу R d/0.

Кислота сірчана, ГОСТ 4204-77.

Вода дистильована, ГОСТ 6709-72.

Приклади реалізації за винаходом.

Приклад 1. Визначення концентрації ДДСН в модельному розчині, що містить 0,5мкг/дм<sup>3</sup> ДДСН.

Для цього в мірну колбу на 100см<sup>3</sup> вміщували 0,05мкг розчину додецилсульфату натрію; 0,05см<sup>3</sup> 0,03М розчину Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН=3,9); 0,5см<sup>3</sup> 1,0\*10<sup>-3</sup>М

розчину кристалічного фіолетового та воду до загального об'єму. Переносили в конічну колбу на 500см<sup>3</sup>, вносили наважку сорбенту XAD-16 -0,1г, і струшували їх протягом 45 хвилин на механічному вібраторі. Сорбент відфільтровували через скляні фільтри. Після висушування на повітрі, а потім в сушильній шафі при t=80°C, міряли їх дифузне відбиття при 560нм. Вміст ДДСН у модельному розчині знаходили за калібрувальним графіком, побудованим в координатах - коефіцієнт дифузного відбиття - концентрація ДДСН.

В аналізованому розчині знайдено (0,48±0,10)мкг/дм<sup>3</sup> ДДСН з відносною похибкою 20,83%. Затрати часу на аналіз складають 1 год.

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 100см<sup>3</sup> додають 93,5см<sup>3</sup> аналізуючої проби морської води і проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1.

В аналізованому розчині знайдено 34,12±1,07мкг/дм<sup>3</sup> АПАР, відносна похибка визначення становить 3,14%. Затрати часу на аналіз складають 1 год.

При визначенні АПАР за екстракційно-фотометричним способом [ГОСТ Р 51211-98] [2] знайдено 33,27±3,03мкг/дм<sup>3</sup> АПАР.

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

Таблиця 1

№	рН	Знайдено ДДСН, мкг/дм <sup>3</sup>	Відносна похибка, %
За винаходом			
1	3,9	0,48±0,10	20,83
2	4,0	0,54±0,12	22,22
3	4,1	0,56±0,14	25,00
Поза межеві значення			
4	3,5	не визначається	
5	4,5	не визначається	

$S_{\text{ДДСН}}=0,5\text{мкг/дм}^3$ ,  $\tau=1,0$  год

Встановлено, що заявляемий інтервал рН середовища, при збереженні всіх умов визначення, забезпечує нижню межу визначення ДДСН на рівні 0,5мкг/дм<sup>3</sup>, при тривалості визначення 1,0год (табл.1, приклад 1-3). Поза межне зменшення рН середовища, наприклад, до величини рН=3,5 (табл. 1, приклад 4), не забезпечує визначення 0,5мкг/дм ДДСН, внаслідок зменшення чутливості визначення за даних умов. Верхня межа кислотності обмежена тим, що при рН, наприклад, рН=4,5, не визначається 0,5мкг/дм ДДСН за рахунок збільшення забарвлення „холостого” досліді і, таким чином, зменшення різниці між „холостим” та аналізуючим досліді (табл. 1, приклад 5).

Запропонований спосіб дозволяє визначати ДДСН з високою точністю (відносна похибка 20,83% - 3,8%) в діапазоні концентрацій 0,5-288,0мкг/дм<sup>3</sup>, при тривалості аналізу 1год. Це підтверджується даними таблиці 2. При цьому, слід відзначити, що відповідно до [ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств] [7] допускається відносна похибка при визначенні деяких компонентів природної та питної води від 10мкг/дм<sup>3</sup> - до 100мкг/дм<sup>3</sup> - (50-100)%, а при визначенні від 100мкг/дм<sup>3</sup> до 1000мкг/дм<sup>3</sup> (25-50)%.

Таблиця 2

№, п/п	Введено ДДСН, мкг/дм <sup>3</sup>	Знайдено ДДСН, мкг/дм <sup>3</sup>	Відносна похибка, %
1	0,50	0,48	20,83
2	2,88	2,83	7,23
3	144,0	142,8	3,8
4	288,0	268,0	5,42

pH=3,9

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

- зниження межі визначення ДДСН до 0,5мкг/дм<sup>3</sup>, що в ~160 разів нижче межі визначення за способом [6] (80мкг/дм<sup>3</sup>) при практично однакових затратах труда та часу на аналіз.

Слід відмітити, що запропонований спосіб забезпечує достатньо високу точність визначення ДДСН у воді в широкому діапазоні концентрацій (0,5-288мкг/дм<sup>3</sup>). Відносна похибка при визначенні (3-288)мкг/дм<sup>3</sup> складає ~(3-7)%. Спосіб простий і може виконуватися лаборантами.