

Запропонований винахід відноситься до аналітичної хімії і стосується визначення додецилсульфату натрію (ДДС) при вміст його у розчині $0,03-0,28 \text{ мг/дм}^3$ (об'єм проби 50 см^3), що може бути використано для аналізу вод різних категорій: природної, питної та стічної.

Для визначення мікро кількостей ДДС у воді використовують екстракційно-фотометричні методи [1-9]. Вони ґрунтуються на екстракції органічними розчинниками іонних асоціатів ДДС з барвниками катіонного типу та вимірюванні світлопоглинання органічної фази. Межа визначення складає $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Основними недоліками цих методів є застосування токсичних органічних розчинників, тривалість та трудомісткість аналізу, що зумовлені багаторазовою екстракцією, а також недостатня вибірковість визначення ДДС.

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається, є екстракційно-фотометричний метод з використанням метиленового синього [10]. В основі методу лежить утворення іонного асоціату ДДС з метиленовим синім, що екстрагується хлороформом. Сам барвник хлороформом не екстрагується.

Визначенню ДДС заважають сульфіді, - сульфіти та інші виновники, що відновлюють метиленовий синій, а також великі кількості хлоридів, нітратів, тіоціанатів та білків.

Заважаючий вплив цих речовин усувають, проводячи екстракцію у лужному середовищі (рН-10), потім сполучені хлороформні екстракти промивають підкисленим розчином метиленового синього.

Для аналізу відбирають такий об'єм стічної води, який містить від 20 до 300 мкг ДДС. Якщо в 100 см^3 стічної води міститься менше 20 мкг ДДС, відбирають відповідно більший об'єм і випарюють до об'єму менше 100 см^3 . Це призводить до ускладнення аналізу.

Чутливість цього способу складає $0,05 \text{ мг/дм}^3$, що дозволяє надійно визначати ДДС, при вмісті їх в воді на рівні ГДК - $0,5 \text{ мг/дм}^3$ [11].

Недоліком вказаного методу є застосування токсичних органічних розчинників, тривалість та трудомісткість аналізу, що обумовлені необхідністю випарювання проби, флотації та багаторазовою екстракцією, а також недостатня вибірковість визначення ДДС.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості, вибірковості, експресності, зменшення трудомісткості та токсичності визначення ДДС.

Вирішення задачі досягається тим, що в способі визначення ДДС шляхом попереднього вилучення з водного розчину в іншу фазу органічним реагентом з наступним фотометруванням, для вилучення ДДС використовується модифікований сіллю дидециламіноетил- β -тридециламонію та метилового оранжевого силікагель, а метиловий оранжевий, що при цьому переходить у водний розчин, поглинають при рН 3-8 силікагелем, модифікованим йодидом дидециламіноетил- β -тридециламонію і вимірюють його концентрацію спектроскопією дифузного відбиття.

Використання способу визначення ДДС у воді, що заявляється, дає позитивний ефекту порівнянні з відомим способом, який полягає в підвищенні чутливості в 2 рази, експресності в 1,5 рази (70 хв замість 120 хв за прототипом), збільшенні вибірковості (не заважають сульфіді, сульфіти та інші відновники, 1000-кратний надлишок хлоридів, нітратів та тіоціанатів, білки, що заважають за прототипом), зменшенні токсичності (не застосовуються вогнебезпечні токсичні органічні розчинники - хлороформ, етилацетат, метанол) та трудомісткості (кількість операцій 10 - замість 36 за прототипом).

Оптимальні умови визначення ДДС: сорбент № 1 - силікагель "Chemapol" L 100/250 для хроматографії, модифікований йодидом дидециламіноетил- β -тридециламонію (ДДАТД). Ємність сорбенту за ДДАТД становить $0,24 \text{ ммоль/г}$; сорбент № 2 - силікагель "Chemapol" L 100/250 для хроматографії, модифікований сіллю ДДАТД та метилового оранжевого. Ємність силікагеля - $0,216 \text{ ммоль/г}$.

Оптимальне рН - 3-10.

Калібрувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій ДДС $0,03-0,28 \text{ мг/дм}^3$ при об'ємі проби 50 см^3 . Границя визначення складає $0,03 \text{ мг/дм}^3$.

Таким чином суттєвими ознаками способу, що пропонується, є те, що вилучення ДДС з водної фази здійснюється при рН 3-8 силікагелем, модифікованим сіллю дидециламінетил- β -тридециламонію та метилового оранжевого, а метиловий оранжевий, що при цьому переходить у водний розчин, поглинають силікагелем, модифікованим йодидом дидециламіноетил- β -тридециламонію, і вимірюють його концентрацію спектроскопією дифузного відбиття.

Застосування силікагелей, модифікованих йодидом дидециламіноетил- β -тридециламонію та сіллю дидециламіноетил- β -тридециламонію та метилового оранжевого, для визначення ДДС в літературі не знайдено, що дозволяє вважати запропонований спосіб, як такий, що відповідає ознакам "новизна" та "суттєві відмінності".

Приклади 1-3. В стакан ємністю 150 мл вміщували $0,02 \text{ г}$ сорбенту № 2 50 мл розчину ДДС з концентраціями $0,03-0,28 \text{ мг/дм}^3$ з рН 5,5. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. Потім розчин відфільтровували через фільтр "червона" стрічка в інший стакан ємністю 150 мл, куди вміщували $0,1 \text{ г}$ сорбенту № 1. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. Потім розчин відфільтровували через фільтр "червона" стрічка. Сорбент № 1 підсушували на повітрі, а потім в сушильній шафі при $t - 80^\circ\text{C}$ [12] і вимірювали інтенсивність забарвлення за допомогою спектрів дифузного відбиття проти сорбенту порівняння, який готували наступним чином. В стакан ємністю 150 мл вміщували $0,02 \text{ г}$ сорбенту № 2 і 50 мл дистильованої води з рН 5,5. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. Потім розчин відфільтровували через фільтр "червона" стрічка в стакан ємністю 150 мл, куди вміщували $0,1 \text{ г}$ сорбенту № 1. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. 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. Рівняння графіка - $y = 0,39 x (\text{мг/дм}^3) + 0,35$. Лінійність калібрувального графіка зберігається в інтервалі $0,03-0,28 \text{ мг/дм}^3$. Границя визначення складає - $0,03 \text{ мг/дм}^3$.

В табл. 1 наведена статистична обробка результатів визначення ДДС в стандартних розчинах.

Приклади 4-7. Обґрунтування часу сорбції ДДС на сорбент № 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували всі компоненти, як вказано в прикладі 4. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 20 хвилин. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення 92 %.

В стакан ємністю 150 мл вмішували всі компоненти, як вказано в прикладі. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 40 хвилин. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення 100 %.

Приклади 8-11. Обґрунтування часу сорбції метилового оранжевого на сорбент №2.

В стакан ємністю 150 мл вмішували всі компоненти, як вказано в прикладі 8. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин, потім відфільтровували через фільтр "червона" стрічка в стакан ємністю 150 мл, в який вмішували 0,1 г сорбента № 1. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 20 хвилин. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення -87%. В стакан ємністю 150 мл вмішували всі компоненти, як вказано в прикладі 8. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин, потім відфільтровували через фільтр "червона" стрічка в стакан ємністю 150 мл, в який вмішували 0,1 г сорбента № 1. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення -98%. В стакан ємністю 150 мл вмішували всі компоненти, як вказано в прикладі 8. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 30 хвилин, потім відфільтровували через фільтр "червона" стрічка в стакан ємністю 150 мл, в який вмішували 0,1 г сорбента № 1. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 40 хвилин. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення -100%.

Приклади 11-20. Обґрунтування оптимального інтервалу рН визначення ДДС.

В стакан ємністю 150-мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 50 мл 0,05 мг/дм³ розчину ДДС з рН 3. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення - 100%.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 50 мл 0,05 мг/дм³ розчину ДДС з рН 5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення - 100%.

В стакан ємністю 150 мл вмішували 0,02 г сорбента № 2 і 50 мл 0,05 мг/дм розчину ДДС з рН 7. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення - 100%.

В стакан ємністю 150 мл вмішували 0,02 г сорбента Н; 2 і 50 мл 0,05 мг/дм³ розчину ДДС з рН 9. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення - 100%.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 50 мл 0,05 мг/дм³ розчину ДДС з рН 11. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Правильність визначення - 150%.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 50 мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$

моль/л розчину NaNO_3 з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведені в табл. 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 21 50 мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину NaCl з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента №2 150мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Na_2SO_4 з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 50мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину Na_3PO_4 з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента №2 і 50 мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину NaHCO_3 з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 50 мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $1 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину неіоногенної ПАР (третон Х-305) з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 2.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 150 мл $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину ДДС та $(1-2) \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину катіонної ПАР (додецилпіридиній бромід) з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 2.

З даних табл. 2 видно, що визначенню ДДС не заважають 10-кратний надлишок катіонних ПАР, 200-кратний надлишок неіоногенних ПАР, 1000-кратні надлишки хлорид-, нітрат-, сульфат- та фосфат-іонів. 3000-кратний надлишок гідрокарбонатів.

Катіони металів не заважають визначенню ДДС.

Приклади 46, 47. Визначення ДДС в модельних розчинах.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбенту № 2 і 50 мл модельного розчину з рН 5,5 та вмістом ДДС $0,14 \text{ мг/дм}^3$. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі, 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1.

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбенту №2 і 50 мл модельного розчину з рН 5,5 та вмістом ДДС $0,28 \text{ мг/дм}^3$. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 3.

З даних табл. 3 видно, що значний надлишок Cl^- та NO_3^- - іонів не заважають визначенню ДДС.

Приклади 48-50. Визначення ДДС в стічній воді прального комбінату,

В стакан ємністю 150 мл вміщували 0,02 г сорбента № 2 і 1 мл стічної води та 9 мл дистильованої води з рН 5,5. Далі експеримент проводили так, як вказано в прикладі 1. Вміст ДДС знаходили так, як вказано в прикладі 1. Результати наведено в табл. 4.

Правильність одержаних результатів підтверджено методом внутрішнього стандарту ("введено-знайдено"), а також спектрофотометричним методом з метиленовим синім (Міжнародний стандарт 7875/1) [10].

Практичне застосування способу, що заявляється, дозволяє підвищити чутливість в 2 рази, спростити аналіз (зменшити кількість операцій в 3,5 рази), підвищити експресність в 1,5 рази, зменшити токсичність (не потребує застосування токсичних органічних розчинників).

Таблиця 1

Статистична обробка результатів визначення ДДС в стандартних розчинах (n – 5, P – 0,95)

Приклад №	ДДС, 10^{-2} мг/дм^3		Sr
	Введено	Знайдено, $X \pm \Delta X$	
1	3,0	$3,1 \pm 0,3$	0,08
2	14,0	$14,1 \pm 0,9$	0,07
3	28,0	$28 \pm 1,5$	0,06

Таблиця 2

Правильність визначення $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л ДДС в присутності сторонніх аніонів

Приклад №	Аніон	С аніона/С ДДС	Правильність визначення, %
21	NO ₃ ⁻	10	100
22		100	100
23		1000	100
24		2000	120
25	Cl ⁻	10	100
26		100	100
27		1000	100
28		2000	120
29	SO ₄ ²⁻	10	100
30		100	100
31		1000	100
32		2000	120
33	PO ₄ ³⁻	10	100
34		100	100
35		1000	100
36		2000	120
37	HCO ₃ ⁻	2000	100
38		3000	100
39		4000	115
40		10	100
41	НПАР	100	100
42		200	100
43		300	115
44		10	100
45	КПАР	20	115

Таблиця 3

Статистична обробка результатів визначення ДДС в модельних розчинах, що містили $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л хлорид- та нітрат-іонів (n – 5, P – 0,95)

Приклад №	ДДС, 10^{-2} мг/дм ³		Sr
	Введено	Знайдено, $X \pm \Delta X$	
46	0,14	$0,14 \pm 0,01$	0,07
47	0,28	$0,28 \pm 0,02$	0,06

Таблиця 4

Статистична обробка результатів визначення ДДС в стічній воді прального комбінату
($n = 5$, $P = 0,95$) при об'ємі проби 1 мл

Приклад №	ДДС, 10^{-2} мг/дм ³		Sr
	Введено	Знайдено, $X \pm \Delta X$	
48	0	$2,6 \pm 0,2$	0,08
49	3,7	$6,0 \pm 0,6$	0,09
50	11,2	$13,8 \pm 1,1$	0,08