



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 103430

(13) C2

(51) МПК

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

- (21) Номер заявки: **а 2012 11323**
(22) Дата подання заявки: **01.10.2012**
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.10.2013**
(41) Публікація відомостей про заяву: **11.02.2013, Бюл.№ 3**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.10.2013, Бюл.№ 19**

- (72) Винахідник(и):
Івкова Тетяна Іванівна (UA)
(73) Власник(и):
**ДЕРЖАВНА НАУКОВА УСТАНОВА
"НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОМПЛЕКС
"ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ"
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ,
пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001, Україна
(UA)**
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
UA 77895 A, 15.01.2007
UA 83673 A, 11.08.2008
Горенштейн Л. И., Тананайко М. М., Сухан В. В. Спектрофотометрическое определение поверхностно-активных веществ с бромфеноловым синим и бромпирогалловым красным // Укр. хим. ж. - 1995. - Т. 61. - № 7. - С. 31-34
Магльована Т.В. Спектрофотометричне визначення концентрації поверхнево-активних речовин // Пожежна безпека: теорія і практика. - 2009. - № 4. - С. 75-79
Пилипенко А.Т. Куличенко Н.Г. Селективное определение катионных ПАВ с помощью комплекса молибден (VI)-пирогалловый красный в водно-мицелярных растворах // Укр. хим. журнал. - 1991. - Т. 57. - № 3. - С. 236-241

(54) СПОСІБ ЕКСПРЕСНОГО ВИЯВЛЕННЯ ТА НАПІВКІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СУМАРНОГО ВМІСТУ КАТІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі аналітичної хімії, а саме стосується методів виявлення і напівкількісного визначення катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) у водах різного призначення. Спосіб полягає в утворенні забарвленого іонного асоціату КПАР з бінарною комплексною сполукою бромпірогаллового червоного з молібдатом натрію у кислому середовищі та сорбції асоціату на пінополіуретановому сорбенті з подальшим візуальним оцінюванням інтенсивності забарвлення іонного асоціату на таблетці пінополіуретану за кольоровою шкалою. Спосіб дозволяє підвищити чутливість та зручність методу. Інтервал концентрацій, що визначається за даним способом, становить від 0,10 до 2,0 мг/дм³ КПАР з об'єму проби води 10 см³.

UA 103430 C2

Винахід належить до галузі аналітичної хімії, а саме, до тест-методів виявлення і напівкількісного визначення синтетичних катіонних поверхнево-активних речовин (КПАР) у водах різного призначення.

КПАР широко використовуються в різних мийних, антистатичних, дезінфікуючих та інших засобах. Виробництво КПАР становить 4-5 % від загального виробництва ПАР у світі. Близько 90 % від загального виробництва КПАР припадає на четвертинні амонієві сполуки. Синтетичні і природні ПАР є обов'язковими компонентами більшості сучасних технологічних процесів і препаратів [Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. - Санкт-Петербург: Профессия.-2005. - С. 125]. Після застосування ПАРи зазвичай потрапляють у навколишнє середовище, де в даний час стають одними з основних забруднювачів гідросфери. Все це обумовлює гостру необхідність аналітичного контролю виробництва КПАР та утримання їх у різних об'єктах - природних і стічних водах, технологічних розчинах промислових підприємств, продуктах побутової хімії. Різноманітність об'єктів і цілей аналізу робить актуальним завдання розробки нових методик визначення КПАР, що різняться за своєю чутливістю, вибірковою, експресністю.

Більшість сучасних лабораторних методів аналізу КПАР ґрунтуються на застосуванні класичних хімічних методів гравіметричних, титриметричних, спектрофотометричних [Патент України № 52114А, G01N 21/78, 16.12.2002]. Ці методи відрізняються досить низькою чутливістю і селективністю і розраховані на проведення аналізів у лабораторних умовах.

Широке розповсюдження одержали різні методи хроматографії, які дозволяють проводити не тільки якісне визначення загального вмісту КПАР, але також визначати розподіл по довжинах алкільних радикалів. Однак, в більшості випадків найбільші труднощі цих методів пов'язані з проведенням стадії підготовки проби і використанням токсичних органічних розчинників.

В останні роки при роботі з рідкими зразками, що містять КПАР, класичні методи пробопідготовки часто замінюють значно більш зручними методами твердофазної екстракції (ТФЕ). Сутність ТФЕ полягає в добуванні аналітів з рідкого зразка шляхом їх концентрування на малій кількості (від десятків до сотень міліграмів) або об'ємі адсорбційного матеріалу, що дає можливість або відразу застосувати отриманий концентрат/сорбат для аналізу, або додатково сконцентрувати пробу [Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // Сорбционные и хроматографические процессы.-2004. - Т. 4, N 1. - С. 5-28]. Це дозволяє розробляти чутливі та екологічно безпечні твердофазно спектрофотометричні (ТФС) та візуальні методи аналітичного контролю. Як носії-сорбенти використовують різноманітні матеріали: целюлозний папір, синтетичні та натуральні волокна, силікагелі, мембранні фільтри, пінополіуретанові (ППУ) таблетки та інші матеріали. Особливо зручне застосування ТФС у тестових методах аналізу, що в останні роки знаходять все більше поширення у практиці хімічного аналізу [Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М. Едиториал УРСС. 2002. 304 с], [Чернова Р.К., Хохлова Л.В., Аграновская Л.А., Моисейкина Н.А., Козлова Л.М. Тест-методы химического анализа // РЖ Химия.-2002. - Т. 19. - С. 270].

Відомий спосіб виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту КПАР у водних розчинах [Патент України № 97593, G01N 33/00, 27.02.2012], який засновано на переведенні їх хромогенним реагентом (ХР) в забарвлений іонний асоціат (ІА) з одночасною сорбцією останнього на таблетці ППУ при струшуванні розчину і з подальшим візуальним напівкількісним визначенням вмісту КПАР у воді шляхом порівняння забарвлення сорбованого ІА із стандартною шкалою. Розчин ХР готують попередньо із суміші бромпірогалового червоного (БПЧ), молібдату натрію, маленової кислоти, глюкози та сульфату натрію при встановленому співвідношенні компонентів:

бромпірогаловий червоний	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
молібдат натрію	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
маленова кислота	$24,0 \pm 2,0$
глюкоза	$9,0 \pm 1,0$
натрію сульфат	$6,0 \pm 1,0$
вода решта	до 100,0.

Інтервал концентрацій, що визначається за даним способом, становить від 0,25 до 2,0 мг/дм³ КПАР з об'єму проби води 10 см³.

До недоліків даного способу треба віднести:

- недостатньо високу чутливість визначення - нижня межа визначення цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) - 0,25 мг/дм³,

- деякі незручності при проведенні тестування - це додання у розчин, що аналізується, досить великого точного об'єму ХР - 0,5 см³, для відмірювання якого потрібно використовувати точну скляну мірну піпетку, що незручно при експресному тестуванні, особливо у позалабораторних умовах;

5 - відносно висока вартість 1 тест-визначення.

Як прототип за кількістю загальних ознак з наведених аналогів вибрано останній.

В основу винаходу поставлена задача розробки способу експресного виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах, який дозволив би підвищити чутливість виявлення та визначення КПАР у водних розчинах, спростити процедуру способу та знизити вартість виконання тест-визначення.

Вирішення поставленої задачі забезпечується тим, що у способі експресного виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах, який включає переведення катіонних поверхнево-активних речовин в забарвлений іонний асоціат розчином хромогенного реагенту, що готують заздалегідь із суміші компонентів: бромпірогалового червоного, молібдату натрію, малонової кислоти, глюкози та сульфату натрію, сорбцію забарвленого іонного асоціату на таблетці пінополіуретану при струшуванні розчину з подальшим візуальним оцінюванням інтенсивності забарвлення іонного асоціату на таблетці пінополіуретану за кольоровою шкалою, яка заздалегідь побудована на стандартних розчинах катіонних поверхнево-активних речовин з розчином хромогенного реагенту, який відрізняється тим, що компоненти для приготування хромогенного реагенту беруть у наступному співвідношенні, % мас.:

бромпірогаловий червоний	$(0,9-1,1) \times 10^{-2}$
молібдат натрію	$(2,8-3,2) \times 10^{-3}$
малонова кислота	9,0-11,0
глюкоза	1,5-2,5
натрію сульфат	7,0-9,0
вода решта	до 100,0.

В основу способу покладено утворення ІА з КПАР з бінарною комплексною сполукою БПЧ з молібдатовим натрієм у кислому середовищі та сорбцію асоціату на ППУ-сорбенті при струшенні розчину. У присутності КПАР максимум поглинання ІА батохромно зсувається у довгохвильову область спектра у порівнянні з чистою бінарною комплексною сполукою. Візуально це супроводжується посиленням світлопоглинання і зміною забарвлення розчину з бузково-рожевого до блакитного кольору протягом 1-2 хвилин. У присутності 3-5 крапель розчину ХР спосіб, що заявляється, дозволяє визначати 0,10-2,0 мг/дм³ КПАР з об'єму проби води 10 см³.

У ході досліджень було встановлено оптимальний вміст компонентів у складі розчину ХР (мас. %) для максимального повного визначення КПАР у водних розчинах.

Ефективність сорбції оцінювали ступенем вилучення ($K_{\text{вилуч}}$, %) за формулою: $K_{\text{вилуч}} \% = [C/C_0] \times 100$, де: C_0 - концентрація КПАР у розчині (уведена) до сорбції, C - концентрація КПАР на сорбенті після сорбції (знайдена), мг/дм³.

Згідно зі способом, що заявляється, для сумарного визначення КПАР в інтервалі 0,10-2,0 мг/дм³ оптимальною у складі розчину ХР є концентрація $(0,9-1,1) \times 10^{-2}$ мас. % БПЧ. Зменшення концентрації БПЧ у складі розчину ХР менш ніж $0,9 \times 10^{-2}$ мас. %, може призводити при аналізі об'єктів з високим вмістом КПАР до невірних результатів визначення внаслідок нестачі реагенту, а збільшення його вмісту в суміші більше за $1,1 \times 10^{-2}$ мас. % - ускладнює візуалізацію для низького вмісту КПАР у розчині, при порівнянні різниці забарвлень сорбатів на ППУ по відношенню до сорбату контрольної проби і призводить до зниження чутливості визначення (див. табл. 1).

Було знайдено, що оптимальна концентрація молібдату натрію у складі розчину ХР дорівнює $(2,8-3,2) \times 10^{-3}$ мас. %. Зменшення концентрації молібдату натрію менш ніж $2,8 \times 10^{-3}$ мас. %, також як і збільшення його концентрації в розчині більше за $3,2 \times 10^{-3}$ мас. % - може призводити до порушення співвідношення реагентів у бінарному комплексі БПЧ:Мо(VI), що утворюється, і, як наслідок, до зниження чутливості визначення КПАР.

Для створення необхідного рН в пробі води, що аналізується, до складу розчину ХР вводять малонову кислоту у концентрації 9,0-11,0 мас. %, що є необхідною і оптимальною умовою для утворення у кислому середовищі ІА КПАР із ХР при вмісті компонентів, що заявляється. При інших вмістах малонової кислоти у складі ХР, зокрема, як при зменшенні нижче ніж 9,0 мас. %,

так і при збільшенні концентрації вище ніж 11,0 мас. % - має вихід за межі оптимального інтервалу рН у реакційному розчині, внаслідок чого утворення ІА знижується, і чутливість визначення КПАР падає.

Глюкозу уведено до складу розчину ХР для підвищення контрастності забарвлення сорбатів ІА КПАР на ППУ. Було знайдено, що оптимальна концентрація глюкози при встановленому співвідношенні реагентів у складі розчину ХР дорівнює 1,5-2,5 мас. %. Зниження концентрації глюкози менш ніж 1,5 мас. %, не дає бажаного ефекту підвищення контрастності, а підвищення її концентрації більш ніж 2,5 мас. % недоцільно через зниження розчинності інших компонентів при збереженні розчину ХР.

Сульфат натрію уведено до складу розчину ХР для підвищення ефективності сорбції ІА КПАР на ППУ як висолювальний компонент. Було знайдено, що введення цієї солі, значно підвищує чутливість визначення. Експериментальним шляхом встановлено, що для визначення у діапазоні 0,10-2,0 мг/дм³ ЦТАБ оптимальною є концентрація 7,0-9,0 мас. % сульфату натрію у складі розчину ХР. Зменшення концентрації менш ніж 7,0 мас. % сульфату натрію призводить до зниження $K_{\text{ввлуч}}$ для високих концентрацій ЦТАБ, а підвищення його концентрації більш ніж 9,0 мас. % призводить до зниження чутливості визначення через зростання інтенсивності синього забарвлення сорбатів не тільки у розчині, що аналізується, але і в контрольній пробі (див. табл. 1).

За рахунок зміни концентрації реагентів (порівняно із прототипом) стало можливим відмірювання розчину ХР не мірною склянкою піпеткою 0,5 мл, а 3-5 краплями з крапельниці.

Таким чином за рахунок зміни концентрації компонентів у ХР вдалось знизити нижню межу визначення КПАР з 0,25 до 0,10 мг/дм³ та спростити процедуру тестування за рахунок використання звичайної медичинської піпетки або крапельниці (з об'ємом 1 краплі близько 0,03...0,04 см³) для додання 3-5 крапель ХР до розчину, що аналізується. Окрім того, зміна співвідношення компонентів у суміші, з якої готують ХР призводить до зниження собівартості тестування у 1,5 рази (див. табл. 2).

У таблиці 1 наведено вплив вмісту деяких компонентів розчину ХР (БПЧ, молібдату натрію, малонової кислоти глюкози, та сульфату натрію) на забарвлення сорбатів та повноту сорбції ІА на прикладі дослідження 10 см³ водного розчину з вмістом ЦТАБ 0,50 мг/дм³ в присутності 3 крапель (≈0,10-0,12 см³) розчину ХР, при часі струшування розчинів 1 хвилина.

У таблиці 2 наведено порівняльні характеристики прототипу і способу, що заявляється.

Спосіб візуального виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту КПАР у водних розчинах полягає у наступному.

Приготування розчину хромогенного реагенту.

Готують розчин ХР з наважок перелічених вище компонентів розчиненням у дистильованій воді. Зберігають розчин ХР щільно закритим, у склянці з темного скла при температурі не вище ≤5 °С. Строк зберігання індикаторного розчину - 2 місяці.

Підготовка сорбенту.

Використовують пінополіуретанові таблетки на основі простих ефірів товщиною 5 мм. Перед застосуванням їх очищують, віджимаючи декілька разів у розчині НСІ з концентрацією 1 моль/дм³, після чого їх відмивають дистильованою водою до рН ~6-7, віджимають воду і обробляють ацетоном. Сушать ППУ в сушильній шафі при температурі (40...60)°С до повного усунення вологості і ацетону. Зберігають таблетки в щільно закритому посуді з темного скла.

Побудова стандартної кольорової шкали.

Для побудови стандартної кольорової шкали у циліндрі або пробірці місткістю 50 см³ уводять 10 см³ водних розчинів з концентрацією 0, 0,10, 0,25, 0,50, 1,0, мг/дм³ КПАР, додають однакову кількість крапель (від 3 до 5) розчину ХР, розміщують у розчині ППУ-таблетки, закривають і струшують розчини протягом 1 хвилини, після чого виймають ППУ-таблетки, віджимають їх між двома часовими скельцями. Контрольною пробою служить таблетка ППУ, яку струшують протягом того ж часу з 10 см³ води, що не містить КПАР, і з тією ж кількістю крапель ХР, що у розчині, що аналізується. На основі серії забарвлених таблеток ППУ отримують кольорову шкалу, що відбиває концентрацію КПАР мг/дм³ у воді або у розчині.

Шкала може бути відтворена комп'ютерним моделюванням або поліграфічним друком.

Проведення тестування.

Приклад. У пробірку місткістю 50 см³ уводять 10 см³ проби води, таблетку ППУ і 3 крапель розчину ХР, закривають і струшують розчин протягом 1 хвилини, після чого виймають ППУ-таблетку. Контрольною пробою служить 10 см³ дистильованої води і з тією ж кількістю крапель ХР, що у воді, що аналізується. Таблетку ППУ струшують протягом того ж часу, як і розчин, що досліджується. Після вичавлювання води з таблеток ППУ із сорбованим ІА проводять

визначення вмісту КПАР шляхом візуального порівняння їх із стандартною шкалою. Встановлене забарвлення ППУ-таблетки на шкалі відповідає концентрації КПАР у воді в мг/дм³.

Таблиця 1

№	БПЧ, С, 10 ⁻² % мас.	Молибдат натрію, С, 10 ⁻³ % мас.	Малонова кислота, % мас.	Глюкоза, % мас.	Натрію сульфат, % мас.	Забарвлення сорбатів		Чутливість виявлення ЦТАБ, мг/дм ³
						Контроль	КПАР	
1	0,8	3,0	10,0	2,0	8,0	Блідо-рожеве	Блідо-бузкове	0,25
	0,9	—«—	—«—	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	1,0	—«—	—«—	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	1,1	—«—	—«—	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	1,2	—«—	—«—	—«—	—«—	Яскраво-бузкове	Бузково-блакитне	0,50
2	1,0	2,6	—«—	—«—	—«—	Блідо-рожеве	Блідо-бузкове	0,50
	—«—	2,8	—«—	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	3,0	—«—	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	3,2	—«—	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	3,4	—«—	—«—	—«—	Сірувато-рожеве	Сірувато-бузкове	0,25
3	—«—	3,0	8,0	—«—	—«—	Рожеве	Блідо-бузкове	0,50
	—«—	—«—	9,0	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	10,0	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	11	—«—	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	12	—«—	—«—	Блідо-рожеве	Блідо-бузкове	0,50
4	—«—	—«—	10	1,0	—«—	Блідо-рожеве	Блідо-бузкове	0,50
	—«—	—«—	—«—	1,5	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	—«—	2,0	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	—«—	2,5	—«—	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	—«—	3,0	—«—	Блідо-рожеве	Блакитне	0,25
5	—«—	—«—	—«—	2,0	6,0	Блідо-рожеве	Бузкове	0,50
	—«—	—«—	—«—	—«—	7,0	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	—«—	—«—	8,0	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	—«—	—«—	9,0	Рожеве	Блакитне	0,10
	—«—	—«—	—«—	—«—	10,0	Блакитне	Синє	0,50

Таблиця 2

Показники для порівняння	Прототип	Спосіб, що заявляється
Діапазон концентрацій, що визначається ЦТАБ, мг/дм ³	0,25-2,0	0,10-2,0
Об'єм хромогенного реагенту	0,5 см ³	0,1...0,2 см ³ (3...5 крапель)
Об'єм проби води для аналізу, см ³	10	10
Час струшування розчинів при сорбції, хв.	1,0	1,0
Собівартість 1000 тест-визначень (вартість реагентів без ПДВ, 2012 р.), грн.	28,9	20,4

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Спосіб експресного виявлення та напівкількісного визначення сумарного вмісту катіонних поверхнево-активних речовин у водних розчинах, який включає переведення катіонних поверхнево-активних речовин в забарвлений іонний асоціат розчином хромогенного реагенту, що готують заздалегідь із суміші компонентів: бромпірогалового червоного, молібдату натрію, малонової кислоти, глюкози та сульфату натрію, сорбцію забарвленого іонного асоціату на таблетці пінополіуретану при струшуванні розчину з подальшим візуальним оцінюванням
- 10 інтенсивності забарвлення іонного асоціату на таблетці пінополіуретану за кольоровою шкалою, яка заздалегідь побудована на стандартних розчинах катіонних поверхнево-активних речовин з розчином хромогенного реагенту, який **відрізняється** тим, що компоненти для приготування хромогенного реагенту беруть у наступному співвідношенні, % мас.:

бромпірогаловий червоний	$(0,9-1,1) \times 10^{-2}$
молібдат натрію	$(2,8-3,2) \times 10^{-3}$
малонова кислота	9,0-11,0
глюкоза	1,5-2,5
натрію сульфат	7,0-9,0
вода	до 100,0.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601