

УДК 543.38:543.395

С.А. Доленко

**СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С МЕТИЛЕНОВЫМ
СИНИМ В ПРИСУТСТВИИ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследован методом спектрофотометрии диффузного отражения извлечение пенополиуретаном додецилсульфата натрия с метиленовым синим при наличии и отсутствии добавок неанионных ПАВ. Разработана сорбционно-фотометрическая методика определения додецилсульфата натрия в различных водах. Линейность градуировочного графика при объеме пробы 25 см³ сохранялась в интервале (0,04 – 6,0) мг/дм³.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, метиленовый синий, неионогенные и анионные ПАВ, пенополиуретан, сорбционно-фотометрическое определение.

Введение. Широкое применение анионных ПАВ (АПАВ) в промышленности и, особенно, в быту в составе моющих средств способствует их присутствию во многих водоемах, в том числе в источниках хозяйственно-питьевого водоснабжения. АПАВ в водоемах оказывают значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства. При этом они сохраняются там долгое время, так как разлагаются очень медленно. Кроме того, образуемая ими пена является серьезной экологической проблемой, так как в ней концентрируются органические загрязняющие вещества и патогенные микроорганизмы, составляющие эпидемиологическую угрозу окружающей среде. В этой связи проведение постоянного контроля содержания АПАВ в водах является актуальной задачей.

Следует отметить, что количество применяемых методов определения АПАВ ограничено, хотя вариантов их технической реализации

© С.А. Доленко, 2013

(в виде приборов и других средств) довольно много. Наиболее широкое применение нашел лишь экстракционно-фотометрический метод с использованием метиленового синего (МС), который и лежит в основе стандартных методик определения АПАВ во многих странах [1 – 2]. При этом трудоемкость проведения анализа данным методом, обусловленная необходимостью применения многократной экстракции, а также использование токсических органических растворителей создают некоторые сложности при массовых определениях.

Цель данной работы – разработка альтернативного твердофазно-фотометрического метода определения АПАВ на пенополиуретане (ППУ) в виде их ионных ассоциатов (ИА) с метиленовым синим в присутствии добавок неионогенного ПАВ (НПАВ), который отличался бы более низким пределом обнаружения и более широким интервалом изучаемых концентраций.

Как известно, действие НПАВ имеет разноплановый характер и обуславливается их способностью образовывать ИА с другими соединениями, а также явлением, характерным для мицеллярных сред ПАВ – солюбилизацией [4 – 6]. То есть на спектральные свойства ионных ассоциатов НПАВ могут влиять при концентрациях как выше, так и ниже их критических концентраций мицеллообразования (ККМ). При прямых фотометрических определениях в большинстве случаев используют мицеллярные добавки НПАВ [5]. При концентрациях ПАВ, близких к ККМ, солюбилизированные ИА не извлекаются твердыми поверхностями [7]. Поэтому было исследовано влияние домицеллярных концентраций НПАВ на спектральные свойства ионных ассоциатов МС с АПАВ, выделенных на ППУ.

Методика эксперимента. Для опытов использовали основной краситель метиленовый синий квалификации "ч.д.а.", содержащий 98% основного вещества, ППУ на основе простых эфиров М-140 (Обуховский поролоновый завод, Украина). Таблетки ППУ диаметром 13 мм выбивали металлическим пробойником из листового полимера толщиной 5 мм и очищали, как указано в [7]. В качестве НПАВ использовали препарат ОП-10 на основе моноалкилфениловых эфиров полиэтиленгликоля: $C_m H_{2m+1} - C_6 H_4 - O - (C_2 H_4 O)_k - H$, где $m = 8 - 10$, $k = 10 - 12$ (препарат ОП-10), в качестве АПАВ – додецилсульфат натрия (ДДСН) фирмы "Serva", содержащий 99% основного вещества.

Необходимые значения рН создавали введением растворов H_2SO_4 , NaOH, а также фосфатных буферных растворов и измеряли с помощью

pH-метра pH-262. Для создания постоянной ионной силы в качестве фонового электролита использовали раствор 0,1М KCl. Диффузное отражение измеряли на колориметре Spekol-11 с соответствующей приставкой.

Результаты и их обсуждение. Данные, полученные в работе [3], показали, что сорбция МС на таблетках ППУ зависит от концентрации красителя и pH раствора. До pH 4 МС в широком концентрационном интервале практически не сорбируется ППУ (до ~ 200 мкМ). При увеличении pH наблюдается количественное извлечение красителя таблетками ППУ уже при его невысоких концентрациях (~ 20 – 40 мкМ). Введение АПАВ повышает эффективность сорбции МС, что и обуславливает возможность количественного определения этих веществ при использовании данной системы. Однако при низких значениях pH и в присутствии АПАВ этот краситель плохо извлекается ППУ, что, в свою очередь, затрудняет его определение. Поэтому все последующие эксперименты проводили при pH ~ 4 и концентрации МС, составляющей 150 – 200 мкМ.

С целью оптимизации продолжительности контакта фаз была исследована зависимость окраски таблеток ППУ метиленовым синим от продолжительности контакта как в отсутствие (рис. 1, кривая 1), так и в присутствии ДДСН (кривые 2, 3).

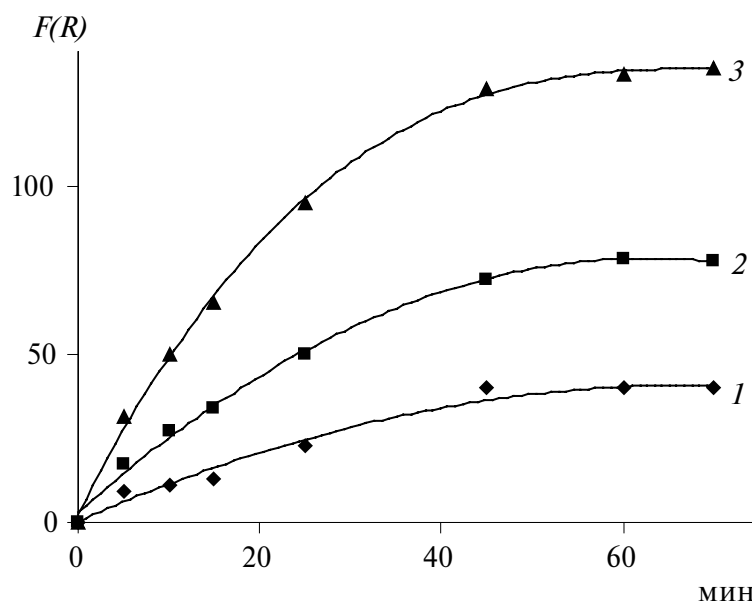


Рис. 1. Зависимость величины диффузного отражения таблеток ППУ, обработанных раствором метиленового синего, от продолжительности контакта в отсутствие (1) и в присутствии ДДСН (2,3). pH 4,5.

Ход кривых на этом рисунке указывает, что для установления равновесия в данной системе достаточно 45 мин. Все дальнейшие исследования проводили при указанном времени контакта фаз.

Для подтверждения механизма сорбции красителя в присутствии АПАВ и выявления возможных путей ее улучшения изучено влияние ДДСН на спектры диффузного отражения МС (рис. 2). Данные спектры в отсутствие ДДСН, построенные в координатах функции Кубелки – Мунка ($F(R)$) в зависимости от длины волны, подобны спектрам поглощения его водных растворов [1]. А именно: имеют два отчетливо выраженных максимума при ~ 610 и 660 нм, отвечающих, соответственно, за димерную и моноформы красителя (см. рис. 2, кривая 1). Введение небольших добавок ДДСН ($\sim 0,2$ мкМ) приводит к батохромному сдвигу димерного плеча красителя (на ~ 20 нм) и положения максимума моноформы красителя (на ~ 5 нм) (кривая 2). При дальнейшем повышении концентрации ДДСН наблюдается сглаживание коротковолнового плеча красителя, сопровождающееся батохромным сдвигом всего спектра диффузного отражения (в исследованном концентрационном интервале АПАВ до ~ 20 нм) (кривые 2 – 5).

Анализ спектров диффузного отражения позволил предположить, что МС в присутствии ДДСН сорбируется в виде межмолекулярных агрегатов краситель – АПАВ переменного состава. К тому же при большом избытке количества МС (см. рис. 2, кривая 2) сорбируются агрегаты с доминированием красителя, при этом он находится предпочтительнее в димерной форме.

При повышении концентрации ДДСН, т.е. при уменьшении избытка красителя в водном растворе, наблюдается сорбция межмолекулярных агрегатов с меньшим количеством катионов красителя и большим количеством анионов ПАВ (см. рис. 2, кривые 3 – 5). Увеличение количества последних в межмолекулярном агрегате красителя приводит к локализации углеводородных радикалов ПАВ вблизи молекулы красителя, которые способствуют уплотнению сольватной оболочки ионных пар (краситель – АПАВ), что, в свою очередь, приводит к поглощению света при больших длинах волн [8].

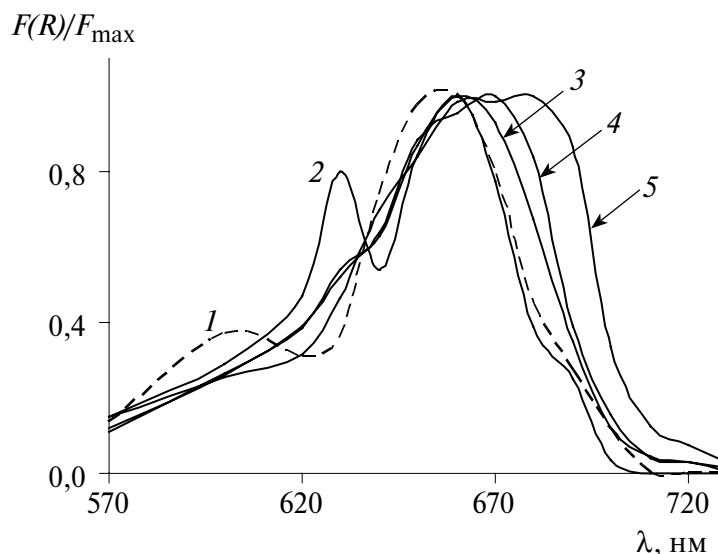


Рис. 2. Нормированные спектры диффузного отражения метиленового синего (1) с ДДСН (2–5), выделенного на таблетках из ППУ. $C_{MC} - 200 \mu\text{M}$; $C_{\text{ДДСН}}$ μM : 0 (1); 0,2 (2); 2 (3); 4 (4); 20 (5). pH 4,5.

Ступенчатый характер агрегирования, определяющий неоднородность спектральных свойств, не позволяет выбрать оптимальную длину волны, при которой кривая насыщения характеризовалась бы длинным прямолинейным участком (рис. 3, кривая 1). Для устранения отмеченного недостатка был использован известный в фотометрических методах анализа прием модификации ИА окрашенных аналитических реагентов с органическими противоионами добавками НПАВ [2 – 4].

Введение НПАВ при домицеллярных концентрациях в водные растворы МС с ДДСН приводит к изменению характера спектров его диффузного отражения, наблюдаемых в отсутствие НПАВ (рис. 2, 4). А именно: в присутствии 1,4 мкМ НПАВ характер спектров МС при наличии ДДСН с концентрацией до 10 мкМ не изменяется (см. рис. 4, кривые 1 – 4). Происходит лишь пропорциональный рост интенсивности окраски при 660 нм. Это может быть обусловлено, согласно [6], взаимодействием НПАВ с компонентами системы при образовании в том числе достаточно устойчивых тройных ассоциатов МС – АПАВ – НПАВ.

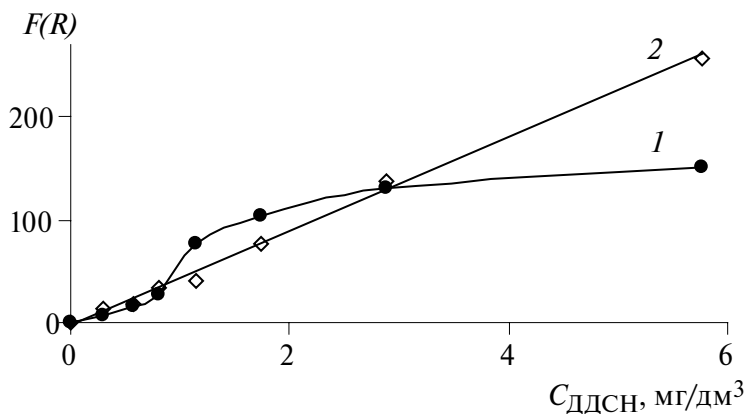


Рис. 3. Зависимость величины диффузного отражения метиленового синего с ДДСН, выделенного на таблетках из ППУ, от концентрации АПАВ в отсутствие (1) и в присутствии 1,4 мкМ НПАВ (2). рН 4,5.

За счет водородных связей с молекулами воды полиоксиэтиленовые цепочки НПАВ обеспечивают необходимую гидрофильность тройных ассоциатов, что мешает их коллоидной агрегации в растворе. При большом избытке АПАВ по отношению к НПАВ гидрофильность ассоциатов является недостаточной, чтобы препятствовать коллоидной агрегации. Поэтому происходит батохромный сдвиг спектра диффузного отражения (см. рис. 4, кривая 5), который характерен для двойных систем МС – АПАВ.

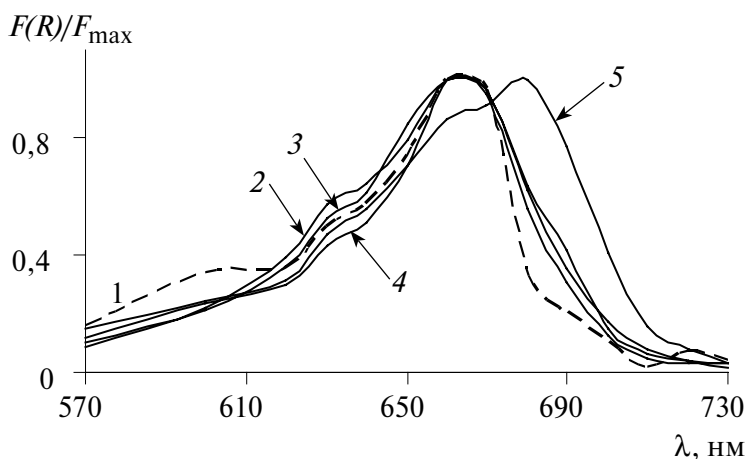


Рис. 4. Нормированные спектры диффузного отражения метиленового синего (1) с ДДСН (2–5), выделенного на таблетках из ППУ, в присутствии 1,4 мкМ НПАВ. $C_{МС} = 200$ мкМ; $C_{ДДСН}$, мкМ: 0 (1); 0,4 (2); 4 (3); 10 (4); 20 (5). рН 4,5.

На примере двух добавок ДДСН (1 и 4 мкМ) исследована зависимость интенсивности окраски МС, выделенного на таблетках ППУ, от концентрации НПАВ в растворе (рис. 5). Данная зависимость носит экстремальный характер. При этом более высокие концентрации АПАВ требуют больших добавок НПАВ. В результате был выбран оптимальный интервал концентраций НПАВ – 1,4 – 2,8 мкМ.

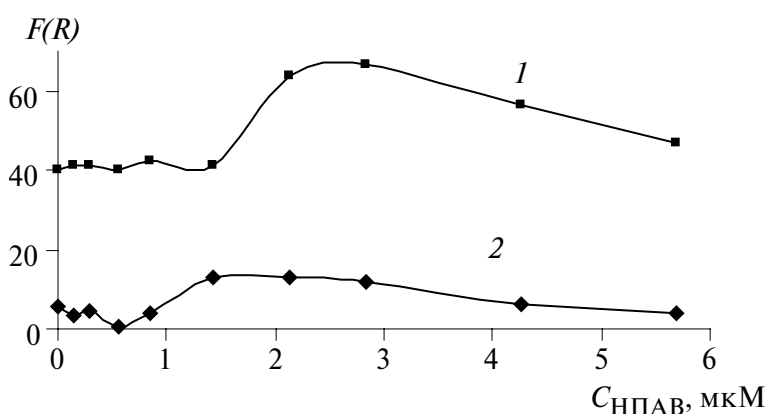


Рис. 5. Зависимость величины диффузного отражения метиленового синего ДДСН, выделенного на таблетках из ППУ, от концентрации НПАВ в растворе. $C_{\text{ДДСН}}, \text{ мкМ}$: 1 (1); 4 (2). pH 4,5.

На основе экспериментальных данных разработана методика сорбционно-фотометрического определения ДДСН с МС в присутствии добавок НПАВ после их выделения в виде ИА на таблетках из ППУ.

В мерные колбы вместимостью 25 см³ вводили 5 см³ анализируемой пробы, которая содержала (1,5 – 150) мкг АПАВ, (3,0 см³ 1·10⁻³М) МС, (0,5 см³ 7,1·10⁻⁵М) НПАВ, ($n \cdot \text{см}^3$ 0,36 М) Н₂SO₄, до pH 4,5, и доводили до метки дистиллированной водой. Содержимое мерных колб переносили в конические колбы на 100 см³, в каждую из них помещали подготовленную соответствующим образом таблетку ППУ, придавливая ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха. Колбу встряхивали на механическом вибраторе до достижения сорбционного равновесия. Таблетку вынимали и отжимали между листами фильтровальной бумаги. После высушивания на воздухе в течение трех – четырех минут измеряли ее диффузное отражение при 650 нм. Концентрацию АПАВ определяли по градуировочному графику, для построения которого использовали стандартные растворы ДДСН.

График строили в координатах $F - C$, где C – концентрация ДДСН, F – функция Кубелки – Гуревича – Мунка, $F = (1 - R)^2 / 2R \sim \varepsilon C$ (см. рис. 3, кривая 2). Данная методика позволяла проводить определение $0,06 \text{ мг/дм}^3$ ДДСН в объеме пробы 25 см^3 . Линейность градуировочного графика сохранялась в интервале $(0,04 - 6,0) \text{ мг/дм}^3$. Правильность и воспроизводимость результатов подтверждены методом "введено – найдено" на примере ДДСН при анализе водопроводной воды.

Следует отметить, что эта методика характеризуется удовлетворительной воспроизводимостью, отсутствием систематической погрешности и может быть использована для определения АПАВ в водах различных категорий.

Результаты определения ДДСН в природных и питьевых водах ($P=0,95; n=3$)

Вода	Минерализация, мг/дм ³	ДДСН, мг/дм ³		S_r
		Введено	Найдено	
Фасованная питьевая вода "Райське джерело"	250	0,115	$0,112 \pm 0,009$	0,06
		0,576	$0,564 \pm 0,012$	0,05
Водопроводная вода (г. Киев)	300	0,288	$0,295 \pm 0,028$	0,08
		1,151	$1,136 \pm 0,016$	0,05
Днепровская вода	330	0,115	$0,108 \pm 0,008$	0,06
		0,576	$0,556 \pm 0,024$	0,06

Выводы. Введение НПАВ в водные растворы ионного ассоциата метиленового синего с ДДСН препятствует его агрегации, что, в свою очередь, наряду с повышением чувствительности обуславливает расширение интервала определяемых концентраций. Так, интервал линейности градуировочного графика при определении ДДСН в присутствии $1,4 \text{ мкМ}$ ОП-10 составляет $0,04 - 6,0$, в то время как в отсутствие НПАВ – $0,24 - 1,15 \text{ мг/дм}^3$.

Резюме. Досліджено методом спектрофотометрії дифузного відбиття вилучення пінополіуретаном додецилсульфата натрію з метиленовим синім за умов відсутності та присутності добавок неіонних ПАВ. Розроблена сорбційно-фотометрична методика визначення додецилсульфата натрію в різних водах. Лінійність градуювального графіка зберігається в інтервалі $(0,04 - 6,0) \text{ мг/дм}^3$.

S.A. Dolenko

**SORPTION-PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION
OF SODIUM DODECYL SULFATE WITH METHYLENE BLUE
AT PRESENCE OF ADDITIONS OF NON-IONIC SURFACTANT
IN WATER SOLUTION**

Summary

Extraction of sodium dodecyl sulfate with methylene blue at presence and absence of additions of non-ionic surfactant on polyurethane foam is investigated by the method of spectrophotometry of diffuse reflection. The sorption-photometric method for determination sodium dodecyl sulfate in different types of water is developed. The linearity of calibration curve at the volume of the test of 25 cm³ is saved in the interval 0,04 – 6,0 mg/dm³.

Список использованной литературы

- [1] *Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод.* – [3-е изд.]. – М.: СЭВ, 1977. – Ч.1. – 831 с.
- [2] *Standard method for the examination of water and waste water.* American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. – Washington, 1989. – P. 5 – 59.
- [3] *Dolenko S.A., Popova V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – **34**, N1. – P. 46 – 54.
- [4] *Сухан В.В., Куличенко С.А., Доленко С.А., Городыская Л.И.* // Укр. хим. журн. – 1993. – **59**, № 6. – С. 609 – 613.
- [5] *Kulichenko S.A., Dolenko S.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 1994. – **16**, N 5. – P. 526 – 533.
- [6] *Куличенко С.А.* // Вісн. Київ. ун-ту, Хімія. – 1995. – **33**. – С.82 – 104.
- [7] *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Бахаева Л.П. и др.* // Журн. аналит. химии. – 1996. – **51**, № 5. – С. 493 – 494.
- [8] *Kubicek V., Nemcova K.* // Dyes and Pigments. – 2006. – **68**, N 2. – P. 183 – 189.

Поступила в редакцию 10.10.2011 г.