

УДК 543.422.3:63

Лавра В.М., к.х.н.; викл.; Панкулич В.В., студ.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛБЕНЗОСУЛЬФОНАТУ НАТРІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ АСТРАФЛОКСИНУ FF

Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46, e-mail: vasilinalavra@mail.ru

Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) – група хімічних речовин із великою молекулярною масою, що здатні змінювати поверхневий натяг при розчиненні їх у воді [1]. Молекула поверхнево-активної речовини характеризується специфічною структурою і складається з гідрофільної (утворена сульфон- чи сульфонат- групою, або накопичених гідроксильних або ефірних груп) і гідрофобної (являє собою аліфатичний або ароматичний вуглеводень, їх розгалуження чи різноманітне заміщення) частин. Даний клас речовин володіє комплексом особливих властивостей, що забезпечує широкий спектр їх використання.

СПАР використовують у виробництві фармацевтичних препаратів та різних дезінфікуючих засобів; вони є основними компонентами миючих, косметичних та дезінфікуючих засобів, служать емульгаторами і стабілізаторами у виробництві полімерних матеріалів та пластичних мас. Відомо, що більш ніж 5% світової хімічної промисловості займає виробництво поверхнево-активних речовин аніонної природи (АПАР). Широке використання представників даного класу приводить до низки екологічних проблем, в першу чергу забруднення ними водного середовища. ГДК АПАР у водних зразках складає 0.1 мг/дм³ [2], тому методики для їх визначення повинні характеризуватися високою селективністю та чутливістю, що забезпечить надійний контроль їх вмісту у різноманітних зразках. Так як АПАР не є індивідуальними речовинами, то це викликає труднощі при їх визначенні.

Для визначення аніонних поверхнево-активних речовин відома велика кількість сучасних методів аналізу, але найбільш

ефективними залишаються хроматографічні, потенціометричні та спектрофотометричні [3]. Серед найбільш вживаних методик по визначенню АПАР є екстракційно-спектрофотометрична із використанням метиленового синього. Вона передбачає проведення потрійної екстракції, що є головним її недоліком, адже в такому випадку використовується велика кількість органічного розчинника [4, 5].

Альтернативним є спосіб, який включає в себе утворення іонного асоціату АПАР з астрафлосином FF та екстракцію його сумішшю тетрачлорметану з дихлоретаном у співвідношенні (4:1). Він не потребує використання токсичних екстрагентів та багаторазової екстракції; забезпечує високу чутливість аналізу, дає можливість проводити визначення у присутності сторонніх йонів [6].

Як показали попередні дослідження, поєднання спектрофотометричної методики визначення АПАР з мікроекстракційними техніками проведення визначення не лише покращує метрологічні характеристики (чутливість, селективність, експресність, тощо), але й відповідає основним принципам «зеленої хімії», є ефективною для визначення АПАР у стічних водах [7].

Метою даної роботи є пошук оптимальних умов утворення та екстракції іонного асоціату (ІА) додецилбензосульфону натрію (ДДСо) із основним барвником астрафлосином FF (АФ), що володіє високою інтенсивністю забарвлення у широких межах кислотності середовища. На основі отриманих результатів розробити нову чутливу та надійну спектрофотометричну методику для визначення додецилбензосульфону натрію.

Експериментальна частина

Вихідні розчини. Вихідний розчин із концентрацією 1×10^{-2} моль/л додецилбензолсульфонату натрію готували із точної наважки комерційного препарату ($q = 0.34848$ г). Приготування робочих розчинів із концентраціями 1×10^{-3} - 1×10^{-5} моль/л готувались подальшим розведенням вихідного розчину дистильованою водою в день проведення експерименту.

Робочий розчин основного барвника - 1,3,3-триметил-2-[(E)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1H-2-індолініліден)-1-пропеніл]-3H-індолю хлорид (астрафлоксину FF) із концентрацією 1×10^{-3} моль/л готували розчиненням точної наважки комерційного препарату в дистильованій воді з попереднім додаванням 0.5 мл етилового спирту. Графічна формула барвника приведена на рис. 1.

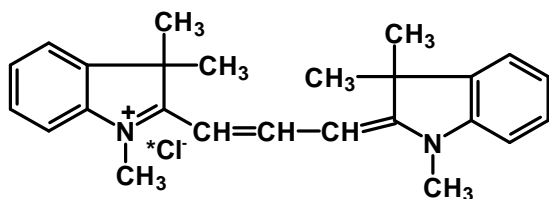


Рис. 1. Формула астрафлоксину FF (АФ).

Результати та їх обговорення

На утворення та екстракцію іонного асоціату АПАР із основним барвником астрафлоксинам FF може впливати ряд факторів. Серед них такі, як кислотність середовища, вплив концентрації реагента, вибір ефективного розчинника, деякі кінетичні фактори [8]. Саме тому, у нашій роботі на них і акцентувалась увага.

Підбір ефективного екстрагенту є одним з найважливіших факторів, що впливає на утворення та екстракцію ІА ДДБСо з АФ. Було випробувано чимало екстрагентів, в тому числі сумішей. Серед них: бензен, толуен, естери, бутиловий та ізоаміловий спирти, о-ксилен, етилбензен та ін. Придатними виявились суміші тетрахло-

метану з трихлорметаном чи дихлоретаном, хоча їхній недолік у тому, що із збільшенням активного розчинника зростає і аналітичний сигнал контрольного дослідження. На рис. 2 а, як приклад, показано вплив співвідношення об'ємів дихлоретану (чи трихлорметану) та тетрахлометану на екстракцію ІА ДДБСо з АФ. З діаграми видно, що кращим співвідношенням тетрахлометану (CCl_4) з трихлорметаном (ХЛФ) є 3:2, де аналітичний сигнал контрольного розчину мінімальний.

Як показали результати дослідження, найбільш придатними виявились екстрагенти з мінімальною розчинністю у воді. Тому у подальших дослідженнях нами вибраний класичний екстрагент – толуен. На рис. 2 б, як приклад, представлено спектри світлопоглинання екстрактів ІА ДДБСо та АФ у різних розчинниках. На основі одержаних даних розраховані основні спектрофотометричні характеристики ІА ДДБСо з АФ, які представлені у табл. 1.

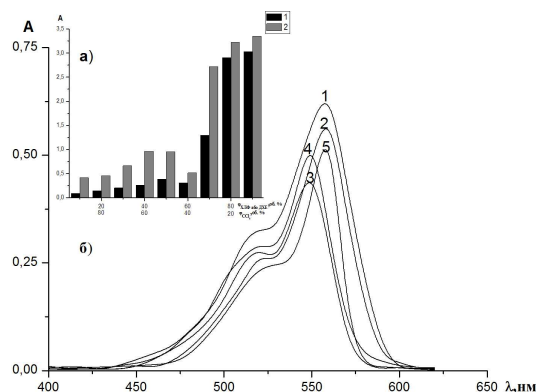


Рис.2. Екстракція ІА ДДБСо з АФ сумішами тетрахлометану з трихлорметаном/дихлоретаном (а): 1 – оптичні густини екстрактів контрольних дослідів; 2 – оптичні густини екстрактів ІА ДДБСо з АФ.

Спектри світлопоглинання ІА ДДБСо з АФ в різних розчинниках (б): 1 – бензен, 2 – толуен, 3 – n-бутиловий естер, 4 – ізоамілацетат, 5 – p-ксилен. $C_{\text{ДДБСо}} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л; $V_{\text{в}}:V_{\text{о}} = 5:1$; рН 5.

Таблиця 1. Основні спектрофотометричні характеристики ІА ДДБСо з різними екстрагентами

Барвник	АПАР	Екстрагент	$V_B:V_O$	$\lambda_{\max, \text{нм}}$	$\epsilon \times 10^{-5}$	A_K/A_X	R, %
АФ	ДДБСо	Бензен	5:1	560	6.64	19.53	89.97
		Толуен	5:1	560	5.79	5.91	87.30
		Етилбензен	5:1	560	5.87	0.95	89.30
		Ізоаміловий естер	5:1	550	4.72	6.21	79.84
		n-Бутиловий естер	5:1	550	4.86	2.53	83.02
		$\text{CCl}_4:\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (3:2)	5:1	555	6.74	2.90	-

Примітка. $V_B:V_O$ – співвідношення об'ємів водної та органічної фаз; ϵ – молярний коефіцієнт світлопоглинання ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Отримавши спектри світлопоглинання водного розчину астрафлоксину FF і порівнявши їх зі спектром світлопоглинання екстракту іонного асоціату, можна зробити висновок про їх ідентичність, що є доказом утворення іонного асоціату ДДБСо із АФ (рис. 3).

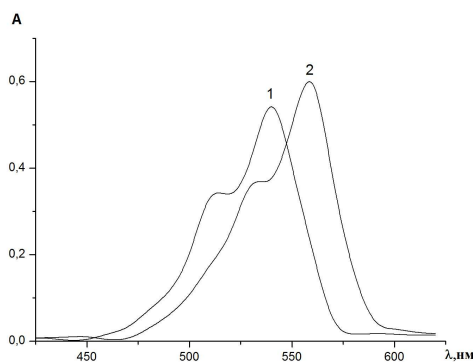


Рис. 3. Спектри світлопоглинання астрафлоксину FF: $C_{(\text{ДДБСо})} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л; $V_B:V_O = 5:1$; pH 5; екстрагент – толуен; 1-водний розчин АФ; 2-екстракт ІА АФ з ДДБСо.

У нашій роботі досліджено ряд кінетичних факторів: час екстракції, стійкість утворення ІА у часі тощо. До прикладу, на рис. 4 зображена залежність оптичної густини від часу екстракції. Кінетична рівновага встановлюється за 30-60 секунд незалежно від екстрагенту, який використовувався, а оптична густина екстрактів утворених ІА не змінюється протягом 2 годин.

Важливим фактором, що впливає на процес проходження екстракції є концентрація барвника. Як видно з рисунку, збільшення концентрації барвника призводить до збільшення оптичних густин екстрактів ІА і контрольної проби. ДДБСо максимально вилучається в межах від 0.5 до 2×10^{-4} моль/л розчину АФ (рис. 5).

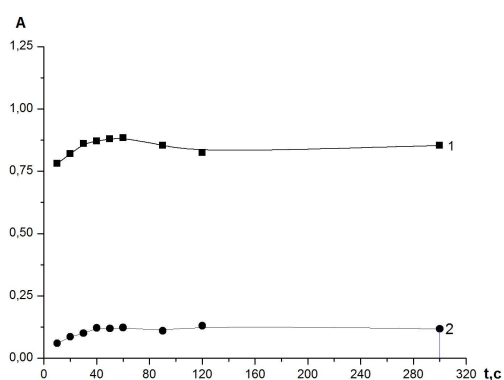


Рис. 4. Залежність оптичної густини від часу екстракції: $C_{(\text{ДДБСо})} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л; $V_B:V_O = 5:1$; pH 5; $\lambda = 560$ нм; екстрагент – толуен; 1 – оптична густина екстрактів ІА; 2 – оптична густина екстрактів контрольного дослід.

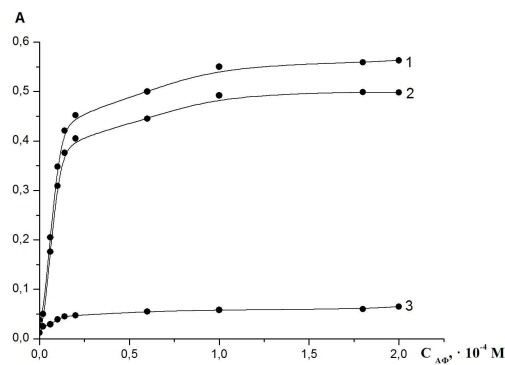


Рис. 5. Вплив концентрації барвника на утворення ІА ДДБСо з АФ: $C_{(\text{ДДБСо})} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л; $V_B:V_O = 5:1$; pH 5; $\lambda = 560$ нм; екстрагент – толуен; 1 – оптична густина екстрактів ІА; 2 – різниця оптичних густин екстрактів ІА і барвника; 3 – оптична густина екстрактів контрольного дослід.

Для регулювання кислотності середовища використовувалася аміачно-ацетатна буферна суміш. Для створення більш кислого середовища використовувалася хлоридна

кислота, а для отримання більш лужного – розчин гідроксиду натрію. Як показали результати дослідження, рН в межах від 3 до 10 практично не впливає на аналітичний сигнал. Тому нами було вибрано середнє значення кислотності середовища, а саме рН 5 (рис. 6).

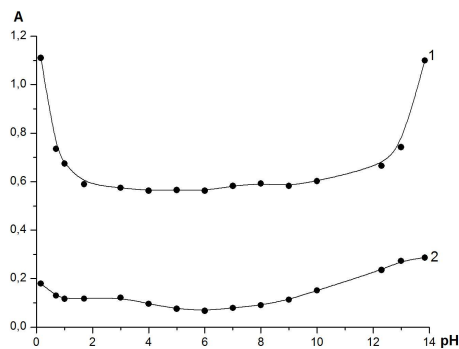


Рис. 6. Вплив рН середовища на утворення ІА ДДБСо з АФ: $C_{(ДДБСо)} = 1 \times 10^{-6}$; $C_{(АФ)} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; $V_B:V_0 = 5:1$; $\lambda = 560$ нм; екстрагент – толуен; 1 – оптична густина екстрактів ІА; 2 – оптична густина екстрактів контрольного дослідю.

Для встановлення оптимальної робочої концентрації ДДБСо, яку можна визначити у вигляді ІА з АФ, побудовано градувальну залежність (рис. 7), яка описується рівнянням $A = -0.028 + 1.234 \cdot x$ (A – оптична густина екстрактів, x – концентрація ДДБСо, мкг/мл). Коефіцієнт кореляції становить 0.9998. Межа виявлення 0.23 мкг/мл (табл. 2).

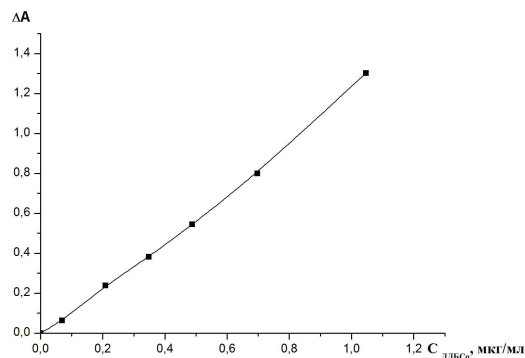


Рис. 7. Градувальна залежність оптичної густини від концентрації ДДБСо. ; $C_{(АФ)} = 1 \times 10^{-4}$ моль/л; рН 5; $\lambda = 560$ нм; екстрагент – толуен.

Таблиця 2. Метрологічні характеристики екстракційно-спектрофотометричного визначення ДДБСо з АФ

Визначувана АПАР	$V_B:V_0$	Інтервал визначення мкг/мл	Коефіцієнти градувальної залежності $A = a + b \cdot x$		Коефіцієнт кореляції	Межа виявлення, мкг/мл
			a	b		
ДДБСо	5:5	1,03-2,73	0.002±0.007	0.2410±0.006	0.9997	0.99
	5:1	0,24-1.05	-0.028±0.018	1.234±0.034	0.9981	0.23
	10:1	0,08- 0,87	0.011±0.027	2.239±0.061	0.9974	0.07

Методика визначення додецилбензосульфону натрію

Розроблена нова спектрофотометрична методика визначення ДДБСо. Дана методика апробована на модельних сумішах та дезінфікуючому засобі, що має бактерицидну та фунгіцидну дію і використовується у ветеринарній медицині. 0.2 г препарату, зваженого на аналітичних терезах, розчиняють у воді і доводять об’єм розчину до 500 мл.

Аліквоту розчину об’ємом 0.5 мл переносять у пробірку з притертим корком, додають 0.5 мл 1×10^{-3} моль/л розчину АФ, 0.5

мл ацетатно-аміачного буферного розчину із рН 5 і доводять дистильованою водою об’єм водної фази до 5 мл. Тоді додають 1 мл толуену та екстрагують протягом 1 хв; органічну фазу відділяють і вимірюють оптичну густина отриманих екстрактів на Spekol 11 при максимальній довжині світлопоглинання 560 нм. Вміст ДДБСо знаходять за градувальним графіком побудованим в аналогічних умовах або розраховують за рівнянням прямої. Отримані результати порівнювались з результатами, отриманими стандартною методикою визначення АПАР.

Вміст ДДБСо у дезінфікуючому засобі, знайдений за розробленою методикою складає $(9.41 \pm 0.25)\%$ ($n=5$, $P=0,95$), за стандартною методикою визначення АПАР [9] – $(9.97 \pm 0.33)\%$. Правильність результатів аналізу оцінювали також методом «введено-знайдено».

Список використаних джерел

1. Tadros T.F. Surfactants. *Crc Press*: London, 1984. P. 148.
2. Golian J., Toman R. Chromatografické metody v analýze povrchovo aktivných látok. *Chromatografické metody a zdravie človeka*, 1999. S. 94.
3. Базель Я.Р., Антал И.П., Лавра В.М., Кормош Ж.А. Методы определения анионных поверхностно-активных веществ. *Журн. аналит. химии*. 2014, 69(3), 228–253.
4. Якість води. Визначення поверхнево-активних речовин. Ч. 1 Метод визначення вмісту аніонних поверхнево-активних речовин вимірюванням індексу метиленового блакитного (ISO 7875-1:1996/Cor1:2003. Water quality — Determination

of surfactants — Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS), IDT). *ДСТУ ISO 7875*. Введений 01.03.2013.

5. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ: *ГОСТ Р 51211-98*. Введен 01.07.1999.

6. Патент на винахід № 102322. Спосіб екстракційно-спектрофотометричного визначення додецилсульфату натрію. Лавра В.М., Гнида М.П., Базель Я.Р., Зимомря І.І. Опубліковано бюлетень № 12 від 25.06.2013 р.

7. Vasylyna Lavra, Yaroslav Bazel, Miroslav Badida, Vasil Andruch. Liquid–liquid microextraction and spectrophotometric determination of anionic surfactants using Astra Phloxine FF. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2015, 95(3), 217–224.

8. Лавра В.М., Гнида М.П., Базель Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення додецилсульфату натрію із використанням поліметинового барвника. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія*. 2011, 25(1), 42–46.

9. Вещества поверхностно-активные анионные. Методы определения активного вещества: *ГОСТ 30828-2002*. Введен 31.08.2004.

Стаття надійшла до редакції: 11.11.2016.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SODIUM DODECYLBENZENSULFONATE WITH THE USE ASTRAPHLOXIN FF

Lavra V.M., Pankulich V.V.

The possibility of spectrophotometric determination of sodium dodecylbenzenesulfonate has been investigated. The method is based on the reaction of dodecylbenzenesulfonate with Astra Phloxine FF reagent at pH 3–10, followed by of the formed ion associate into an organic phase containing a toluene and detection at 560 nm. Kinetic factors have studied. Metrological characteristics of calibration curve such as linear calibration curve, a correlation coefficient and the limit of detection, has been calculated. A novel and simple procedure for determination of anionic surfactants has been developed. The method was applied to the determination of sodium dodecylbenzenesulfonate in disinfectants.