

УДК 543.062:061

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕТИНОВОГО БАРВНИКА

*Лавра В.М., *Гнида М.П., ***Базель Я.Р.

**Державний вищий навчальний заклад Ужгородський національний університет,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46*

***Університет Павла Йозефа Шафарика в Кошице SK 04154 Словачія,*

м. Кошице, вул. Мойзесова 11

На сьогоднішній день статистика показує, що більш ніж 5% світової хімічної промисловості складає виробництво поверхнево-активних речовин (ПАР) [1]. При цьому найбільшу кількість ПАР, що використовуються при виробництві різних засобів і матеріалів, складають саме аніонні, АПАР. Вони широко застосовуються в побуті, текстильній промисловості, виробництві полімерних матеріалів і пластичних мас, фармацевтичних препаратів, миючих, косметичних і дезінфікуючих засобів.

Масове використання АПАР призводить до суттєвих екологічних проблем передусім внаслідок забруднення ними поверхневих і підземних вод, загибелі риби та водної фауни, впливу цих речовин на людські популяції. Тому встановлено гранично допустимі концентрації їх у водних зразках - $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [2]. Це вимагає достатньо чутливих методик, які забезпечували б швидкий і надійний контроль вмісту АПАР в різноманітних зразках.

Визначення ПАР є досить складним завданням, передусім в зв'язку з їх особливими властивостями, зокрема, високої молекулярній масі, здатності до сольобілізації та утворення колоїдних систем; розчинення їх у воді призводить до суттєвої зміни поверхневого натягу [5]. Найчастіше для визначення АПАР використовують спектрофотометричні, електроаналітичні та хроматографічні методи аналізу. Хіміко-аналітичні характеристики деяких відомих

спектрофотометричних методик визначення АПАР приведені в табл. 1. Більшість стандартів різних країн (в тому числі ДСТУ) рекомендують використовувати для визначення АПАР екстракційно-фотометричну методику з використанням метиленового синього [3,4]. Однак дана методика не завжди забезпечує достатню чутливість визначення АПАР, передбачає використання токсичного екстрагенту хлороформу.

Метою роботи є пошук оптимальних умов перебігу реакції комплексоутворення додецилсульфату натрію (DDS^-) із барвником астрафлосином FF, розробка нової екстракційно-фотометричної методики визначення аніонних ПАР.

Експериментальна частина

Вихідні розчини. Вихідний водний розчин з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л додецилсульфату натрію (DDS^-) готували із точної наважки комерційного препарату (99,5 % DDS^-). Робочі розчини із концентраціями $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л DDS^- готували подальшими розведенням вихідного розчину дистильованою водою в день проведення експерименту. Водний розчин основного барвника - 1,3,3-триметил-2-[(Е)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1-пропеніл]-3Н-індолію хлорид (астрафлосину FF) із концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки комерційного препарату (0,0392 г) в

дистильованій воді, з попереднім додаванням
приведена на рис.1.

0,5 мл етанолу. Графічна формула барвника

Таблиця 1 Характеристики деяких відомих спектрофотометричних методик визначення АПАР

Визначувана АПАР	Реагент	Органічний розчинник	Межа виявлення М	Література
Додецилсульфат натрію	1-метил-4-(4-диетиламінофенілазопіридинію) хлорид	Хлороформ	$1 \cdot 10^{-8}$	[6]
Додецилсульфат натрію	Метиленовий синій	Хлороформ	$6.1 \cdot 10^{-9}$	[4, 7]
Натрію додецилбензен сульфонат	Метилоранж	-	$9.76 \cdot 10^{-8}$	[8]
Додецилсульфат натрію	Метиленовий синій	1,2-дихлорбензен	$3.1 \cdot 10^{-8}$	[9]
Сульфонол	Метилловий зелений	Хлороформ	0.5 мг/дм^3	[10]

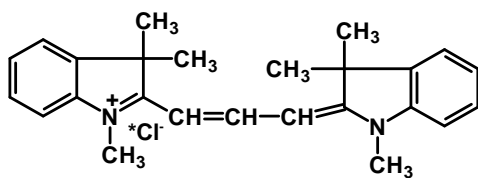


Рис.1. Формула астрафлоксину FF (AF⁺)

Результати та їх обговорення

Вплив рН середовища на екстракцію ІА DDS⁻

Кислотність середовища в межах рН 3-10 регулювалася аміачно-ацетатною буферною сумішшю. Більш кислі середовища створювали за допомогою сульфатної кислоти, а більш лужні – гідроксиду натрію. Як показали результати дослідження рН в межах від 3 до 10 практично не впливає на оптичну густину екстрактів. Тому для подальших досліджень нами було вибрано значення кислотності середовища рН 5.

Були досліджені кінетичні фактори і встановлено, що кінетична рівновага встановлюється вже за 30 секунд перемішування фаз незалежно від використаного екстрагенту.

Залежність екстракції від природи екстрагенту

Важливим є підбір екстрагенту, який мав забезпечувати максимальне (практично повне) вилучення DDS⁻ барвником, при цьому надлишок останнього мав залишатись у водній фазі. Лише за таких умов можна було поєднати в одній стадії екстракції відділення та визначення додецилсульфату. Була випробувана достатньо велика кількість індивідуальних органічних розчинників та їх сумішей: дихлоретан, хлороформ, тетрахлорметан, толуен, бензен, о-ксилен, етилбензен, аміловий спирт, бутилацетат та ін..

За певних концентраційних умов взаємодії DDS⁻ з AF⁺ йонний асоціат добре екстрагується ароматичними вуглеводнями (бензен, толуен) та естерами (бутилацетат, амілацетат), однак з практичних міркувань найбільш зручними виявилися суміші вуглеводнів (бензен, толуен), а також CCl₄ з хлороформом чи дихлоретаном. На рис 2, як приклад, показано вплив співвідношення об'ємів бензену з хлороформом чи дихлоретаном на екстракцію ІА DDS⁻ з AF⁺. Виявилось, що із збільшенням співвідношення «активного» екстрагента в суміші з бензеном оптична густина екстрактів суттєво збільшується і досягає максимуму при співвідношенні АР: бензен =

1:4. При співвідношеннях 1:1 і більше починає сильно вилучатись і сам барвник. Найбільш придатними є екстрагенти з мінімальною розчинністю у воді і густиною більшою, ніж густина водної фази.

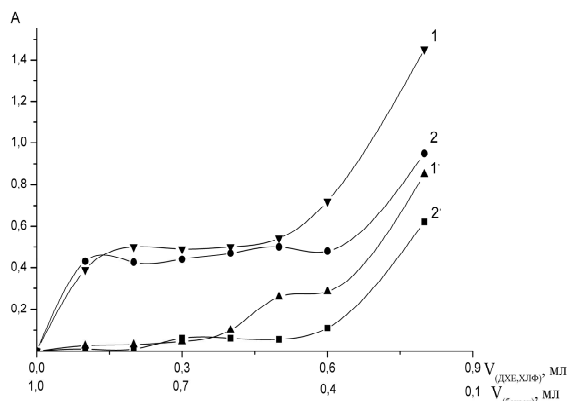


Рис.2. Залежність екстракції ІА DDS^- з AF^+ від співвідношення об'ємів бензену з хлороформом (1) і дихлоретаном (2) ІА DDS^- з AF^+ : $C(\text{DDS}^-) = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C(\text{AF}^+) = 1 \cdot 10^{-4}$ М; рН 5; $V_B:V_0 = 5:1$; $\lambda = 540$ нм, $l = 0,1$ см 1', 2' - « холості » досліді

Вплив концентрації барвника на екстракцію ІА DDS^-

Концентрація барвника в значній мірі впливає на екстракцію ІА DDS^- , рис. 3. Видно, що із збільшенням концентрації барвника оптична густина екстрактів зростає, найбільша різниця оптичних густин екстрактів ІА і холостої проби спостерігається при концентрації барвника $1,6 \cdot 10^{-5}$ М.

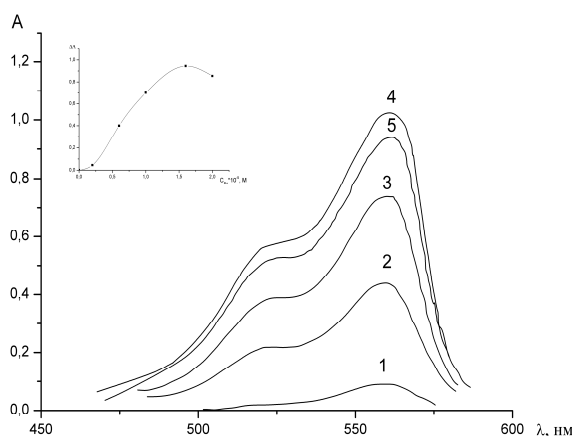


Рис.3. Вплив концентрації барвника астрафлосину FF на екстракцію ІА: $C(\text{DDS}^-) = 1 \cdot 10^{-5}$ М; рН 5, толуен; 1 – $0,2 \cdot 10^{-5}$ М; 2 – $0,6 \cdot 10^{-5}$ М; 3 – $1 \cdot 10^{-5}$ М; 4 – $1,6 \cdot 10^{-5}$ М; 5 – $2 \cdot 10^{-5}$ М AF^+

Вплив сторонніх іонів

Важливою характеристикою будь-якої методики є її селективність. Кількісним критерієм селективності методики є фактор селективності – максимальне співвідношення концентрацій стороннього компонента до визначуваного компонента, при якому спостерігається відхилення значення оптичної густини до 5%. Як показали дослідження, визначенню DDS^- не заважають: 200-кратні кількості Br^- і NO_3^- , 2000-5000 кратні кількості F^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а також 20000-кратні кількості Cl^- .

Градуювальна функція.

Для встановлення інтервалу лінійності градуовальної залежності оптичної густини екстрактів від концентрації було досліджено вплив концентрації DDS^- на оптичну густина екстрактів іонного асоціату і побудовано градуовальний графік (рис.4).

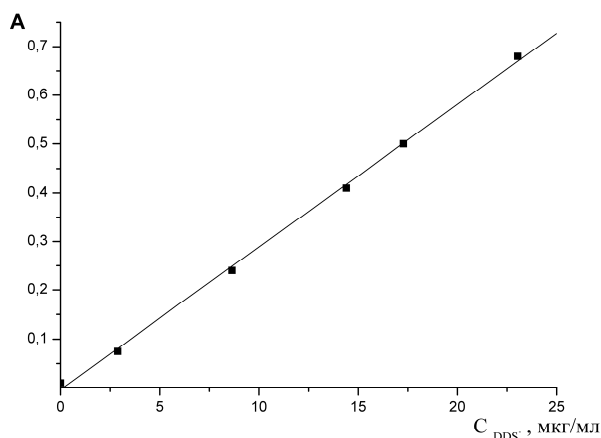


Рис.4. Градуовальний графік для визначення DDS^- : $C(\text{AF}^+) = 1 \cdot 10^{-4}$ М; рН 5, $\lambda = 540$ нм, $l = 0,1$ см, $V_B:V_0 = 1:1$, $\text{CCl}_4:\text{ДХЕ}$ (4:1)

Градуювальна залежність описується рівнянням $A = -0,0036 + 0,0292 \cdot x$ (A – оптична густина екстрактів, x – концентрація DDS^- , мкг/мл), з коефіцієнтом кореляції 0,9993.

Повнота екстракції визначалась методом повторної екстракції і становить 90-98% для різних екстрагентів. Зі спектрів світлопоглинання були розраховані (таблиця 2) спектрофотометричні характеристики: максимальна довжина хвилі світлопоглинання, молярний коефіцієнт

світлопоглинання, а також співвідношення A_k/A_x при λ_{\max} .

На основі отриманих даних була розроблена нова методика екстракційно-фотометричного визначення АПАР. Методика використана для визначення

вмісту АПАР в миючих засобах. Вміст АПАР розраховували за знайденим вмістом DDS. Правильність результатів визначення контролювали порівнянням з результатами, отриманими стандартною методикою ДСТУ [3].

Таблиця 2 Основні спектрофотометричні характеристики комплексу DDS^- із AF^+

Екстрагент	λ_{\max} , нм	$\epsilon \cdot 10^5$	A_k/A_x	R, %	C_{\min} , мкг/мл
Толуен	560	(1,21 ± 0,05)	>100	97,40	-
Ізоамілацетат	550	(1,20 ± 0,07)	7,0	96,50	-
CCl_4 :ДХЕ (4:1)	555	(1,26 ± 0,01)	10,50	>99	0,328
CCl_4 : $CHCl_3$ (3:2)	555	(1,53 ± 0,07)	5,20	89,92	-

Методика визначення АПАР у миючих засобах

0,1 г миючого засобу розчиняли у воді і доводили об'єм до 1000 мл. Аліквоту розчину об'ємом 1 мл переносять у пробірку з притертим корком, додають 0,5 мл 10^{-3} М барвника AF^+ , 0,5 мл ацетатно-аміачного буферного розчину із рН 5 і доводять

дистильованою водою об'єм водної фази до 5 мл. Тоді додають 5 мл суміші CCl_4 :ДХЕ (4:1), екстрагують на протязі 30 секунд, органічну фазу відділяють і вимірюють оптичну густину екстрактів. Вміст АПАР (у перерахунку на DDS) знаходять за градувальним графіком. Результати аналізу наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 Результати визначення вмісту АПАР в миючих засобах

Досліджуваний зразок	Декларований вміст АПАР, %	Знайдено АПАР розробленою методикою, %	Знайдено АПАР за методикою ДСТУ, %
«Тайд» пральний порошок	5-15	9.2±0.2	9.1±0.2
«Індекс» пральний порошок	5-15	10.0±0.3	9.8±0.3
«Санара» пральний порошок	5-15	9.5±0.2	9.4±0.2
«Фейрі» засіб для миття посуду	5-15	16.1±0.1	15.9±0.1
«Гала» засіб для миття посуду	Не вказано	8.0±0.3	7.9±0.3

Література

1. Golian J. Chromatografické metódy v analýze povrchovo aktívnych látok / J. Golian, R. Toman // Chromatografické metódy a zdravie človeka. – 1999. - s. 94.
2. Руководящий документ РД 52.24.368-2006 «Массовая концентрация анионных синтетических поверхностно-активных веществ в водах. Методика выполнения измерений экстракционно-фотометрическим методом», 2006.
3. ДСТУ ISO 7875. Якість води. Визначення поверхнево-активних речовин. Ч. 1 Метод визначення вмісту анионних поверхнево-активних речовин вимірюванням індексу метиленового блакитного (ISO 7875-1:1996/Cor 1:2003. Water quality — Determination of surfactants — Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS), IDT).
4. ГОСТ Р 51211-98. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ. Введ. 1999-07-01.
5. Tadros T.F. Surfactans / T.F. Tadros – London: Crc Press, 1984. – 148 s.
6. Motomizu Shoji. Spectrophotometric determination of anionic surfactants in river water with cationic azo dye by solvent extraction-flow injection analysis / Shoji Motomizu, Yoshito Hazaki, Mitsuko Oshima, Kyoji Tōei // Anal. Sci. – 1987. – Vol. 3. – P. 265-269.
7. Rodenas-Torrall E. An environmentally friendly multicommutated alternative to thereference method for anionic surfactant determination in water / E. Rodenas-Torrall, B. F. Reis, A. Morales-Rubio, M. de la Guardi // Talanta. – 2005. – Vol. 66, № 3 – P. 591-599.
8. Lavorante A. F. Micro-pumping flow system for spectrophotometric determination of anionic surfactants in water / A. F. Lavorante, À. Morales-Rubio, M. de la Guardi, B. F. Reis // Anal. Bioanal. Chem. – 2005. – Vol. 381. – P. 1305-1309.
9. Motomizu Shoji, Oshima Mitsuko, Kuroda Toshinori. Spectrophotometric determination of anionic surfactants in water after solvent extraction coupled with flow injection / Shoji Motomizu, Mitsuko Oshima, Toshinori Kuroda // Analyst. – 1988. – Vol. 113. – P. 747-753.
10. Перевошикова Н.Б. Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах / Н.Б. Перевошикова, Ю.А. Азиатцева // Вестник Удмуртского университета. – 2010. – Вып.2. - С. 54-55.

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF SODIUM DODECYLSULFATE WITH THE USE OF-POLYMETHINE DYE

Lavra V.M., Hnyda M.P., Bazel Ya.R.

The possibility of extraction-photometric determination of anionic surfactants has been investigated. Optimal conditions for the formation of ion associates with polymethine dye astrafloxine FF have been studied. The influence of interfering ions has been investigated. The new method of sodium dodecyl sulfate determination in various kinds of detergents has been developed.