

УДК 543.3:543.42

*О.М. Чеботарьов, Д.В. Снігур, Т.М. Щербакова, О.М. Гузенко, О.М. Жуковецька***СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ НЕІОНОГЕНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ВОДАХ РІЗНИХ КАТЕГОРІЙ****Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна**

Запропоновано методику непрямого сорбційно-спектрофотометричного визначення неіоногенних поверхнево-активних речовин. В основі запропонованої методики лежить сорбційне вилучення неіоногенних поверхнево-активних речовин силікагелем L5/40, утворення на поверхні сорбенту комплексної сполуки з катіонами барію та іонного асоціату останнього з бромтимоловим синім. Оптимізовано умови сорбційного вилучення неіоногенних поверхнево-активних речовин (на прикладі синтанолу ДТ-7) та встановлено, що максимальне вилучення відбувається у слабкокислому середовищі при рН 3 поблизу точки нульового заряду поверхні силікагелю; маса наважки сорбенту складає 0,1 г, а час контакту фаз 30 хв. Після оброблення отриманого концентрату розчинами барій хлориду ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) та бромтимолового синього ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) утворюється іонний асоціат, який міцно утримується поверхнею силікагелю, а світлопоглинання залишкової кількості барвника зворотно пропорційне вмісту синтанолу ДТ-7. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій синтанолу ДТ-7 від $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для об'єму розчину сорбату 50 мл межі виявлення та визначення відповідно складають $4,3 \cdot 10^{-6}$ та $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Встановлено, що варіювання загальної мінералізації від 2 до 12 г/л не приводить до суттєвих змін в інтенсивності світлопоглинання при визначенні вмісту синтанолу ДТ-7. Розроблена методика була апробована при аналізі природних і мінеральних вод з різною мінералізацією, а відносно стандартне відхилення не перевищувало 5,5%.

Ключові слова: поверхнево-активні речовини, сорбція, силікагель, спектрофотометрія, аналіз води.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-210-214

Вступ

У зв'язку з широким використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) практично у всіх галузях виробництва, медицині та в побуті вони стали у низку пріоритетних забруднювачів гідросфери [1]. В результаті виникає необхідність контролю їх вмісту у природних водах. На сьогоднішній день найбільш розробленими є комбіновані спектроскопічні методи визначення аніонних та катіонних ПАР [2–4], які ґрунтуються на утворенні та екстракції (сорбції) іонних асоціатів ПАР з відповідними катіонними або аніонними барвниками з подальшим вимірюванням інтенсивності світлопоглинання (дифузного відбиття) одержаних екстрактів (сорбатів). До того ж активно розроблюються елек-

трохімічні методи визначення катіонних та аніонних ПАР з використанням іоноселективних електродів в яких іонофорами виступають іонні асоціати визначуваних ПАР з відповідними об'ємними протиіонами, наприклад тетрафтороборатом та іншими [5]. Детальний аналіз сучасних методів визначення ПАР надано в роботі [2]. Варто відзначити, що методи визначення неіоногенних ПАР (НПАР) є менш розробленими у порівнянні з катіонними та аніонними ПАР. В першу чергу пропонуються хроматографічні методи [6] або спектрофотометричні з хемометричними алгоритмами [7]. Вказані методи є трудомісткими та вимагають кваліфікованого персоналу або спеціального програмного забезпечення для опрацювання експе-

риментальних даних.

Відомо [8], що НПАР класів оксиетильованих спиртів та етерів здатні до утворення у водних розчинах з іонами лужноземельних металів, зокрема з іонами Ba^{2+} , стійких катіонних комплексів. При цьому фізико-хімічні властивості таких комплексів та їх поведінка у водних розчинах нагадує катіонні ПАР, що в свою чергу дозволяє використовувати і відповідні методи визначення, які ґрунтуються на утворенні іонних асоціатів з трифенілметановими барвниками [3,8]. Серед запропонованих трифенілметанових барвників можна виділити сульфоталеїнові барвники тимоловий та бромтимоловий синій, які в широкому інтервалі рН середовища існують в переважно в одно- та двозарядних аніонних формах [9].

Дана робота присвячена оптимізації умов утворення та вилучення іонного асоціату бромтимолового синього з барієвим комплексом неіоногенного ПАР синтанолу ДТ-7 та розробці непрямого сорбційно-фотометричного методу його визначення в водах різних категорій.

Експериментальна частина

Водний розчин НПАР з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки синтанолу ДТ-7 із вмістом основної речовини більше 99%. Як сорбент використовували гідратований кремній оксид (сілікагель L 5/40 «для хроматографії»). Вихідний розчин $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л бромтимолового синього (БТС) готували розчиненням 0,0625 г БТС у 100 мл 0,15% розчину натрій карбонату. Розчин барій хлориду з вихідною концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням наважки кристалогідрату $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ у дистильованій воді та стандартизували трилонометрично. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Всі реактиви, які використовували в роботі мали кваліфікацію не нижче, ніж ч.д.а.

Для оптимізації умов сорбційного вилучення іонних асоціатів варіювали рН розчину сорбату (1–8), масу наважки сілікагелю (0,05–0,40 г) та час контакту фаз (5–60 хв). Суспензії струшували за допомогою апарата для струшування АБУ-6с. Розчин відділяли від сорбенту центрифугуванням і в ньому визначали залишковий вміст синтанолу ДТ-7 екстракційно-фотометричним методом [10]. Оптичну густину вимірювали в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см з використанням спектрофотометра СФ-56. Величину ступеня сорбції (S, %) розраховували за зміною концентрації син-

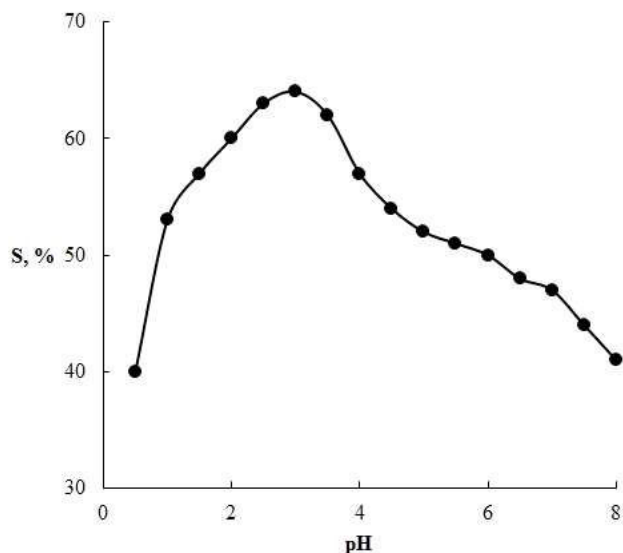


Рис. 1. Залежність ступеню вилучення синтанолу ДТ-7 від кислотності середовища на сілікагелі СГ L 5/40 ($V_{\text{сорб}}=50$ мл; $m=0,1$ г; $\tau=30$ хв; $C_{\text{вих}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

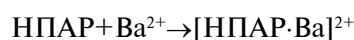
танолу ДТ-7 у розчині до і після сорбції.

Результати та їх обговорення

Попередньо встановлено, що оптимальний час контакту фаз складає 30 хв при наважці сілікагелю 0,1 г. В подальшому детально досліджено вплив кислотності середовища (рис. 1) на ступінь вилучення синтанолу ДТ-7 сілікагелем.

Як видно з рис. 1, синтанол ДТ-7 вилучається сілікагелем на рівні 45–62% в широкому інтервалі рН. Поблизу рН точки нульового заряду сілікагелю [11] спостерігається підвищення ступеню вилучення синтанолу ДТ-7 до 60% при рН 3. Зменшення ступеня вилучення НПАР в кислому та лужному середовищі обумовлено відповідно протонуванням та дисоціацією поверхневих силанольних груп сорбенту.

Для реалізації сорбційно-фотометричної методики визначення неіоногенних ПАР одержували комплексний катіон синтанолу ДТ-7 на поверхні:



Даний комплексний катіон $[\text{НПАР} \cdot \text{Ba}]^{2+}$ утворює в кислому середовищі при рН 2–3 малорозчинні іонні асоціати з аніонними барвниками, зокрема з БТС (Y^{2-}) стехіометрії 1:1 – $\{[\text{НПАР} \cdot \text{Ba}]^{2+} \cdot Y^{2-}\}$ [12]. Оскільки відомо [13], що БТС не взаємодіє у розчині з іонами Ba^{2+} , це дозволяє для одержання поверхневого іонного асоціату обробляти концентрат НПАР безпосередньо сумішшю розчинів БТС та $BaCl_2$ при рН

3, яке відповідає максимальному виходу іонного асоціату. Утворений іонний асоціат $\{[\text{НПАР}\cdot\text{Ba}]^{2+}\cdot\text{Y}^{2-}\}$ утримується поверхнею сорбенту, при цьому сам БТС в даних умовах не сорбується, а його концентрація в розчині знижується пропорційно кількості попередньо сорбованого на силікагелі L5/40 НПАР (рис. 2).

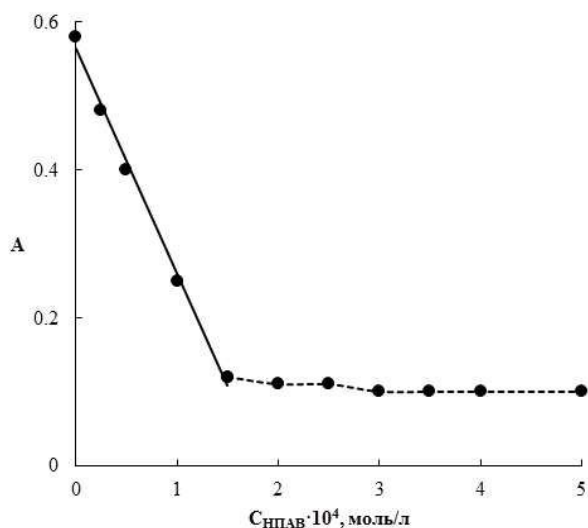


Рис. 2. Світлопоглинання залишкової кількості БТС в залежності від вихідної концентрації синтанолу ДТ-7 ($V_{\text{сорб}}=50$ мл; $m=0,1$ г; $C(\text{BaCl}_2)=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C(\text{БТС})=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH}_{\text{НПАР}}=3$; $\tau=30$ хв; $\lambda=490$ нм; $l=1$ см)

З рис. 2 видно, що у діапазоні концентрації від $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л для 50 мл розчину сорбату зменшення інтенсивності світлопоглинання задовільно ($R^2=0,9947$) описується наступним рівнянням:

$$A=0,563-3031C_{\text{НПАР}}$$

Межі виявлення (LOD) та визначення

(LOQ) складають $4,3 \cdot 10^{-6}$ та $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, відповідно.

З метою перевірки можливості застосування запропонованої методики для аналізу мінеральних та природних вод вивчено вплив основних макрокомпонентів вод (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , HPO_4^{2-}) [14]. Для цього шляхом розчинення відповідних солей калію, натрію, кальцію та магнію були виготовлені модельні розчини із вмістом синтанолу ДТ-7, $5 \cdot 10^{-5}$ та $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л з різною мінералізацією (від 2 до 12 г/л). Встановлено, що при варіюванні мінералізації від 2 до 12 г/л зміни в інтенсивності світлопоглинання при визначенні синтанолу ДТ-7 не перевищують 5%. Варто відзначити, що за оптимальних умов сорбції НПАР, аніонні та катіонні ПАР не сорбуються поверхнею силікагелю та не впливають на результати визначення НПАР запропонованою методикою.

Розроблена методика була апробована при аналізі природних і мінеральних вод з різною мінералізацією (таблиця).

Методика непрямого сорбційно-фотометричного визначення НПАР

Аліквотну частину (50 мл) досліджуваної води поміщають в стаканчики ємністю 100 мл, встановлюють рН 3 додаванням розчину хлоридної кислоти. Отримані розчини кількісно переносять у конічні колби ємністю 100 мл, що містять 0,1 г сорбенту силікагелю L 5/40 і поміщають в апарат для струшування на 30 хв. Сорбент відділяють від розчину фільтруванням через паперовий фільтр «синя стрічка» з подальшим промиванням 5 мл дистильованої води. Отриманий концентрат кількісно переносять у конічні колби місткістю 100 мл та додають 25 мл розчину, який містить БТС з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л та BaCl_2 з концентрацією $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л при рН 3. Колби поміщають в апарат для струшування на 20 хв. Після того суспензію центрифугують при 1500 об./хв протягом 5 хв.

Результати визначення неіонногенних ПАР у природних і мінеральних водах за запропонованою сорбційно-спектрофотометричною методикою ($n=3$, $P=0,95$)

Об'єкт	Введено НПАР $C \cdot 10^4$ моль/л	Знайдено НПАР $C \cdot 10^4$ моль/л	S_r , %
Водопровідна вода, м. Одеса	–	$0,15 \pm 0,01$	5,5
	0,50	$0,63 \pm 0,03$	4,4
Вода з р. Дунай, м. Ізмаїл	–	$0,18 \pm 0,01$	5,0
	0,50	$0,66 \pm 0,04$	4,6
Мінеральна вода № 1, загальна мінералізація 3,0–4,0 г/л	–	<LOQ	–
	0,50	$0,49 \pm 0,03$	4,5
Мінеральна вода № 2, загальна мінералізація 6,5–12 г/л	–	<LOQ	–
	0,50	$0,52 \pm 0,03$	4,1

Одержаний центрифугат фотометрують при $\lambda=490$ нм у кюветах товщиною 1 см. Концентрацію НПАР знаходять за градувальним графіком або методом добавок.

Для побудови градувального графіка в стаканчики ємністю 100 мл поміщають 0; 0,75; 1,0; 1,5; 3,0; 5,0; 7,5 мл розчину синтанолу ДТ-7 з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, доводять об'єм отриманих розчинів до 50 мл дистильованою водою та виконують подальше визначення за вищевказаною методикою.

Висновки

В результаті даної роботи запропоновано методику непрямого сорбційно-спектрофотометричного визначення неіоногенних поверхнево-активних речовин. В основі запропонованої методики лежить сорбційне вилучення неіоногенних поверхнево-активних речовин силікагелем, утворення на поверхні сорбенту комплексної сполуки з катіонами барію та іонного асоціату останнього з бромтимоловим синім. Оптимізовано умови сорбційного вилучення неіоногенних поверхнево-активних речовин (на прикладі синтанолу ДТ-7) та встановлено, що максимальне вилучення відбувається у слабко кислому середовищі при рН 3 поблизу точки нульового заряду силікагелю, маса наважки сорбенту складає 0,1 г, а час контакту фаз – 30 хв. Після оброблення одержаного концентрату розчинами барій хлориду та бромтимолового синього утворюється іонний асоціат, який міцно утримується поверхнею силікагелю, а світлопоглинання залишкової кількості барвника зворотно пропорційне вмісту синтанолу ДТ-7. Градувальний графік для 50 мл розчину сорбату лінійний в інтервалі концентрацій синтанолу ДТ-7 від $1,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Встановлено, що при варіюванні мінералізації від 2 до 12 г/л зміни в інтенсивності світлопоглинання при визначенні вмісту синтанолу ДТ-7 не перевищують 5%, а розроблена методика була апробована при аналізі природних і мінеральних вод з різною мінералізацією.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ланге К.Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – С.Пб.: Профессия, 2004. – 240 с.
2. *Methods for the determination of anionic surfactants / Bazel Ya.R., Antal I.P., Lavra V.M., Kormosh Zh.A. // J. Anal. Chem. – 2014. – Vol.69. – No. 3. – P.211-236.*
3. *Chebotarev A.N., Paladenko T.V., Shcherbakova T.M.* Adsorption–photometric determination of cationic surfactant traces // *J. Anal. Chem. – 2004. – Vol.59. – No. 4. – P.309-313.*
4. *Photometric determination of cationic surfactants in aqueous solutions using methylene blue and silica gel / Nikolenko N.V., Masyuta Z.V., Plaksienko I.L., Tulyupa F.M. // J. Anal. Chem. – 1999. – Vol.54. – No. 3. – P.237-239.*
5. *Kulapina E.G., Mikhaleva N.M., Shmakov S.L.* Separate determination of homologous sodium alkyl sulfates with ion-selective electrodes // *J. Anal. Chem. – 2004. – Vol.59. – No. 5. – P.487-490.*
6. *Wang X., Kasperski K.* Quantitative determination of multiple surfactants in water using HPLC-MS/MS // *Anal. Methods. – 2018. – Vol.10. – P.2512-2525.*
7. *Determination of nonionic surfactant in liquid detergent by UV-vis spectrophotometry and multivariate calibration method / Sohrabi M.R., Nouri A.H., Adnani A., Masoumi H.F. // J. Appl. Sci. – 2007. – Vol.7. – P.148-150.*
8. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
9. *Chebotarev A.N., Snigur D.V.* Chromaticity study of thymol blue and bromothymol blue acid-base equilibria in aqueous solutions // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2016. – No. 4. – P.25-31.*
10. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
11. *Айлер Р.* Химия кремнезёмов. В 2 т. – М.: Мир, 1982. – Т.1. – 416 с.
12. *Чеботарев А.Н., Шербакова Т.М., Паладенко Т.В.* Взаимодействие бромтимолового синего с поверхностью катионитов, модифицированных катионными ПАВ // *Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2002. – Т.45. – № 5. – С.99-103.*
13. *Sabnis R.W.* Handbook of acid-base indicators. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 416 p.
14. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 271 с.

Надійшла до редакції 05.02.2020

SORPTION-SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF NONIONIC SURFACTANTS TRACES IN VARIOUS CATEGORIES OF WATERS

A.N. Chebotarev*, D.V. Snigur, T.M. Shcherbakova, E.M. Guzenko, E.M. Zhukovetska

Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

* e-mail: alexch@ukr.net

The method of indirect sorption-spectrophotometric determination of nonionic surfactants was developed. The proposed method is based on the sorption of nonionic surfactants by silica L5/40 followed by the formation of complex compound with barium cations on silica surface and the appearance of an ionic associate of this complex compound with bromothymol blue dye. The conditions of the sorption of nonionic surfactants (synthanol DT-7) were optimized. It was stated that the maximum recovery occurs in a slightly acidic medium at pH 3 near the silica zero charge point, the mass of the sorbent sample and the contact time being 0.1 g and 30 min, respectively. After the treatment of the obtained concentrate with solutions of barium chloride ($5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) and bromothymol blue ($1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹), an ionic pair is formed which is firmly held on the silica surface, and the light absorption of the residual amount of the dye is inversely proportional to the content of synthanol DT-7. The calibration graph is linear in the range of the synthanol DT-7 concentrations of $1.5 \cdot 10^{-5}$ to $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹. For a sorption volume of 50 mL, the limit of detection and limit of quantification are equal to $4.3 \cdot 10^{-6}$ and $1.5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectively. It was established that the variation of total mineralization from 2 to 12 g L⁻¹ does not lead to significant changes in the intensity of light absorption in determining the content of synthanol DT-7. The developed method was successfully tested in the analysis of natural and mineral waters with different mineralization. The relative standard deviation did not exceed 5.5%.

Keywords: surfactant; sorption; silica; spectrophotometry; water analysis.

REFERENCES

1. Lange K.R., *Poverhnostno-aktivnye veshhestva: sintez, svoistva, analiz, primenenie* [Surfactants: synthesis, properties, analysis and application]. Professiya Publishers, Sankt-Petersburg, 2004. 240 p. (in Russian).
2. Bazel Ya.R., Antal I.P., Lavra V.M., Kormosh Zh.A. Methods for the determination of anionic surfactants. *Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 69, pp. 211-236.
3. Chebotarev A.N., Paladenko T.V., Shcherbakova T.M. Adsorption-photometric determination of cationic surfactant traces. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 59, pp. 309-313.
4. Nikolenko N.V., Masyuta Z.V., Plaksienko I.L., Tulyupa F.M. Photometric determination of cationic surfactants in aqueous solutions using methylene blue and silica gel. *Journal of Analytical Chemistry*, 1999, vol. 54, pp. 237-239.
5. Kulapina E.G., Mikhaleva N.M., Shmakov S.L. Separate determination of homologous sodium alkyl sulfates with ion-selective electrodes. *Journal of Analytical Chemistry*, 2004, vol. 59, pp. 487-490.
6. Wang X., Kasperski K. Quantitative determination of multiple surfactants in water using HPLC-MS/MS. *Analytical Methods*, 2018, vol. 10, pp. 2512-2525.
7. Sohrabi M.R., Nouri A.H., Adnani A., Masoumi H.F. Determination of nonionic surfactant in liquid detergent by UV-vis spectrophotometry and multivariate calibration method. *Journal of Applied Sciences*, 2007, vol. 7, pp. 148-150.
8. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N., *Poverhnostno-aktivnye veshhestva* [Surfactants]. Nauka Publishers, Moscow, 1991. 251 p. (in Russian).
9. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Tsvetometricheskoe issledovanie kislотно-osnovnykh ravnovesii timolovogo sinogo i bromtimolovogo sinogo v vodnykh rastvorakh [Chromaticity study of thymol blue and bromothymol blue acid-base equilibria in aqueous solutions]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, no. 4, pp. 25-31. (in Russian).
10. Abramzon A.A., *Poverhnostno-aktivnye veshhestva: svoistva i primenenie* [Surfactants: properties and applications]. Khimiya Publishers, Leningrad, 1981. 304 p. (in Russian).
11. Ailer R., *Khimiya kremnezemov* [Chemistry of silica]. Mir Publishers, Moscow, 1982. 416 p. (in Russian).
12. Chebotarev A.N., Shcherbakova T.M., Paladenko T.V. Vzaimodeistvie bromtimolovogo sinogo s poverkhnost'yu kationitov, modifitsirovannykh kationnymi PAV [Interaction of bromothymol blue with the surface of cation exchangers modified with cationic surfactants]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2002, vol. 45, no. 5, pp. 99-103. (in Russian).
13. Sabnis R.W., *Handbook of acid-base indicators*. CRC Press, Boca Raton, 2008. 416 p.
14. Linnik P.N., Nabivanets B.I., *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [Forms of migration of metals in surface waters]. Gidrometeoizdat Publishers, Leningrad, 1986. 271 p. (in Russian).