

УДК 543.435:543.855

МОДИФІКОВАНА ТУРБІДИМЕТРИЧНА МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ НЕІОНОГЕННИХ ПАР З РЕАКТИВОМ НЕССЛЕРА

О. Тимошук*, І. Пацай, С. Тимошук, П. Ридчук

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: otymoshuk@ukr.net*

Модифіковано стандартну нефелометричну методику визначення неіоногенних поверхнево-активних речовин (ПНД Ф 14.1:2.247-07) на турбідиметричний різновид фотометрії. Методику визначення НПАР апробовано на зразках технологічних розчинів флюсу з регламентованим вмістом поверхнево-активної речовини. Заміна спектрофотометра на фотоелектроколориметр не призводить до суттєвого зростання похибки визначення, проте значно розширює можливості прикладних та аналітичних лабораторій щодо контролю вмісту НПАР в об'єктах різного походження.

Ключові слова: турбідиметрія, неіоногенні поверхнево-активні речовини, нефелометрія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.210>

Неіоногенні поверхнево-активні речовини (НПАР) – одні з найпоширеніших органічних полютантів сьогодення. Характерні особливості поведінки поверхнево-активних речовин у водних розчинах зумовлюють їхнє практичне застосування як миючих, зволожуючих, емульгуючих, диспергуючих та спінюючих засобів. За останні кілька десятиліть постійно зросло споживання синтетичних миючих засобів та, відповідно, відбувалося скорочення споживання мила [1]. В розчинах поверхнево-активних речовин, які зазвичай використовують для миття, співвідношення молекул води до молекул ПАР приблизно 20 000 і більше. Такі розведені розчини навряд чи могли б бути ефективними, якщо б ПАР адсорбувалися на ділянках, де їхня ефективність є найбільшою. Це можливо завдяки накопиченню цих сполук на поверхні розділу фаз між розчином і газоподібною, твердою чи рідкою фазою. Наявні у природних водах ПАР негативно впливають на їх санітарний стан, змінюють фізичні, хімічні, органолептичні властивості і біологічний склад води. Це призвело до виникнення проблеми – очищення стічних вод від забруднювачів нового типу. Справа в тому, що багато синтетичних миючих засобів, на відміну від мил, не схильні до природного біохімічного розкладу і не затримуються фільтруючими установками. Це спричиняє не лише забруднення річок та інших водойм, а й до проникнення ПАР в джерела питної води, що безпосередньо є визначальним для здоров'я людини. Біорозклад відбувається дуже повільно, кінцевими продуктами його є вода і діоксид вуглецю.

За походженням розрізняють природні (полярні ліпіди, гумусові речовини) й синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) або детергенти.

За типом утворених у розчинах часток поверхнево-активні речовини розділяють на два класи: іоногенні ПАР (катионактивні ПАР, аніонактивні, амфолітні); неіоногенні ПАР (алкілполіглюкозида, алкілполіетоксилати). Неіоногенні ПАР – це сполуки, які під час розчинення у воді не іонізуються. Розчинність таких речовин у воді обумовлена утворенням водневих зв'язків між атомами гідрогену води та атомами кисню поліоксигрупи. Неіоногенні ПАР – похідні поліоксіетиленів: $RO(C_2H_4O)_nH$ – полігліколевий етер жирних спиртів; $RCOO(C_2H_4O)_nH$ – полігліколевий етер жирних кислот; $RCONH(C_2H_4O)_nH$ – полігліколевий етер амідів жирних кислот та ін. Поліоксіетиленові етери алкіл фенолів – найбільш поширена група неіоногенних ПАР (ОП-4, ОП-7, ОП-10). Частіше вони бувають рідкими або пастоподібними. За обсягом виробництва й споживання неіоногенні поверхнево-активні речовини посідають друге місце після аніонактивних ПАР.

Для масового виробництва і споживання миючих засобів варто застосовувати такі ПАР та інші миючі речовини, які були б схильні до порівняно швидкого їх розкладу.

Пропонують різні методи виявлення неіонних поверхнево-активних речовин [2-6], які потребують складних аналітичних інструментів [3, 5]. Однак є потреба у проведенні аналізу з використанням простого та широкодоступного аналітичного обладнання. Хорошою альтернативою можуть бути спектрофотометричні методи. Більшість з яких для визначення неіоногенних ПАР використовують екстракцію [7, 8]. Проте такі методи охоплюють чимало складних етапів аналізу, використання потенційно шкідливих розчинників, таких як 1,1,1-трихлоретан, хлороформ, 1,2-дихлорбензол і бензол. Аніонні ПАР пропонують визначати у вигляді іонних асоціатів з катіонними барвниками шляхом розчинення в етанолі і подальшим вимірюванням поглинання [9, 10]. У праці [11] показана можливість використання такого підходу для визначення неіоногенних ПАР.

Неіоногенні поверхнево-активні речовини не утворюють іонів у водних розчинах і, отже, сумісні з іншими типами поверхнево-активних речовин. Такі характеристики дають можливість формувати комплекси з лужними металами, зокрема калієм, рубідієм, та іонні асоціати з аніонними барвниками етилового ефіру тетрабромфенолфталеїну [2].

Добре відома стандартна нефелометрична методика визначення ПАР з реактивом Неслера [12]. Проте широке використання цього стандарту в повсякденній практиці аналітичних лабораторій суттєво ускладнене доступністю нефелометричного устаткування.

Отже, актуальною залишається потреба в простій та надійній методиці визначення одних з найпоширеніших органічних поліютантів НПАР з використанням доступного устаткування. Головним завданням праці – модифікувати нефелометричний метод визначення НПАР з реактивом Неслера [12] на турбідиметричний, який дає змогу використовувати доступні в більшості лабораторій спектрофотометри та/або фотоелектроколориметри.

Для одержання зависів у взаємодії НПАР з реактивом Неслера використано пропис стандарту ПНД Ф 14.1:2.247-07 [12].

У мірні колби на 50,0 мл вводять 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл вихідного стандартного розчину НПАР концентрації 100,0 мкг/мл та доводять до мітки дистильованою водою. Одержані розчини з титром 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг/мл відповідно, переносять у хімічні стакани на 100 мл, додають 0,6 мл концентрованої нітратної кислоти, перемішують та додають 1,0 мл реактиву Неслера. Розчини залишають на годину.

Турбідиметричні спектри одержували на спектрофотометрі Ulab S 108 UV з використанням кварцової кювети з $l = 1,0$ см (рис. 1). Градуйовані залежності визначення НПАР з реактивом Несслера одержані за різних довжин хвиль (рис. 2). З метою вибору оптимального світлофільтра для фотоелектроколориметрів типу КФК 2 або КФК 2 МП розраховано метрологічні характеристики прямолінійних залежностей мутності розчинів від концентрації НПАР у межах довжин хвиль 400–450 нм з кроком 5 нм (табл. 1). Аналіз одержаних результатів свідчить про зменшення розкиду точок прямолінійних залежностей зі збільшенням довжини хвилі. Варто зазначити, що подальше збільшення довжини хвилі є недоцільним, оскільки зменшується величина аналітичного сигналу. Отже, для апробації модифікованої методики на фотоелектроколориметрі КФК 2 МП оптимальним є світлофільтр з $\lambda = 440$ нм.

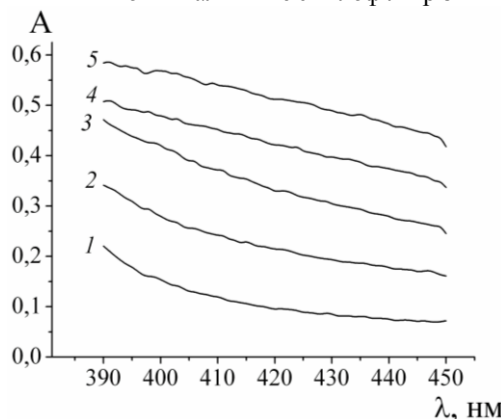


Рис. 1. Турбідиметричні спектри мутності розчинів у взаємодії НПАР з реактивом Несслера за різної концентрації поверхнево-активної речовини (мкг/мл): 1 – 2,0; 2 – 4,0; 3 – 6,0; 4 – 8,0; 5 – 10,0; $l=1,0$ см

Fig. 1. Turbidimetric spectra of solutions turbidity during the interaction of the nonionic surfactant with the Nessler's reagent at various concentration of the surfactant ($\mu\text{g/mL}$): 1 – 2,0; 2 – 4,0; 3 – 6,0; 4 – 8,0; 5 – 10,0; $l=1,0$ cm

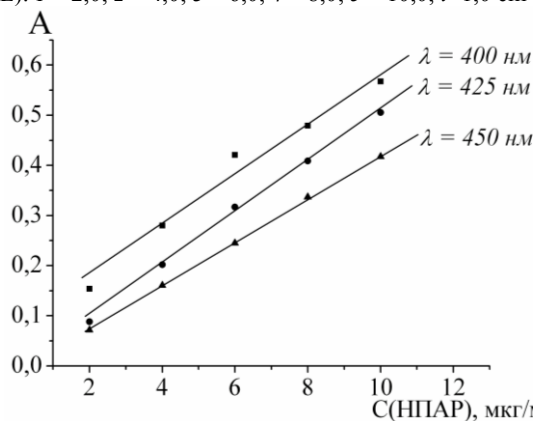


Рис. 2. Градуйовані залежності визначення НПАР з реактивом Несслера, одержані за різних довжин хвиль

Fig. 2. The graduation curves obtained at different wavelengths for the determination of the nonionic surfactant using the Nessler's reagent

Таблиця 1

Метрологічні характеристики прямолінійних залежностей мутності розчинів від концентрації НПАР ($A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C$) за різних довжин

Table 1

Metrological characteristics of straight dependencies of solutions turbidity on the nonionic surfactant concentration ($A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C$) at various wavelengths

λ , нм	a	Δa	b	Δb	$(\Delta b/b) \cdot 100\%$	R
400	0,07208	0,03007	0,05136	0,00453	8,8	0,9885
405	0,0411	0,02296	0,05289	0,00346	6,5	0,9936
410	0,0299	0,02051	0,0525	0,00309	5,9	0,9948
415	0,01529	0,01838	0,05275	0,00277	5,3	0,9959
420	0,00158	0,01294	0,05207	0,00195	3,7	0,9979
425	0,00816	0,00999	0,05208	0,00151	2,9	0,9988
430	-0,00981	0,00797	0,05068	0,0012	2,4	0,9992
435	-0,01506	0,00608	0,05023	0,0009	1,8	0,9995
440	-0,01728	0,00561	0,04861	0,0008	1,6	0,99955
445	-0,0208	0,0043	0,04729	0,0006	1,3	0,9997
450	-0,01374	0,00291	0,04336	0,0004	0,92	0,99985

Модифіковану турбідиметричну методику визначення НПАР апробовано на зразках технологічних розчинів флюсу з регламентованим вмістом поверхнево-активної речовини, які використовують у виробництві гальванопокриття (табл. 2). Заміна спектрофотометра Ulab S 108 UV на фотоелектроколориметр КФК 2 МП не призводить до суттєвого зростання похибки визначення, а можливість заміни кювети до $l = 5,0$ см передбачає підвищення чутливості методики.

Таблиця 2

Визначення НПАР у зразках технологічних розчинів флюсу з регламентованим вмістом поверхнево-активної речовини ($\lambda = 440$ нм; $l = 1,0$ см; $n=5$; $P=0,95$)

Table 2

Determination of the nonionic surfactant in samples of flux technological solutions with the regulated content of the surfactant ($\lambda = 440$ nm; $l = 1.0$ cm; $n = 5$; $P = 0.95$)

Зразок	КФК 2 МП	Ulab S 108 UV	Задекларований вміст
I	0,19±0,01	0,20±0,01	0,20
II	0,33±0,02	0,32±0,01	0,30
III	0,52±0,02	0,52±0,02	0,50
IV	0,50±0,03	0,48±0,02	0,50
V	0,52±0,02	0,52±0,02	0,50

Отже, проведено модифікацію стандартного нефелометричного визначення НПАР (ПНД Ф 14.1:2.247-07) та розроблено турбідиметричний метод, що значно розширює можливості прикладних й аналітичних лабораторій підприємств та установ щодо контролю вмісту одних з найпоширеніших органічних поліютантів – неіоногенних поверхнево-активних речовин в об'єктах різного походження з використанням простого обладнання, наприклад, КФК 2 або КФК 2 МП.

1. *Savvin S. B, Chernova R. K., Shtykov S. N.* Surface-active Substances. Moscow : Nauka, 1991. 251 p. (in Russian).
2. *Kamaya M., Sugimoto H., Yamaguchi Yo.* A Simple and Rapid Method for the Detection of Non-Ionic Surfactants // American Journal of Analytical Chemistry. 2014. Vol. 5. P. 1121–1128. DOI: [10.4236/ajac.2014.516119](https://doi.org/10.4236/ajac.2014.516119)
3. *Boyd-Boland A., Pawliszyn J.* Solid-Phase Microextraction Coupled with High-Performance Liquid Chromatography for the Determination of Alkylphenol Ethoxylate Surfactants in Water // Analytical Chemistry. 1996. Vol. 68. P. 1521–1529. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac950902w>
4. *Sanemasa I., Oota A., Aoi K., Zheng J. Z.* On Glass Separatory Funnel Wall of Anionic Surfactants by Ion Association with Methylene Blue // Analytical Sciences. 2002. Vol. 18. P. 347–350. DOI: <https://doi.org/10.2116/analsci.18.347>
5. *Olkowska E., Polkowska Z., Namieśnik J.* Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples // Talanta 2012. Vol. 88. P. 1–13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.10.034>
6. *Galović O., Samardžić M., Hajduković M., Sak-Bosnar M.* A new graphene-based surfactant sensor for the determination of anionic surfactants in real samples // Sensors and Actuators B. Chemical. 2016. Vol. 236. P. 257–267. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.166>
7. *Crisp P., Eckert J., Gibson N., Webster I.* An Extraction-Spectrophotometric Method for the Determination of Non-Ionic Surfactants // Analytica Chimica Acta. 1981. Vol. 123. P. 355–357. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)83195-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)83195-0)
8. *Lavra V. M.* Microextraction Separation, Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Sodium Dodecyl Sulfate as an Ion Associate with Quinaldine Red // Bulletin of Dnipropetrovsk University. Ser. Chem. 2014. Vol. 22, No. 1. P. 45–51.
9. *Kamaya M., Tomizawa Y., Nagashima K.* Spectrophotometric Determination for the Determination of an Anionic Surfactant without Liquid-Liquid Extraction // Analytica Chimica Acta. 1998. Vol. 362. P. 157–161.
10. International Standard ISO 7875/1-1984. Water quality. Determination of surfactants. P. 1. Determination of anionic surfactants by methylene blue spectrometric method. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:7875:-1:ed-2:v1:en>
11. *Sawada K., Satoh K., Haruta C., Kikuchi Y.* Partition and Complex Formation of Alkali Metal Ion with Long Chain Poly(Oxyethylene) Derivatives in 1,2-Dichloroethane // Physical Chemistry Chemical Physics. 1999. Vol. 1. P. 2737–2741. DOI: <https://doi.org/10.1039/A901431D>
12. NND F 14.1:2.247-07. Quantitative chemical analysis of waters. Method for performing measurements of mass concentrations of non-ionic SAS.

**MODIFIED TURBIDIMETRIC METHOD FOR THE
DETERMINATION OF NON-IONIC SURFACTANTS
WITH NESSLER'S REAGENT**

O. Tymoshuk*, I. Patsay, S. Tymoshuk, P. Rydchuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: otymoshuk@ukr.net*

The standard nephelometric method for the determination of non-ionic surface-active substances using Nessler's reagent on the turbidimetric version of photometry has been modified. In order to obtain the suspension at the interaction of non-ionic surfactants with the Nessler's reagent, the method described in the standard PND F 14.1: 2.247-07 has been applied. The turbidimetric spectra on a spectrophotometer using a quartz cuvette with a thickness of the absorbing layer at 1.0 cm have been obtained. The calibration curve for turbidimetric determination of non-ionic surface-active substances using Nessler's reagent at different wavelengths (400 nm, 425 nm and 450 nm) has been obtained. To select the optimal filter for the photoelectrocolorimeter of type KFK 2 or KFK 2 MP, the metrological characteristics of the rectilinear dependencies of the turbidity of solutions from the concentration of non-ionic surface-active substances in a wavelength range of 400–450 nm have been calculated. The analysis of the obtained results indicates the reduction of the scattering of points of linear dependencies with an increasing wavelength. Therefore, the filter with a wavelength of 440 nm fits the best the used KFK 2 MP photoelectrocolorimeter showing the minimal error of measurements. The method of determination of non-ionic surfactants has been validated on the samples of technological solutions of flux with a regulated content of surface-active substances used in the production of electroplating. Replacing the spectrophotometer with a photoelectrocolorimeter does not result in a significant increase of the determination error but widely expands the capabilities of applied and analytical laboratories in control of the contents of some of the most common organic pollutants – non-ionic surfactants in objects of different nature.

Keywords: turbidimetry, non-ionic surfactants, nephelometry.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2017
Прийнята до друку 11.04.2018