

УДК 543.38:543.395

**СОРБЦИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА
ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОННЫХ ПАВ**

С.А. Доленко, В.В. Попова

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

Поступила 01.04.2011 г.

Изучены сорбция основного красителя метиленового синего на пенополиуретане и влияние на нее добавок додецилсульфата натрия. Разработана сорбционно-фотометрическая методика определения 5 – 30 мкг додецилсульфата натрия при объеме пробы 25 см³.

Ключевые слова: додецилсульфат натрия, метиленовый синий, пенополиуретан, сорбционно-фотометрическое определение.

Введение. В связи с широким применением ПАВ в различных отраслях народного хозяйства, а также с их способностью ухудшать органолептические характеристики воды и неблагоприятно влиять на процессы самоочищения водоемов определение ПАВ в водах любого типа является одной из актуальных задач в области охраны окружающей среды. Особенно это касается анионных ПАВ (АПАВ), как наиболее распространенных среди существующих классов ПАВ [1]. В настоящее время известно большое количество физико-химических методов определения АПАВ: электрохимические [2 – 3], спектрофотометрические [4 – 7], титриметрические [7], хроматографические [8–10]. Однако, несмотря на широкий спектр существующих методов, массовое использование при анализе объектов окружающей среды они не нашли. На протяжении многих десятков лет наиболее широко применяется лишь экстракционно-фотометрический метод с использованием метиленового синего (МС), который и лежит в основе стандартных методик определения АПАВ во многих странах [11 – 13]. При этом трудоемкость проведения анализа данным методом, обусловленная необходимостью применения многократной экстракции, а также использование токсических органических растворителей создают некоторые неудобства при массовых определениях.

© С.А. ДОЛЕНКО, В.В. ПОПОВА, 2012

В настоящей работе изучена возможность альтернативного твердофазно-фотометрического определения АПАВ в виде их ионного ассоциата (ИА) с МС. Использование основных красителей для твердофазно-фотометрических определений ограничено их относительно хорошей сорбцией на многих твердых поверхностях. В связи с этим целью наших исследований было изучение сорбции основного красителя на твердой поверхности при разных условиях и оценка возможности ее аналитического применения для определения АПАВ. В качестве твердого носителя использовали пенополиуретан (ППУ), который вследствие своей прозрачности, химической и механической прочности, дешевизны и доступности хорошо зарекомендовал себя для сорбционно-фотометрического определения некоторых металлов и ряда органических соединений [5, 14].

Методика эксперимента. В работе использовали основной краситель МС квалификации "ч.д.а.", содержащий 98% основного вещества; в качестве АПАВ – стандартный образец синтетических ПАВ (додецилсульфат натрия (ДДСН)), содержащий 99,3% основного вещества.

Использовали ППУ на основе простых эфиров (М-140, Обуховский паралоновый завод). Таблетки ППУ диаметром 13 мм выбивали металлическим пробойником из листового полимера толщиной 5 мм и очищали, как указано в работе [5].

Сорбцию МС при наличии и в отсутствие ДДСН на ППУ изучали в статическом режиме. Для этого в конические колбы емкостью 100 см³ помещали предварительно приготовленный в мерных колбах рабочий раствор, содержащий пробу воды, необходимые реактивы и таблетку ППУ, из которой стеклянной палочкой удаляли пузырьки воздуха. Колбы встряхивали на механическом вибраторе до достижения сорбционного равновесия. Остаточную концентрацию МС в водном растворе определяли по собственному поглощению красителя при $\lambda = 650$ нм.

Для установления механизма сорбции красителя были проведены спектрофотометрические исследования и изучены изотермы поверхностного натяжения (σ) его растворов. Измерение σ проводили по методу втягивающейся пластинки (метод Вильгельми) [7]. Необходимые значения рН создавали растворами H₂SO₄, NaOH, а также фосфатным буферным раствором и контролировали с помощью рН-метра рН-262. Для создания постоянной ионной силы в качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор NaCl. Диффузное отражение измеряли на колориметре Spekol-11 с соответствующей приставкой, спектры поглощения и оптические плотности – на спектрофотометрах СФ-26 и Specord М-40.

Результаты и их обсуждение. Изучено извлечение МС из водных растворов таблетками ППУ при наличии и в отсутствие АПАВ. Степень извлечения красителя существенным образом зависит от рН раствора и его концентрации. При рН < 4 (рис. 1, а, кривая 1) и концентрации краси-

теля < 150 мкМ (рис. 1, б, кривая 1) МС практически не извлекается ППУ. При дальнейшем увеличении рН происходит плавное усиление окраски таблетки ППУ. Введение ДДСН в водные растворы красителя улучшает извлечение последнего при помощи ППУ. Это иллюстрируют величины аналитических сигналов соответствующих таблеток ППУ (рис. 1, а, б, кривые 2), что и обуславливает возможность разработки методики определения ДДСН в такой системе.

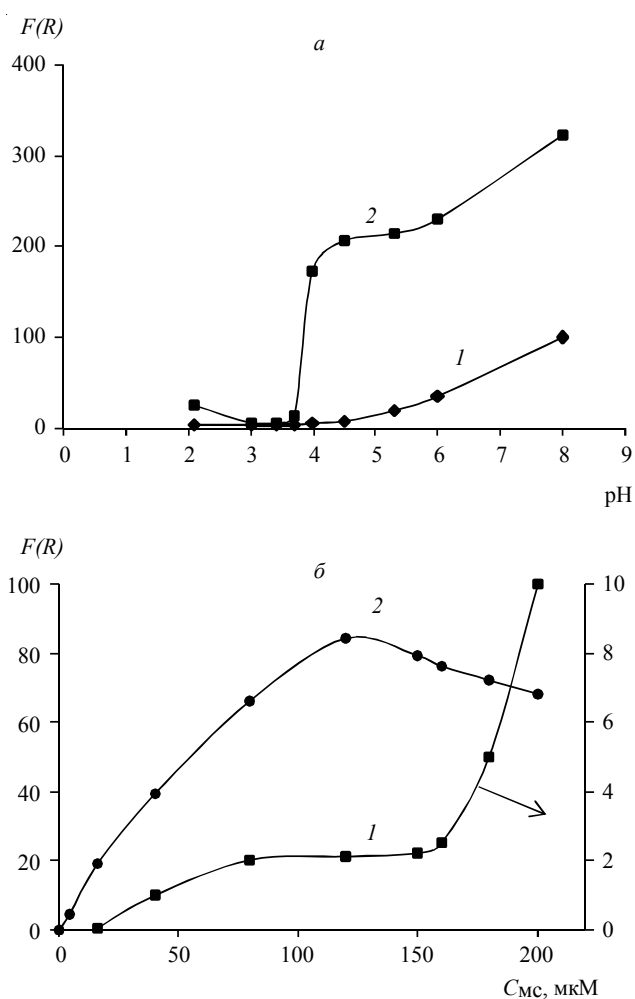


Рис. 1. Зависимость поглощения таблеток ППУ, обработанных раствором метиленового синего, от рН (а) и концентрации красителя при рН 4,5 (б) в отсутствие (1) и при наличии (2) 14,4 мкг ДДСН.

Для установления механизма извлечения МС таблетками ППУ построены начальные участки изотерм сорбции этого красителя при разных значениях рН. Изотермы сорбции МС для исследованного интервала

pH по классификации Гильса можно отнести к S-типу (рис. 2), указывающему на то, что сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом [15]. Молекулы МС скорее взаимодействуют друг с другом, образуя агрегаты, чем сорбируются на ППУ. О способности МС образовывать димеры уже упоминалось в работах [16,17]. На образование димеров при относительно низких концентрациях МС указывает и характер изменений в спектрах поглощения водных растворов данного красителя в зависимости от его концентрации. Так, спектр поглощения МС при $pH > 2$ характеризуется наличием двух максимумов, отвечающих за моноформу ($\lambda_{\text{макс}} = 667 \text{ нм}$) и димерную форму красителя ($\lambda_{\text{макс}} = 612 \text{ нм}$) (рис. 3). При повышении концентрации красителя наблюдается уменьшение поглощения моноформы МС при увеличении поглощения димеров.

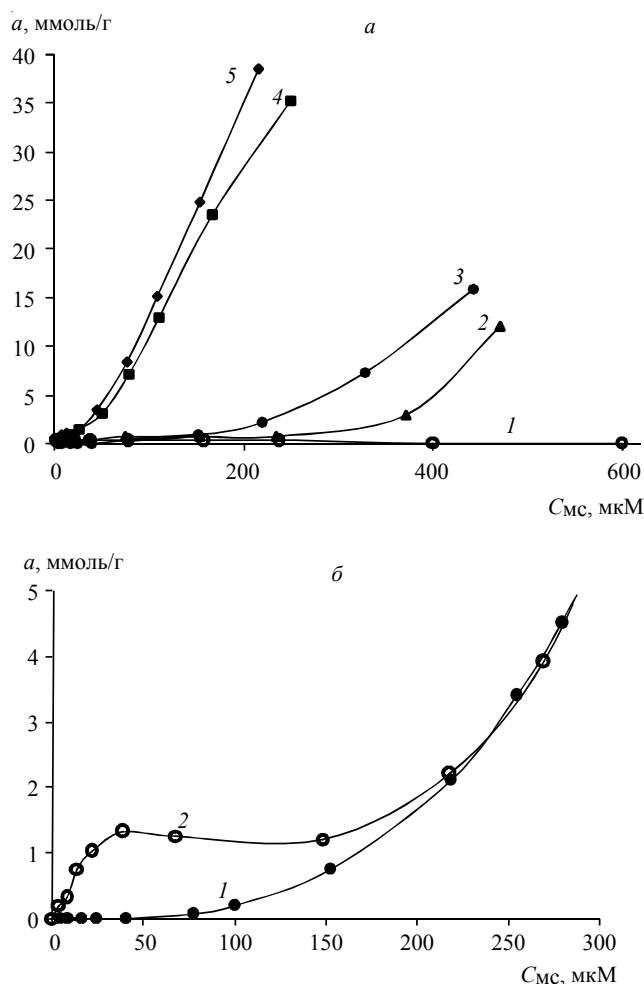


Рис. 2. Начальные участки изотерм сорбции метиленового синего в отсутствие (а) и при наличии 20 мкМ ДДСН, pH 4 (б). Значения pH (а): 1,8 (1), 2,3 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5).

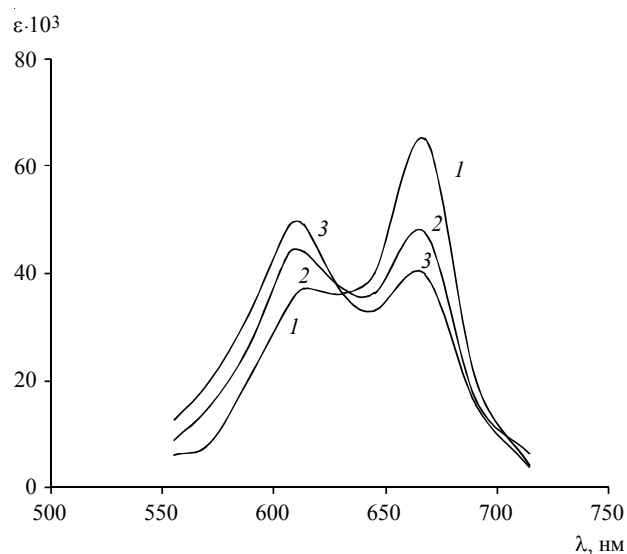


Рис. 3. Спектры поглощения растворов метиленового синего при концентрациях, мкМ: 20 (1), 80 (2), 240 (3). рН 4,3.

Кривая насыщения МС и зависимость молярного коэффициента светопоглощения (ϵ) от концентрации красителя в исследуемом концентрационном интервале носят ступенчатый характер, подтверждающий присутствие в водном растворе различных форм красителя (рис. 4), а именно: моноформы (до 40 мкМ), димера красителя (80 – 160 мкМ) и его агрегатов (240 мкМ и более).

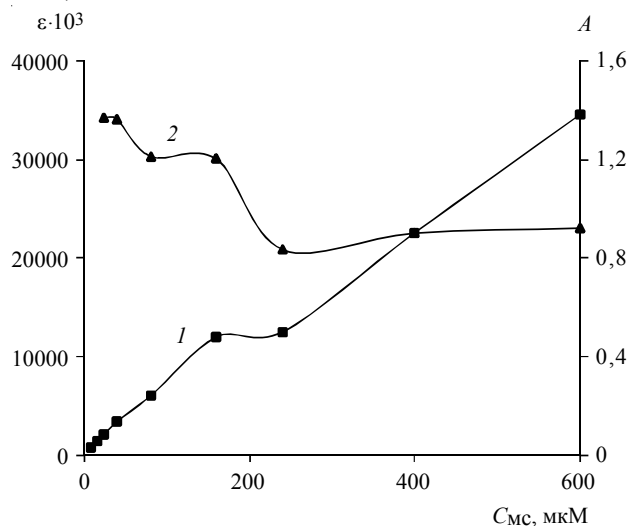


Рис. 4. Зависимость оптической плотности насыщения метиленового синего (1) и молярного коэффициента светопоглощения (2) от концентрации красителя. рН 4,3; $\lambda = 650$ нм.

Изотерма поверхностного натяжения подтверждает образование агрегатов МС и позволяет установить так называемую критическую концентрацию агрегации красителя, которая в условиях эксперимента (рН 4, ионная сила – 0,1) составляет ~1,1 мМ (рис. 5). Причем начало снижения поверхностного натяжения наблюдается при концентрации МС ~ 240 мкМ, что хорошо коррелирует с началом образования агрегатов, наблюдаемых спектрофотометрическим методом.

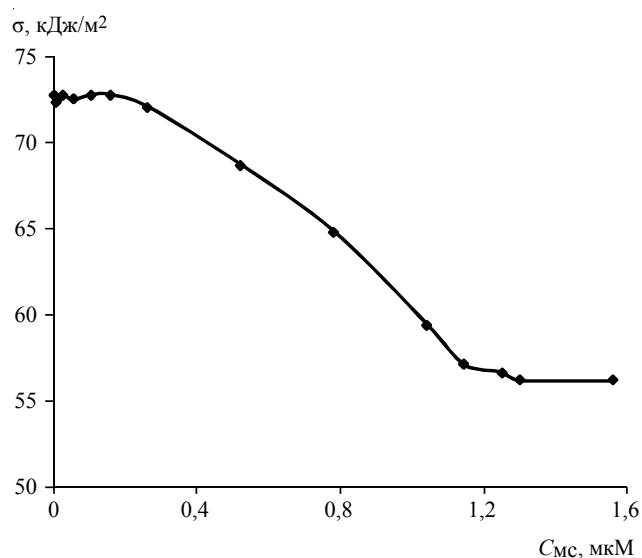


Рис. 5. Изотерма поверхностного натяжения раствора метиленового синего. рН 4,1; $m = 0,1$; $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Сопоставление результатов спектрального исследования, изотерм поверхностного натяжения и сорбции МС позволило установить, что сорбция красителя на таблетках ППУ непосредственно связана с его агрегацией (см. рис. 2, 5).

Введение АПАВ в водные растворы красителя улучшает его сорбцию на таблетках из ППУ, что показано на рис. 2, б, кривая 2. Ход изотермы сорбции красителя свидетельствует, что МС сорбируется, по крайней мере, в виде двух форм в представленном интервале концентраций, а именно в виде ИА с АПАВ (первый участок кривой) и ИА с МС (второй участок).

Для выяснения причины зависимости сорбции красителя от рН проанализированы оптические свойства водных растворов и спектры хлороформных экстрактов МС при разных значениях рН (рис. 6).

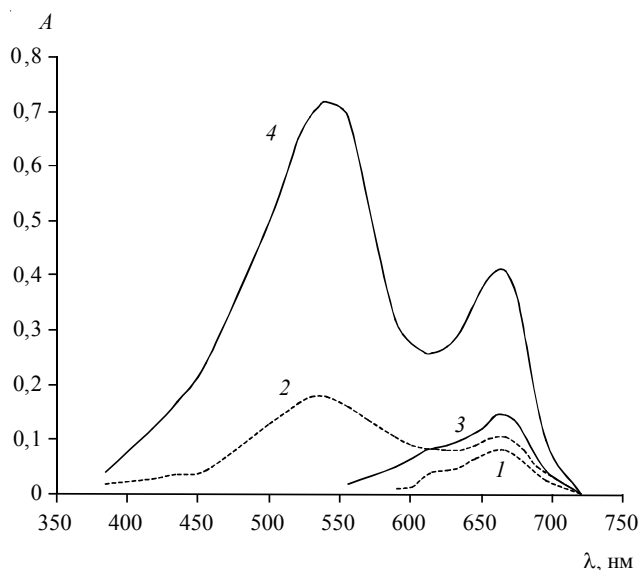


Рис. 6. Спектры хлороформных экстрактов метиленового синего при рН 4 (1,3) и 10 (2,4). C_{MC} , мкМ: 80 (1,2), 400 (3,4). $l = 1$ см.

Установлено, что молярный коэффициент светопоглощения водных растворов МС при 667 нм в интервале рН 2 – 4 постоянен и составляет $\sim 30000 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При увеличении рН раствора в интервале 4 – 6 происходит резкое повышение молярного коэффициента светопоглощения МС до 55400, который при дальнейшем возрастании рН не изменяется. В то же время, как принято считать, спектральные свойства данного красителя в интервале рН 2 – 12 не должны зависеть от рН раствора. Хлороформные вытяжки МС при рН 4 и 10 также указывают на то, что он находится в двух различных формах, которые по-разному экстрагируются органическим растворителем (см. рис. 6). Так, при рН 4 МС практически не извлекается хлороформом (см. рис. 2, кривые 1, 3). При этом спектр МС аналогичен водному спектру неагрегированной формы красителя. При рН 10 МС экстрагируется более эффективно и его спектр существенно отличается от предыдущего – доминирует агрегированная форма красителя с $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм (см. рис. 2, кривые 2, 4).

В этой связи объяснить скачкообразную зависимость от рН как оптических, так и сорбционных свойств МС характеристиками окрашенной формы последнего не представляется возможным. Однако известно, что восстановленная неокрашенная форма данного соединения в указанном интервале рН изменяет свои свойства ($pK_1=4,52$, $pK_2=5,85$) [18]. Поэтому можно считать, что метиленовый белый, который практически всегда является примесью в торговом препарате МС, существенно влияет на его спектральные и сорбционные свойства, что особенно ощутимо при рН $\geq \sim 5$.

Результаты проведенных исследований послужили основой для разработки методики сорбционно-фотометрического определения АПАВ.

В мерные колбы на 25 см³ вводили анализируемую пробу, содержащую от 5 до 30 мкг ДДСН, добавляли 3 см³ 1,2·10⁻³ М раствора метиленового голубого, *n* см³ 0,03 М раствора Н₂SO₄ (до рН 4 – 4,5) и доводили до метки дистиллированной водой. Содержимое мерных колб переносили в конические колбы на 100 см³, помещали подготовленную соответствующим образом таблетку ППУ, придавливая ее стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха, встряхивали колбу на механическом вибраторе до достижения сорбционного равновесия. Таблетку вынимали и отжимали между листами фильтровальной бумаги. После высушивания на воздухе в течение 3 – 4 мин измеряли ее диффузное отражение при 650 нм.

Концентрацию АПАВ определяли по градуировочному графику, для построения которого использовали стандартные растворы ДДСН. Градуировочный график строили в координатах $F - C$, где C – концентрация ДДСН, F – функция Кубелки-Гуревича-Мунка, $F = (1 - R)^2/2R \sim \epsilon C$.

Данная методика позволяет определять додецилсульфат натрия при его концентрации 5 – 30 мкг в 25 см³.

Выводы. Установлено, что сорбция красителя на пенополиуретане связана с его агрегацией, которая, в свою очередь, зависит от концентрации МС и рН раствора. При рН < 4 МС в широком концентрационном интервале практически не сорбируется ППУ (до ~ 200 мкМ). Введение АПАВ при указанных условиях значительно улучшает сорбцию данного красителя, что и послужило основанием для разработки методики их количественного определения при использовании исследованной системы.

Резюме. Вивчено сорбцію основного барвника метиленового синього на пінополіуретані та досліджено вплив на неї добавок додецилсульфату натрію. Розроблена сорбційно-фотометрична методика визначення 5 – 30 мкг додецилсульфату натрію при об'ємі проби 25 см³.

S.A. Dolenko, V.V. Popova

SORPTION METHYLENE BLUE ON POLYURETHANE FOAMS AND ITS APPLICATIONS FOR DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS

Summary

The sorption of basic dye methylene blue on polyurethane foams is studied and influence on it of additives sodium dodecyl sulfate is investigated. The sorption-photometric method of determination 5 – 30 mkg sodium dodecyl sulfate at the volume of test of 25 cm³, is developed.

Список литературы

- [1] *Миголь В.И., Ковалев В.М., Шульце К.* // Материалы Междунар. симп. "Дни ПАВ, Киев-2002" (Киев, 22–23 мая 2002 г.). – Киев, 2002. – С. 21 – 22.
- [2] *Matesic-Puac R., Bilic M., Ggrabaric B. S.* // *Sensor and Actuators.* – 2005. – **106.** – P.221 – 228.
- [3] *Lizondo-Sabater J., Martinez-Manez R., Sansenon F.* // *Talanta.* – 2008. – **75.** – P. 317 – 325.
- [4] *Kataya M., Tomizava Y., Nagashima K.* // *Anal. Chim. Acta.* – 1998. – **362.** – P. 157.
- [5] *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Рунов В.К.* // Журн. аналит. химии. – 1996. – **51,** №6. – С. 600 – 604.
- [6] *Yatamoto K., Oka M.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – **455.** – P. 83 – 92.
- [7] *Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнголь С.И.* Поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона. – М.: Химия, 1988. – 200 с.
- [8] *Liu X., A.Pohl Ch., Weiss J.* // *J. Chromatogr.* – 2006. – **1118.** – P. 29 – 34.
- [9] *Lara-Martin P. A., Gomez-Parra A., Gonzalez-Mazo E.* // *Ibid.* – 2006. – **1137.** – P.188 – 197.
- [10] *Lanfang H. Levine, Jay L. Garland, Jodie V. Johnson* // *Ibid.* – 2004. – **1062.** – P.217 – 225.
- [11] *ДСТУ ISO 7875-1.* Якість води. Визначення поверхнево-активних речовин. Ч. 1. Метод визначення вмісту аніонних поверхнево-активних речовин вимірюванням індексу метиленового блакитного (на затвердженні).
- [12] *Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод.* – Изд. 3-е. – М.: СЭВ, 1977. – Ч.1. – 831 с.
- [13] *Standard method for the examination of water and waste water.* American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation. – Washington: DC, 1989. – P. 5 – 59.
- [14] *Кузьмина Е.В., Хатунцева Л.Н., Дмитриенко С.Г.* // Журн. аналит. химии. – 2008. – **63,** № 1. – С. 40 – 46.
- [15] *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел* / Пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
- [16] *Tafilo P.A.R., Queiros R.B., Gonzalez G.-A.* // *Spectrochim. Acta, A.* – 2009. – **76.** – P. 295 – 300.
- [17] *Contineanu M., Bercu C., Contineanu I., Neacsu A.* // *Analele Universitatii din Bucuresti-Chimie (serie noua).* – 2009. – **18,** N 2. – P. 29 – 37.
- [18] *Индикаторы* / Под ред. Э.Бишопа: В 2-х т. – М.: Мир, 1976. – Т.2. – 446 с.