

С.А. Доленко, Е.Ю. Алексеенко, Н.Ф. Кущевская

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АПАВ С МЕТИЛЕНОВЫМ СИНИМ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Проведена оценка возможности применения стандартного экстракционно-фотометрического метода определения анионных ПАВ с использованием метиленового синего при анализе окрашенных природных вод. Показано существенное влияние гуминовых кислот на правильность определения анионных ПАВ данным методом. Предложены пути устранения мешающего влияния гуминовых кислот при анализе природных объектов.

Ключевые слова: анионные ПАВ, гуминовые и фульвокислоты, экстракционно-фотометрическое определение.

Введение. Несмотря на широкий спектр применения, анионные ПАВ (АПАВ) оказывают негативное воздействие на экологию и организм человека. Попадая с промышленными и коммунальными сточными водами в природные водоёмы, они активно участвуют в процессах перераспределения других загрязняющих веществ, таких, как канцерогенные вещества, пестициды, нефтепродукты, тяжёлые металлы и другие, активизируя их токсическое действие. В этой связи надежное определение АПАВ в природных объектах является важной экологической задачей, позволяющей прогнозировать и предотвращать загрязнение токсическими веществами. При этом следует отметить, что для надежного и правильного определения АПАВ необходимо учитывать сложный состав органических и неорганических веществ, которые постоянно содержатся в неочищенных водах, а также процессы, протекающие в них. Так, благодаря своей растворимости в диапазоне рН 2 – 10 гуминовые кислоты (ГК), постоянно присутствующие практически во всех природных водоемах и образующиеся в результате разложения растительных и животных организмов, могут существенно влиять как на результаты определения АПАВ, так и на их свойства. Водорастворимые ГК вследствие своей амфолитной природы способны за счет гидрофобных взаимодействий связывать АПАВ, делая невозможным правильность их определения стандартными методами.

Цель данной работы – оценка возможности использования экстракционно-фотометрического метода с применением метиленового синего для определения АПАВ в водах, содержащих гуминовые вещества.

© С.А. ДОЛЕНКО, Е.Ю. АЛЕКСЕЕНКО, Н.Ф. КУЩЕВСКАЯ, 2011

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовали модельные растворы АПАВ, речную (р.Днепр, г.Киев), морскую (г.Коктебель), озерную (г.Дрогобыч) и артезианскую (г.Киев) воды. В качестве АПАВ применяли стандартный образец состава синтетических ПАВ ДСЗУ 163.4-98 (додецилсульфат натрия (ДДСН), содержащий 99,3% основного вещества, а также коммерческий препарат ГК фирмы "Aldrich" и препарат фульвокислоты (ФК), выделенной из днепровской воды путем сорбции на амберлитовой смоле XAD-2 после осаждения ГК из щелочного экстракта.

Анализ АПАВ проводили по экстракционно-фотометрической методике с метиленовым синим [1 – 3]. Выбор метода анализа обусловлен тем, что, несмотря на большое разнообразие существующих методов определения АПАВ, этот метод до сих пор является стандартным при анализе объектов окружающей среды во многих странах мира. Значения pH измеряли с помощью pH-метра pH-262, оптическую плотность – на спектрофотометре СФ-26.

Результаты и их обсуждение. Исследовано влияние растворимых гуминовых и фульвокислот на экстракционно-фотометрическое определение АПАВ в виде их ионного ассоциата (ИА) с метиленовым синим в модельных растворах и природных водах. Эксперимент проводили в условиях, когда био- и УФ-разложением можно было пренебречь, а именно: модельные растворы с АПАВ насыщали хлороформом согласно ISO 7875-1:1996 и хранили в темном месте в конических колбах с притертыми пробками в течение 26 сут. В качестве количественной характеристики, оценивающей возможности этого метода, была выбрана процентная мера правильности определения, либо открываемость ($R, \%$). Данные по определению ДДСН после хранения проб при указанных условиях представлены в табл. 1. Правильность определения АПАВ в отсутствие ГК после хранения проб в течение 26 сут составляла ~ 94 %. Небольшое отклонение от правильности определения может быть обусловлено сорбцией АПАВ на стенках посуды. Введение ГК в исходные растворы АПАВ существенно снижало правильность их определения. Так, в присутствии 4,0 мг/дм³ ГК можно определить данным методом лишь ~ 30% ДДСН (см. табл.1).

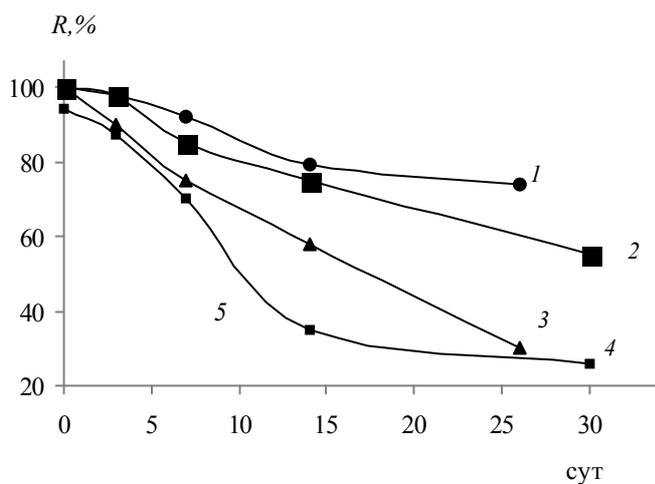
Установлено, что правильность экстракционно-фотометрического метода определения АПАВ в присутствии ГК практически не зависит от концентрации АПАВ в исследованном концентрационном диапазоне (см. табл.1), а зависит от температуры, продолжительности контакта, концентрации и гидрофобности гуминовых веществ (рисунок, табл. 2). Открываемость ДДСН в присутствии ГК с увеличением продолжительности контакта фаз уменьшается, причем для концентраций ГК > 1 мг/дм³ данная зависимость более существенна (см. рисунок, кривая 3). Повы-

шение температуры до 25°C приводит к еще более резкому изменению величины открываемости АПАВ в зависимости от продолжительности контакта фаз (кривая 5).

Таблица 1. Оценка правильности экстракционно-фотометрического определения ДДСН в модельных растворах в присутствии и отсутствии гуминовой кислоты

Введено АПАВ, мг/дм ³	<i>R</i>	<i>R</i> _(ГК)
	%	
0,1	85±6	28±3
0,5	87±4	30±2
2,0	92±5	31±2
5,0	90±3	28±2

Примечание. $C_{ГК} = 4$ мг/дм³, $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$, $t = 26$ сут, $n = 3$.



Зависимость открываемости экстракционно-фотометрического определения ДДСН в природных водах в присутствии различных добавок гуминовой и фульвокислот от продолжительности их контакта. $m_{АПАВ} = 14,4$ мкг, $T = (18 \pm 2)^\circ\text{C}$ (1 – 4), $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ (5). $C_{ГК}$, мг/дм³: 1 (1); 3,3 (2); 5 (3); 15 (4); 4 (5)

Зависимость открываемости ДДСН от концентрации и гидрофобности ГК представлена в табл.2. Показано, что ГК через 9 сут после сливания растворов при 20°C и их концентрации 1 мг/дм³ позволяют определять 93% ДДСН, при 5 мг/дм³ – 78, а при 15 мг/дм³ – лишь 50%. При этом

менее гидрофобные ФК мало влияют на правильность определения АПАВ. Так, при 60 мг/дм³ ФК открываемость ДДСН составляет 95, при 130 мг/дм³ – 88%. Природные воды нашего региона с более высоким содержанием ФК встречаются редко. Следует отметить, что при совместном присутствии влияние ФК на открываемость АПАВ также незначительно (см. табл. 2). Таким образом, основной вклад в нарушение правильности определения АПАВ данным методом вносят более гидрофобные ГК.

Таблица 2. Оценка правильности экстракционно-фотометрического определения ДДСН в модельных растворах, содержащих различные добавки гуминовой и фульвокислот ($n = 3$; $P = 95$)

Введено, мг/дм ³		R, %	Введено, мг/дм ³		R, %
C _{ГК}	C _{ФК}		C _{ГК}	C _{ФК}	
1	–	93±2	–	130	88±2
5	–	78±3	1	60	90±2
15	–	50±3	5	130	73±3
–	60	95±1	15	40	51±2

Примечание. C_{АПАВ} = 0,288 мг/дм³, T = 25°C, продолжительность определения – 9 сут.

Оценка правильности экстракционно-фотометрического метода определения АПАВ на природных объектах подтверждает это предположение. Открываемость ДДСН в озерной воде, содержащей 15,3 мг/дм³ ГК и 33,5 мг/дм³ ФК, со временем уменьшается до ~ 30%. К тому же в речной воде, содержащей меньшее количество ГК и большее ФК (3,3 мг/дм³ ГК и 68,3 мг/дм³ ФК), ДДСН открывается на 80 – 90%.

Следует отметить, что уменьшение открываемости обусловлено тем, что водорастворимые ГК за счет гидрофобных взаимодействий способны связывать АПАВ. При этом они оба остаются органическими анионами, не теряющими своей способности образовывать ИА с метиленовым синим. Действительно, в данной системе наблюдается образование таких ассоциатов. Однако вследствие относительно высокой гидрофильности ГК при экстракционно-фотометрическом определении они флокусируются на поверхности раздела фаз, не переходя в органическую фазу, что и приводит к существенному занижению результатов определения АПАВ стандартным методом. При этом следует подчеркнуть, что используемый в методике прием отделения АПАВ от элементов матрицы путем отгонки в этилацетат [1] не позволяет устранить мешающее влияние ГК.

В данном случае АПАВ отгоняются в этилацетат вместе с ГК. Избежать данного негативного влияния ГК можно при помощи замены отгонки в растворитель на твердофазную экстракцию, которая в последнее время наиболее широко используется для отделения и концентрирования АПАВ. В качестве твердых поверхностей при выделении последних из природных вод используют кремнеземы (окта (C_8) или октадецил (C_{18}) кремнезем) [4 – 6], Amberlite XAD-2, XAD-4 [7, 8], сильные анионообменники [9, 10], активный уголь [11]. Твердофазная экстракция предполагает выделение АПАВ на поверхности используемых сорбентов, в то время как мешающие компоненты пробы не задерживаются их поверхностью. Затем АПАВ элюируют органическими растворителями, например метанолом или его смесью с соляной кислотой [12, 13], и после выпаривания растворителя определяют АПАВ с тем же метиленовым синим [1 – 3].

Для упрощения методики определения и сокращения времени анализа было предложено исключить стадии элюирования АПАВ и упаривание растворителя, а образование аналитической формы проводить непосредственно на поверхности сорбента. Для этого после выделения АПАВ через картридж (колонку) с соответствующим сорбентом пропускают краситель, затем образованный ИА элюируют растворителем и фотометрируют. Подробнее данная методика описана в работе [14].

Проведена сравнительная оценка правильности стандартной и предложенной в [14] методик определения АПАВ в присутствии ГК (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительная оценка правильности стандартной и предложенной в [14] методик определения АПАВ в присутствии гуминовой кислоты

Время, сут	R, %									
	Стандартный метод					Определение по методике [14]				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0	99	105	101	100	98	102	100	98	102	102
3	98	90	99	100	94	98	96	98	100	96
7	92	75	90	96	81	91	90	93	96	94
14	79	58	85	77	32	85	83	88	86	78

Примечание. $m_{\text{АПАВ}} = 14,4$ мкг, $T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$. 1 – модельный раствор, $C_{\text{ГК}} = 1$ мг/дм³; 2 – то же, $C_{\text{ГК}} = 5$ мг/дм³; 3 – то же, $C_{\text{ФК}} = 120$ мг/дм³; 4 – вода речная (р. Днепр, г. Киев), $C_{\text{ГК}} = 3,3$, $C_{\text{ФК}} = 68,3$ мг/дм³; 5 – вода озерная (г. Дрогобыч), $C_{\text{ГК}} = 15,3$, $C_{\text{ФК}} = 33,5$ мг/дм³.

Как видно, открываемость АПАВ в природных водах по методике [14], в отличие от стандартного метода, в меньшей степени зависит от содержания ГК. Для вод с повышенным содержанием ГК использование предложенного метода позволяет существенно повысить открываемость АПАВ в природных водах.

Учитывая то обстоятельство, что связывающая способность ГК уменьшается при снижении рН, было проведено определение АПАВ с использованием метода, описанного в [14], после предварительного подкисления исходной пробы природной воды до $\text{pH} < 3$. Применение данного подхода позволило увеличить открываемость АПАВ еще на 10–15%.

Выводы. Водорастворимые гуминовые вещества существенно занижают правильность определения АПАВ с использованием стандартного экстракционно-фотометрического метода. Мешающее влияние ГК зависит от температуры, их концентрации и гидрофобности. Более гидрофобные ГК в сравнении с фульвокислотами оказывают существенное мешающее влияние на результаты определения АПАВ с использованием указанного метода. Предложены пути уменьшения мешающего влияния ГК при определении АПАВ в водных объектах, содержащих эти кислоты.

Резюме. Проведена оцінка можливості застосування стандартного екстракційно-фотометричного методу визначення аніонних ПАВ з використанням метиленового синього при аналізі забарвлених природних вод. Показано значний вплив гумінових кислот на правильність визначення аніонних ПАВ даним методом. Запропоновані шляхи усунення заважаючого впливу гумінових кислот при аналізі природних об'єктів.

S.A. Dolenko, E.U. Alexeenco, N.F. Kushevskay

DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN WATER

Summary

The estimation of possibility of application of standard extraction-photometric method of determination of anionic surfactants is conducted with the use of methylene blue at the analysis of the painted natural waters. Substantial influence of humic acids on the rightness of determination of АПАВ this method is shown. The ways of removal of mixing influence of humic acids are offered at the analysis of natural objects.

1. *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).
2. *СЭВ*. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. – Изд. 3-е. – М.: СЭВ, 1977. – Ч.1. – 831 с.
3. *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.
4. *Comellas J.L., Portillo M.T., Vaquero J.* // *Chromatogr., A.* – 1993. – **657**. – P. 25 – 31.
5. *Trehy M.L., Gledhill W.E., Orth R.G.* // *Anal. Chem.* – 1990. – **62**. – P. 2581 – 2586.
6. *Eichhorn P., Lopez O., Barcelo D.* // *Chromatogr., A.* – 2005. – **1067**. – P. 171 – 179.
7. *Osbum Q. W.* // *Amer. Oil Chem. Soc.* – 2005. – **63**. – P. 257 – 263.
8. *Taylor P.W., Nickless G.* // *Chromatogr.* – 1979. – **178**. – P. 259 – 269.
9. *Marcomini A., Capri S., Giger W.* // *Ibid.* – 1987. – **403**. – P. 243 – 252.
10. *Trehy M.L., Gledhill W.E., Orth R.G.* // *Anal. Chem.* – 1990. – **62**. – P. 2581 – 2592.
11. *Fendinger N.J., Begley W.M., McAvoy D.C., Eckhoff W.S.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 1995. – **29**. – P. 856 – 863.
12. *Holt M.S., Bernstein S.L.* // *Water Res.* – 1992. – **26**. – P. 613 – 624.
13. *Reiser R., Toljander H.O., Giger W.* // *Anal. Chem.* – 1997. – **69**. – P. 4923 – 4930.
14. *Доленко С.В., Алексеенко Е.Ю., Кущевская Н.Ф.* // *Химия и технология воды.* – 2010. – **32**, №5. – С. 536 – 545.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 20.10.2010