



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

ISSN 2306-871X (Print),

ISSN 2313-4984 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.422.3

MICROEXTRACTION SEPARATION, PRECONCENTRATION AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SODIUM DODECYL SULFATE AS AN ION ASSOCIATE WITH QUINALDINE RED

Vasylyna M. Lavra*

Uzhorod National University, 46, Pidhirna Str., Uzhorod, 88000, Ukraine

Received 13 November 2013; revised 3 December 2013; accepted 16 December 2013

Abstract

The optimal conditions for the microextraction separation, preconcentration and spectrophotometric determination of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an its ion associate (IA) with Quinaldine Red (QR) have been studied. A large number of organic solvents was tested as extractants. Aliphatic hydrocarbons (hexane) poorly extract IA while halogen and nitro derivatives of hydrocarbons (chlorobenzene, bromobenzene, nitrobenzene, chloroform, dichloroethane), extract in addition to IA the simple salt of the dye. The best solvent found for the extraction of SDS was mixture of carbon tetrachloride with dichloroethane or chloroform that provided 10 to 50 fold concentration of SDS by microvolume of organic phase. The maximum extraction of SDS was achieved in the concentration range of QR $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L of QR after which the optical density is not practically changed (excess of dye remains in the aqueous phase). The dye QR is highly stable in an alkaline environment. Hence, it can be used for the extraction of SDS in a wide pH range improving in this way the selectivity of the determination. The pH range for maximum extraction of ion associate was 4–12. We found that 50000–100000-fold amounts F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , 10000–20000-fold amounts NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, IO_3^- , ClO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, 300-fold amounts ClO_4^- do not interfere with the determination of SDS. The molar ratio of SDS and QR determined by various spectrophotometric methods (isomolar series, Asmus, equilibrium shift) is 1:1. The limit of detection was 0.04 $\mu\text{g/mL}$. A new method of extraction-spectrophotometric determination was applied to the determination of anionic surfactants in various wastewater samples.

Keywords: microextraction, sodium dodecyl sulfate, spectrophotometric determination, Quinaldine Red.

МІКРОЕКСТРАКЦІЙНЕ РОЗДІЛЕННЯ, КОНЦЕНТРУВАННЯ І СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТУ НАТРІЮ У ВИГЛЯДІ ІОННОГО АСОЦІАТУ З ХІНАЛЬДИНОВИМ ЧЕРВОНИМ

Василина М. Лавра*

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000, Україна

А н о т а ц і я

Знайдено оптимальні умови мікроекстракційного розділення, концентрування та спектрофотометричного визначення додецилсульфату натрію (ДДС) у вигляді іонного асоціату (ІА) з хінальдиновим червоним (ХЧ). Випробовано велику кількість органічних розчинників як екстрагентів. Встановлено, що аліфатичні вуглеводні (гексан) вилучають ІА слабо, галоген- і нітропохідні вуглеводнів (хлорбензен, бромбензен, нітробензен, хлороформ, дихлоретан) екстрагують крім ІА і просту сіль барвника. Найкращими екстрагентами виявилися суміші чотирихлористого вуглецю з дихлоретаном або хлороформом, що дозволило досягти 10–50-кратного концентрування ДДС мікрооб'ємом органічної фази. Забарвлення екстрактів ІА стійке щонайменше 1 год. Максимально можлива екстракція ДДС досягається за концентрації ХЧ $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, після чого оптична густина екстрактів практично не змінюється (надлишок барвника залишається у водній фазі). Барвник ХЧ відрізняється високою стабільністю в лужному середовищі, що дозволяє застосовувати його для екстракції ДДС у широкому інтервалі рН і розраховувати на високу селективність визначення. Оптимальний діапазон рН екстракції ІА становить 4–12. При цьому визначенню ДДС не перешкоджають 50000–100000-кратні кількості F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , 10000–20000-кратні кількості NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, IO_3^- , ClO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, 300-кратні кількості ClO_4^- . Молярне співвідношення ДДС і барвника в ІА, встановлене різними спектрофотометричними методами (ізомольної серії, методом Асмуса, зсуву рівноваги) дорівнює 1:1. Межа виявлення ДДС становить 0.04 мкг/мл. Розроблено нову методику екстракційно-спектрофотометричного визначення аніонних поверхнево-активних речовин, яку було апробовано на різноманітних зразках стічних вод.

Ключові слова: мікроекстракція, додецилсульфат натрію, спектрофотометричне визначення, хінальдиновий червоний.

*Corresponding author: Tel.: +380994207450; e-mail address: vasilinalavra@mail.ru

© 2014 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081404

МИКРОЭКСТРАКЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА С ХИНАЛЬДИНОВЫМ КРАСНЫМ

Василина М. Лавра*

Ужгородский национальный университет, ул. Пидгирна, 46, Ужгород, 88000, Украина

А н н о т а ц и я

Найдены оптимальные условия микроэкстракционного отделения, концентрирования и спектрофотометрического определения додецилсульфата натрия (ДДС) в виде ионного ассоциата (ИА) с хинальдиновым красным (ХК). Испытано большое количество органических растворителей в качестве экстрагентов. Установлено, что алифатические углеводороды (гексан) извлекают ИА слабо, галоген- и нитропроизводные углеводородов (хлорбензол, бромбензол, нитробензол, хлороформ, дихлорэтан) экстрагируют помимо ИА и простую соль красителя. Лучшими экстрагентами оказались смеси четыреххлористого углерода с дихлорэтаном или хлороформом, позволившие достичь 10-50-кратного концентрирования ДДС микрообъемом органической фазы. Окраска экстрактов ИА устойчива в течение не менее 1 ч. Максимально возможная экстракция ДДС достигается при концентрации ХК $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, после чего оптическая плотность экстрактов практически не изменяется (избыток красителя остается в водной фазе). Краситель ХК отличается высокой стабильностью в щелочной среде, что позволяет применять его для экстракции ДДС в широком интервале pH и рассчитывать на высокую селективность определения. Оптимальный диапазон pH экстракции ИА составляет 4–12. При этом определению ДДС не мешают 50000–100000-кратные количества F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , 10000–20000-кратные количества NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, IO_3^- , ClO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, 300-кратные количества ClO_4^- . Молярное соотношение ДДС и красителя в экстрагируемом ИА, установленное различными спектрофотометрическими методами (изомолярной серии, методом Асмуса, сдвига равновесия) и равно 1:1. Предел обнаружения ДДС составил 0.04 мкг/мл. Разработана новая методика экстракционно-спектрофотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ, апробированная на различных образцах сточных вод.

Ключевые слова: микроэкстракция, додецилсульфат натрия, спектрофотометрическое определение, хинальдиновый красный.

Введение

Синтетические анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) широко применяются в производстве косметических препаратов, моющих, чистящих и дезинфицирующих средств, а также в химической и фармацевтической промышленности, сельском хозяйстве. Однако это приводит к загрязнению объектов окружающей среды, прежде всего водных ресурсов. Несмотря на то что большинство используемых АПАВ не являются высокотоксичными, продукты их трансформации могут быть весьма опасны для водной экосистемы. ПДК АПАВ в водах регламентируется ГОСТ на уровне 0.5 мг/л [1]. Это делает необходимым разработку высокочувствительных методов определения АПАВ.

Наиболее часто содержание АПАВ контролируют при помощи стандартной экстракционно-спектрофотометрической методики, основанной на использовании метиленового синего, однако для той же цели подходят и другие основные красители (табл. 1). Главным недостатком этих методик [2] является их низкая чувствительность (обычно на уровне ПДК), что, скорее всего, объясняется невысокими значениями степени извлечения ионных ассоциатов.

Об этом же свидетельствуют и рекомендации [9; 10] о необходимости проведения повторной экстракции хлороформом и измерения оптической плотности объединенных

экстрактов. Большой объем используемых токсичных экстрагентов (хлороформ, бензол) и сложность их регенерации обуславливают высокую опасность загрязнения окружающей среды.

Микроэкстракция – достаточно простая и быстрая техника, позволяющая с применением незначительного объема растворителей (обычно несколько десятков микролитров) достигать высокого фактора извлечения определяемого соединения. Микроэкстракция хорошо сочетается с хроматографическими методами. В качестве методики окончания аналитического определения часто используют спектрофотометрию [11–15].

Целью данной работы являлось изучение оптимальных условий микроэкстракционного отделения и концентрирования додецилсульфата натрия (ДДС) в виде ионного ассоциата с красителем полиметинового ряда йодидом 2-[4'-диметиламино-стирил]-1-этилхинолиния (хинальдиновый красный, ХК) и разработка на этой основе новой высокочувствительной и экологически безопасной методики экстракционно-спектрофотометрического определения АПАВ.

Экспериментальная часть

Приготовление растворов. Исходный $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор ДДС готовили растворением точной навески препарата (SIGMA) в во-

де. Рабочие растворы ДДС с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л готовили последовательным разбавлением исходного раствора дистиллированной водой в день эксперимента. Необходимую кислотность среды создавали добавлением аммиачно-ацетатных буферных растворов, HCl, H₂SO₄, NaOH. Водный $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор красителя ХК готовили растворением в бидистилляте точной навески препарата (SIGMA).

498 нм на спектрофотометре WPA Lightwave II+ (Biochrom, USA) в микрокуветах специальной конструкции ($l = 0.5$ см, $V = 5$ мкл). Параллельно проводили контрольный опыт (без ДДС).

Аппаратура. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord S600 (Analytic Jena, Germany). Значения pH растворов измеряли потенциометром ORION 720A (Thermo Scientific, USA) со стеклянным электродом.

Table 1

Relative characteristics of spectrophotometric methods for determination of SDS

Таблица 1

Сравнительная характеристика спектрофотометрических методик определения ДДС

Reagent	Extraction solvent volume, ml	pH	λ_{max} , nm	Linear range, $\mu\text{g} / \text{ml}$	Sample	Ref.
Rhodamine 6G	–	0.5–3.0	534	0–15	Natural water	[3]
Thionin	–	4.56	595	0–0.3	Natural water	[4]
Crystal Violet	–	4.0	595	0.01–1.20	Water	[5]
Rhodamine B	Benzene	0.05 M H ₂ SO ₄	560	–	–	[6]
Malachite Green	Toluene:methylisobutyl ketone (1:1), 5	5.0	626	–	River water	[7]
Brilliant Green	–	5.5–8.0	625	0–20	Natural water and wastewater	[8]
Methylene Blue	Chloroform, 35	10	650	0.015–0.25	Drinking water	[9; 10]
Quinaldine Red	Carbon tetrachloride-dichloroethane (4:1, v/v), 0.1	4–12	498	0.06–0.86	Wastewater	Technique of author

Экстракцию проводили в делительных воронках, соотношение объемов водной и органической фаз составляло (1–5):1. В делительные воронки вводили определенное количество ДДС, 10^{-3} М раствора красителя ХК, буферного раствора (pH 5) и доводили объем водной фазы до 5 мл бидистиллятом. Затем добавляли 1–5 мл экстрагента (смесь 4:1 четыреххлористого углерода или гексана с дихлорэтаном) и встряхивали содержимое на протяжении 60 с. После разделения фаз экстракт отделяли, центрифугировали 1 мин при 1000 об/мин и измеряли оптическую плотность при λ_{max} (498 нм) на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Россия) в кюветах с $l = 0.5$ см.

При использовании микроэкстракционной техники в центрифужные пробирки вводили определенное количество ДДС, 0.5 мл 10^{-3} М раствора красителя ХК, 0.5 мл буферного раствора с определенным pH и доводили объем водной фазы до 5 мл бидистиллятом. Затем с помощью шприца впрыскивали 100–500 мкл смеси четыреххлористого углерода с дихлорэтаном (4:1) и центрифугировали 3 мин при 3000 об/мин. Экстракт отбирали микропипеткой и измеряли его оптическую плотность при

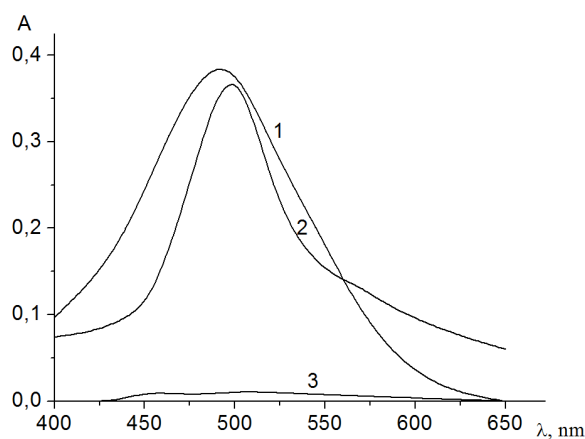


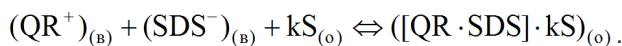
Fig. 1. Absorption spectra of the QR: 1 – $1 \cdot 10^{-5}$ M aqueous solution of the QR; 2 – extract IA QR with SDS; 3 – extract QR. $C_{SDS} = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{QR} = 1 \cdot 10^{-4}$ M, pH 5, a mixture (4:1) CCl₄ with dichloroethane

Рис. 1. Спектры светопоглощения ХК: 1 – $1 \cdot 10^{-5}$ М водный раствор красителя ХК; 2 – экстракт ИА ХК с ДДС; 3 – экстракт ХК. $C_{ДДС} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{ХК} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, pH 5, смесь (4:1) CCl₄ с дихлорэтаном

Результаты и их обсуждение

Схема образования ионного ассоциата. Образование ионного ассоциата (ИА) требует одновременного присутствия в водной фазе катионной формы красителя ХК и анионной формы ДДС. ХК относится к катионным краси-

телям, при растворении в воде он диссоциирует на катион ХК⁺ ($\lambda_{\text{макс}} = 500 \text{ нм}$, $\epsilon = 3.47 \cdot 10^4$). В кислой среде (при $\text{pH} < 4$) происходит протонирование красителя в бесцветную двухзарядную катионную форму ($\lambda_{\text{макс}} = 356 \text{ нм}$). В сильнощелочной среде краситель подвергается гидролизу, причем продукт гидролиза также бесцветен ($\lambda_{\text{макс}} = 355 \text{ нм}$). ДДС является ПАВ анионного типа и в водных растворах диссоциирует с образованием однозарядного аниона ДДС. Известно, что при малых концентрациях анионные ПАВ образуют истинный раствор, в котором существуют отдельные ионы (ДДС⁻ и Na⁺). Увеличение концентрации ДДС приводит к возникновению мицелл в растворе. Концентрации ДДС, которые можно определить предлагаемой методикой, значительно ниже значения критической концентрации мицеллообразования. Исходя из этого химизм образования и экстракции ИА можно описать следующей схемой (S – молекула экстрагента):



Молярное соотношение ДДС и красителя в экстрагируемом ИА, установленное различными спектрофотометрическими методами (изомолярной серии, Асмуса, сдвига равновесия), равно 1:1, то есть состав экстрагируемого ИА можно представить в общем виде как (ХК⁺) (ДДС). Предполагаемый химизм образования и экстракции ИА подтверждается и тем, что спектры поглощения водного раствора красителя и экстрактов его соединения с ДДС практически не отличаются; небольшие изменения в положениях максимумов объясняются эффектами сольватохромии (рис. 1).

Условия образования и экстракции ИА. Изучали влияние различных факторов на экстракцию ДДС в виде ионного ассоциата с ХК. Окраска экстрактов ИА устойчива в течение не менее 1 ч. Максимально возможная экстракция ДДС достигается при концентрации ХК $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, после чего оптическая плотность экстрактов практически не изменяется (избыток красителя остается в водной фазе). Оптимальный диапазон pH экстракции ИА составляет 4–12 (рис. 2). В более кислой среде разница оптических плотностей экстрактов ИА и красителя существенно уменьшается.

В щелочной среде при $\text{pH} > 12$ разница оптических плотностей ИА и ХК практически постоянна, однако наблюдается постепенное увеличение оптической плотности экстрактов «холостого опыта». Краситель ХК отличается высокой стабильностью в щелочной среде,

что позволяет применять его для экстракции ДДС в широком интервале pH и рассчитывать на высокую селективность определения.

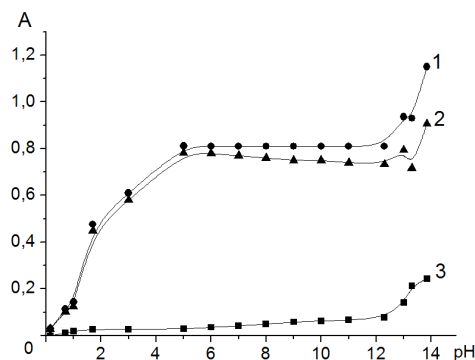


Fig. 2. Effect of pH on the extraction of IA with SDS QR: 1 – absorbance of extracts IA; 2 – the difference between absorbance and dye extracts IA; 3 – absorbance of the blank test extracts; $C_{\text{SDS}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{QR}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $V_{\text{aq}} : V_{\text{org}} (\text{ml}) = 5:0.5$; mixture CCl_4 with dichloroethane (4:1)

Рис. 2. Влияние кислотности среды на экстракцию ИА ДДС с ХК:

1 – оптическая плотность экстрактов ИА; 2 – разность оптических плотностей экстрактов ИА и красителя; 3 – оптическая плотность экстрактов контрольного опыта; $C_{\text{ДДС}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{ХК}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $V_{\text{в}} : V_{\text{о}} (\text{мл}) = 5:0.5$; смесь CCl_4 с дихлорэтаном (4:1)

ИА ДДС с ХК хорошо экстрагируются ароматическими углеводородами (бензол, толуол) или эфирами уксусной кислоты (изоамилацетат, бутилацетат), а также их смесями. Алифатические углеводороды (гексан) извлекают ИА значительно слабее, галоген- и нитропроизводные углеводородов (хлорбензол, бромбензол, нитробензол, хлороформ, дихлорэтан) экстрагируют помимо ИА и простую соль красителя. При сочетании микроэкстракции со спектрофотометрическим детектированием сигнала важными критериями, помимо эффективности экстракции (максимальное извлечение ИА и минимальное извлечение избытка красителя), являются плотность и растворимость экстрагента в воде. Микроэкстракцию используют для экстракционного концентрирования вещества из большого объема водного раствора в малый (обычно десятки микролитров) объем органического растворителя, поэтому растворимость экстрагента в воде должна быть минимальной. Для удобства отделения микроэкстрактов также важно, чтобы они были тяжелее воды.

Наиболее эффективной оказалась смесь четыреххлористого углерода с дихлорэтаном (рис. 3). При увеличении содержания дихлорэтана в смеси оптическая плотность экстрактов также увеличивается, однако при его содержании больше 20% становится существенным извлечение простой соли красителя.

Оптимальной является смесь, в которой объемное соотношение четыреххлористого углерода к дихлорэтану составляет 4:1. Известно, что в некоторых случаях эффективность микроэкстракции ДДС можно увеличить добавкой диспергирующего растворителя (метанол, этанол, ацетон и др.). В нашем случае наиболее благоприятное воздействие оказывает этанол, введение 0.2 – 0.3 мл которого существенно увеличивает разность оптических плотностей экстрактов ИА и красителя. Однако эти преимущества нивелируются одновременным увеличением оптической плотности экстрактов контрольного раствора и, как следствие, сопровождаются ухудшением воспроизводимости результатов. В табл. 2 приведены некоторые спектрофотометрические характеристики экстрактов ИА ДДС с ХК при использовании различных экстрагентов.

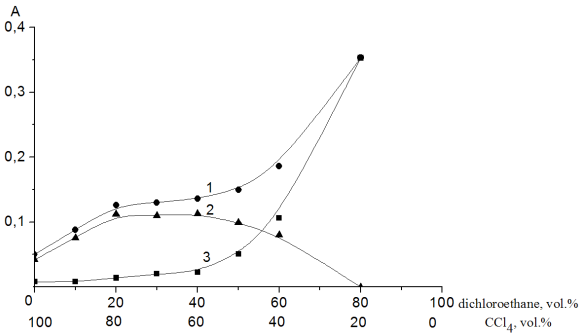


Fig. 3. Effect of the ratio of carbon tetrachloride to dichloroethane pH on the extraction:

1 – absorbance of extracts IA; 2 – the difference between absorbance and dye extracts IA; 3 – absorbance of the blank test extracts; $C_{SDS} = 1 \cdot 10^{-6} M$; $C_{QR} = 1 \cdot 10^{-4} M$; pH = 5
Рис. 3. Зависимость экстракции ИА ДДС с ХК от соотношения объемов CCl_4 и дихлорэтана:
 1 – оптическая плотность экстрактов ИА; 2 – разность оптических плотностей экстрактов ИА и красителя; 3 – оптическая плотность экстрактов контрольного опыта; $C_{ддс} = 1 \cdot 10^{-6} M$; $C_{хк} = 1 \cdot 10^{-4} M$; pH = 5

Градуировочные зависимости. С использованием найденных оптимальных значений была разработана методика экстракционно-спектрофотометрического определения ДДС. Данные, полученные при обработке градуировочных зависимостей методом наименьших квадратов, были использованы для оценки основных химико-аналитических параметров предложенной методики определения ДДС, что позволило сравнить ее с другими спектрофотометрическими методиками, основанными на классической экстракции и микроэкстракции (табл. 3).

Классическая экстракционная техника смешивания фаз является малоэффективной при применении малых объемов экстрагентов, что делает очень сложным концентрирование ИА

в объеме органической фазы, меньшем, чем 1 мл. Микроэкстракционная техника позволяет концентрировать ДДС смесью (4:1) четыреххлористого углерода с дихлорэтаном из 5 мл водной фазы в 100 мкл экстракта. Градуировочная функция описывается уравнением прямой $A = a + b \cdot c$ (A – разность оптической плотности экстрактов ИА и красителя, c – концентрация ДДС, мкг/мл) и является линейной в интервале от 0.06 до 2 мкг/мл ДДС с коэффициентом корреляции 0.9990. Предел обнаружения ($n = 10, P = 0.95$) ДДС, рассчитанный по 3S критерию (S – стандартное отклонение сигнала фона), составляет 0.04 мкг/мл.

Table 2
Spectrophotometric characteristics of extracts IA SDS with QR

Таблица 2

Спектрофотометрические характеристики экстрактов ИА ДДС с ХК

Extraction solvent	$V_{aq} : V_{org}$	λ_{max} , nm	$\epsilon \cdot 10^5$
$CCl_4 : CH_2Cl_2$ (4:1)	5:5	498	(0.42±0.01)
Benzene	5:1	495	(2.10±0.02)
Toluene	5:1	497	(1.50±0.03)
Isoamyl acetate	5:1	495	(1.15±0.04)
Ethylbenzene	5:1	497	(1.95±0.03)
<i>o</i> -Xylene	5:1	494	(0.75±0.03)
$CCl_4 : CH_2Cl_2$ (4:1)	5:1	498	(2.25±0.02)
$CCl_4 : CHCl_3$ (3:2)	5:1	498	(2.60±0.02)
$CCl_4 : CH_2Cl_2$ (4:1)	5:0.1	498	(4.25±0.04)

Селективность экстракции. Селективность экстракции ДДС характеризовали при помощи коэффициента селективности, то есть того максимального соотношения количеств сопутствующего иона и ДДС, которое еще не изменяет оптическую плотность экстрактов ИА более чем на 5 %. Поскольку краситель ХК устойчив в щелочной среде, для сравнения изучалась селективность экстракции как из слабых кислотных (pH 5), так и щелочных (pH 12) сред. Существенного влияния кислотности на селективность не наблюдалось, поэтому определение ДДС может быть проведено без тщательного контроля значения pH в широком интервале кислотности водной среды pH 4 – 12.

При этом определению ДДС не мешают 50000 – 100000-кратные количества F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , 10000–20000-кратные количества NO_3^- , I^- , HPO_4^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, IO_3^- , ClO_3^- , $C_2O_4^{2-}$, 300-кратные количества ClO_4^- . Разработанная методика была применена для определения содержания ДДС в сточных водах (табл. 4).

Table 3

Metrological characteristics of methods for determination of SDS, based on the extraction of SDS-QR, calculated for various ratios of volumes of aqueous and organic phases (extractant – mixture(4:1) of carbon tetrachloride and dichloroethane); pH 5

Таблица 3

Метрологические характеристики методик определения ДДС, основанных на экстракции ИА ДДС-ХК, рассчитанные для разных соотношений объемов водной и органической фаз (экстрагент – смесь (4:1) четыреххлористого углерода и дихлорэтана); pH 5

Aqueous-to-organic phase ratio, ml	Metrological characteristics of the calibration plots					
	Linear range, µg / ml	Calibration plot, $A = a + b c$		Coefficient of correlation, R^2	LOD, µg / ml	LOQ, µg / ml
		a	b			
5:5	5.8 – 17	0.004±0.001	0.008±0.001	0.9956	–	–
5:1	0.6 – 8.6	0.017±0.011	0.067±0.003	0.9998	–	–
5:0.5	0.21 – 6.0	0.021±0.042	0.128±0.015	0.9973	0.11	0.24
5:0.1	0.06 – 2.0	0.006±0.034	0.265±0.012	0.9990	0.04	0.09

Table 4

Determination results of anionic surfactants in waste water from washing machine (n = 5, P = 0.95)

Таблица 4

Результаты определения АПАВ в водных сливах стиральной машины (n = 5, P = 0.95)

Sample	Found of the anionic surfactants	
	By the developed technique, µg / ml	Reference method [9], µg / ml
Water after the first rinsing of laundry	19.3±1.2	20.1±1.3
Water after the second rinsing of laundry	10.4±0.7	11.5± 0.8
Water after the third rinsing of laundry	9.1 ± 0.3	9.4 ± 0.3
Water after the fourth rinsing of laundry	8.5 ± 0.3	8.2± 0.3

Правильность определения контролировали методом сравнения с результатами, полученными по стандартной методике. Как видно из сравнения результатов предложенной и стандартной методик, доверительные интервалы во всех случаях перекрываются, что свидетельствует об отсутствии систематической погрешности.

Библиографические ссылки

- ГОСТ 27384-2002. Межгосударственный стандарт. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. Введ. 2004-01-01.
- Methods for the determination of anionic surfactants / Ya. R. Bazel, I. P. Antal, V. M. Lavra et al. // J. Anal. Chem. – 2014. – Vol. 69, № 3. – P. 211–236.
- Kamaya M. Spectrophotometric method for the determination of an anionic surfactant without liquid-liquid extraction / M. Kamaya, Y. Tomizawa, K. Nagashima // Anal. Chim. Acta. – 1998. – Vol. 362, № 2-3. – P. 157–161.
- Gao H.-W. Langmuir aggregation of thionin on sodium dodecyl sulfate and its application / H.-W. Gao, J.-F. Zhao // J. Anal. Chem. – 2003. – Vol. 58, № 4. – P. 322–327.
- Dolenko S. A. Sorption-photometric determination of anionic surfactants in water / S. A. Dolenko, E. Yu. Alekseenko, N. F. Kushevskaya // J. Anal. Chem. – 2010. – Vol. 65, № 3. – P. 229–233.
- Motomizu S. Flow-injection method for the determination of anionic surfactants after liquid-liquid

extraction using on-tube visible absorption and fluorescence detection / S. Motomizu, M. Kobayashi // Anal. Chim. Acta. – 1992. – Vol. 261, № 1–2. – P. 471–475.

- New phase separator for extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with malachite green by flow-injection analysis / T. Sakai, H. Harada, X. Liu et al. // Talanta. – 1998. – Vol. 45, № 3. – P. 543–548.
- Patel R. Flow injection determination of anionic surfactants with cationic dyes in water bodies of central India / R. Patel, K.S. Patel // Analyst. – 1998. – Vol. 123, № 8. – P. 1691–1695.
- ГОСТ 51211-98. Вода питьевая. Методы определения содержания поверхностно-активных веществ. Введ. 1999-07-01.
- ISO 7875-1:1996 Water quality – Determination of surfactants – Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS). ISO/TC 147. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Liu J.-F. Determination of anionic surfactants in detergents by microporous membrane liquid-liquid extraction and flow injection spectrophotometry/ J.-F. Liu, G.-B. Jiang // Microchem. J. – 2001. – Vol. 68, № 1. – P. 29–33.
- Liu J. Flow injection determination of anionic surfactants based on the solvatochromism of *p*-diphenylaminoazobenzene sulfonate / J. Liu // Anal. Chim. Acta. – 1997. – Vol. 343, № 1–2. – P. 33–37.
- Patel R. Simple and specific method for flow injection analysis determination of cationic surfactants

- in environmental and commodity samples / R. Patel, K.S. Patel // *Talanta*. – 1999. – Vol. 48, № 4. – P. 923–931.
14. Photometric determination of anionic surfactants with flow-injection analyzer that includes a chromatomembrane cell for sample preconcentration by liquid-liquid solvent extraction / L.N. Moskvina, J. Simon, P. Löffler et al. // *Talanta*. – 1996. – Vol. 43, № 6. – P. 819–824.
 15. A novel, environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction procedure for determination of copper / J. Škrálíková, V. Andruch, I.S. Balogh et al. // *Microchem. J.* – 2011. – Vol. 99, № 1. – P. 40–45.
 7. Sakai, T., Harada, H., Liu, X., Ura, N., Takeyoshi, K., Sugimoto, Ku. New phase separator for extraction-spectrophotometric determination of anionic surfactants with malachite green by flow-injection analysis. *Talanta*, 1998, vol. 45, no 3, p. 543–548.
 8. Patel, R., Patel, K.S. Flow injection determination of anionic surfactants with cationic dyes in water bodies of central India. *Analyst*, 1998, vol. 123, no 8, p. 1691–1695.
 9. Drinking water. Methods for determination of surfactants. GOST (State standard) R 51211-98, IPK Izdatelstvo standartov, 1998, 15 p.
 10. ISO 7875-1:1996 Water quality – Determination of surfactants – Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS). ISO/TC 147. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
 11. Liu, J.-F., Jiang, G.-B. Determination of anionic surfactants in detergents by microporous membrane liquid-liquid extraction and flow injection spectrophotometry. *Microchem. J.*, 2001, vol. 68, no 1, p. 29–33.
 12. Liu, J. Flow injection determination of anionic surfactants based on the solvatochromism of *p*-diphenylaminoazobenzene sulfonate. *Anal. Chim. Acta*, 1997, vol. 343, no 1–2, p. 33–37.
 13. Patel, R., Patel, K. S. Simple and specific method for flow injection analysis determination of cationic surfactants in environmental and commodity samples. *Talanta*, 1999, vol. 48, p. 923–931.
 14. Moskvina, L. N., Simon, J., Löffler, P., Michailova, N. V., Nicolaeva, D. N. Photometric determination of anionic surfactants with flow-injection analyzer that includes a chromatomembrane cell for sample preconcentration by liquid-liquid solvent extraction. *Talanta*, 1996, vol. 43, no 6, p. 819–824.
 15. Škrálíková, J., Andruch, V., Balogh, I. S., Kocúrová, L., Nagy, L., Bazel', Y. A novel, environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction procedure for determination of copper. *Microchem. J.*, 2011, vol. 99, no. 1, p. 40–45.

References

1. Water. Rates of measurement error of characteristics of composition and properties. GOST (Interstate standard) 27384-2002, IPK Izdatelstvo standartov, 2002, 10 p.
 2. Bazel, Ya. R., Antal, I. P., Lavra, V. M., Kormosh, Zh. A. Methods for the determination of anionic surfactants. *J. Anal. Chem.*, 2014, vol. 69, no 3, p. 211–236.
 3. Kamaya, M., Tomizawa, Y., Nagashima, K. Spectrophotometric method for the determination of an anionic surfactant without liquid-liquid extraction. *Anal. Chim. Acta.*, 1998, vol. 362, no 2–3, p. 157–161.
 4. Gao, H.-W., Zhao, J.-F. Langmuir aggregation of thionin on sodium dodecyl sulfate and its application. *J. Anal. Chem.*, 2003, vol. 58, no 4, p. 322–327.
 5. Dolenko, S. A., Alekseenko, E. Yu., Kuschevskaya, N. F. Sorption-photometric determination of anionic surfactants in water. *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no 3, p. 229–233.
 6. Motomizu, S., Kobayashi, M. Flow-injection method for the determination of anionic surfactants after liquid-liquid extraction using on-tube visible absorption and fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta.*, 1992, vol. 261, no 1–2, p. 471–475.
-