

Анализ вещества

УДК 543.257.1:661.185.1

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ, СЕЛЕКТИВНЫХ К АНИОННЫМ И НЕИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ¹

© Н. М. Макарова, Е. Г. Кулапина²

Статья поступила 18 мая 2016 г.

Разработаны твердоконтактные потенциометрические трубчатые и планарные сенсоры с поливинилхлоридными мембранами, содержащими соединения додецилсульфата (ДДС) и катионного комплекса меди (II) с 1,10-фенантролином (Phen), планарные сенсоры на основе соединений полиоксигетилированного нонилфенола НФ-12 с ионами бария и тетрафенилборатом (ТФБ) для определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ. Представлены новые направления применения сенсоров для мониторинга анионных ПАВ в широком концентрационном диапазоне в потоке сточных вод, пробах различных вод малого объема с внесенными добавками алкилсульфатов натрия и полиоксигетилированных соединений, а также для определения ПАВ растительного происхождения (в орехах мыльного дерева, лекарственных препаратах).

Ключевые слова: потенциометрические сенсоры; анионные и неионные поверхностно-активные вещества; мониторинг; сточные воды; ПАВ растительного происхождения.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) различных типов являются одним из самых распространенных и востребованных классов химических соединений, находящихся широкое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, фармацевтике, быту и др. СПАВ отличаются разнообразием, неоднородны по составу гидрофобной и гидрофильной частей их молекул [1, 2].

Из всех типов СПАВ наиболее широко используют анионные ПАВ, доля которых от общего количества СПАВ составляет 60 % [3]. Основными их достоинствами являются относительно невысокая стоимость, эффективность и хорошая растворимость, но они наиболее агрессивны по отношению к организму человека [4, 5]. Из анионных СПАВ широкое применение получили натриевые соли сульфозэфиров (алкилсульфаты ROSO_3Na), сульфоновых кислот (алкилсульфонаты RSO_3Na), алкиларилсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$.

Неионные СПАВ отличают практическая совместимость с любыми ионогенными детергентами и невысокое пенообразование. НПАВ входят в состав большинства современных средств бытовой химии [1, 4, 6].

Контроль за содержанием этих токсикантов в присутствии органических и неорганических веществ затруднен ввиду многообразия типов СПАВ и широкой области определяемых концентраций: от следов в бытовых стоках до десятков процентов в промышленных сточных водах. Одной из актуальных задач контроля содержания СПАВ различных типов является разработка простых, экспрессных, высокочувствительных способов их определения в сточных водах, продуктах бытовой химии, объектах окружающей среды и др.

В обзорах [7 – 10] показано, что для определения неионных СПАВ в природных и сточных водах, иловых отложениях, тканях ракообразных и рыб предпочтительно использовать хроматографические методы с флуоресцентным или масс-спектрометрическим детектированием. К основным недостаткам таких методов относятся продолжительное время анализа из-за сложной пробоподготовки, дорогостоящие средства измерения аналитического сигнала, применение токсичных органических растворителей.

Потенциометрия с использованием селективных электродов является перспективным современным методом химико-аналитического контроля за содержанием ПАВ. К достоинствам потенциометрического метода можно отнести надежность, доступность и простоту аппаратуры, отсутствие большого числа операций, экспрессность, а также возможность определения нескольких типов СПАВ с помощью ионоселективных

¹ Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности (базовая часть) по заданию № 4.1212.2014/к, шифр «Флуорофор».

² Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия; e-mail: makarova2114@mail.ru

электродов на основе различных электродно-активных компонентов [11 – 24].

Потенциометрические методы применяют в основном для раздельного определения гомологов поверхностно-активных веществ в сточных [14, 16, 24] и природных [16 – 19, 25] водах, а также синтетических моющих средствах [16 – 18, 20, 22 – 24].

С целью миниатюризации, упрощения изготовления сенсоров, возможности проведения измерений в «полевых условиях» и в малых объемах проб методом трафаретной печати получают планарные сенсоры (screen-printed), селективные к анионным и неионным ПАВ [17, 26 – 29].

В последнее время усиливается тенденция замены синтетических поверхностно-активных веществ природными, обладающими менее выраженными опасными свойствами. Водные растворы сапонинов, содержащихся в некоторых растениях (мыльный корень, орешки мыльного дерева), образуют густую пену и могут служить заменителями моющих средств и пенообразующих агентов в огнетушителях. Сапонины, являющиеся гликозидами природного происхождения, относятся к неионным ПАВ [30, 31]. В терапевтической практике их применяют в качестве отхаркивающих, мочегонных, тонизирующих, седативных средств, а также как вспомогательные средства в вакцинах [32].

В настоящей работе представлены новые направления практического применения трубчатых и планарных сенсоров с улучшенными электроаналитическими характеристиками для определения анионных и неионных ПАВ. Поскольку одним из путей поступления СПАВ в окружающую среду является сброс производственных и бытовых сточных вод, сенсоры применены для определения АПАВ в потоке сточных вод промышленного предприятия, выпускающего продукты бытовой химии. Планарные сенсоры, изготовленные методом трафаретной печати, являются перспективными устройствами для экспрессного определения различных веществ в малых объемах проб. Перспективным направлением применения потенциометрических сенсоров является определение ПАВ растительного происхождения (экосурфактантов).

Использовали образцы анионных — алкилсульфатов натрия $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$, $n = 12 - 16$: до-, три-, тетра-, гексадецилсульфатов натрия (ДДС, ТДС, ТТДС, ГДС), додецилбензолсульфоната натрия (ДДБС) $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ — и неионных ПАВ — полиоксипропилированных соединений: нонилфенолов (НФ- m) $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$, где $m = 10 - 100$, синтанол-10 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, где $n = 10 - 18$ и $m = 8 - 10$, Brjij-35 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{23}H$ с содержанием основного вещества 96 – 99 %. Исходные $1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$ М растворы ПАВ готовили растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде; рабочие $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-7}$ ($1 \cdot 10^{-6}$) М растворы — последовательным разбавлением.

Исследовали твердоконтактные потенциометрические сенсоры с пластифицированными мембранами различных конструкций: трубчатые (электронный проводник — графит) и планарные (screen-printed) сенсоры, изготовленные методом трафаретной печати.

Для изготовления полимерных пластифицированных мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70; дибутилфталат (ДБФ) и тетрагидрофуран (ТГФ): соотношение ПВХ:ДБФ составляло 1:3 (АПАВ) и 1:2 (НПАВ), $C_{ЭАС} = 1 - 2 \%$ [16].

В качестве электродно-активных соединений (ЭАС) применяли соединения ДДС с катионным комплексом меди (II) и 1,10-фенантролином (Phen) $[Cu(Phen)_2]ДДС_2$ (АПАВ-сенсоры) и полиоксипропилированного нонилфенола НФ-12 с ионами бария и тетрафенилборатом $[BaHФ-m]^{2+} \cdot TФБ_2$ (НПАВ-сенсоры).

Изготовление трубчатых твердоконтактных мембранных сенсоров (электронный проводник — графит) описано в работе [16].

Планарные сенсоры представляли собой полиэфирную подложку с углеродсодержащими «чернилами» с ЭАС и ПВХ-мембраной, нанесенной на углеродсодержащие «чернила» (I тип), токоотводом и изолятором. Сенсоры II типа представляли собой коммерческие планарные сенсоры (ООО «Автоком»), на рабочую поверхность ($4,9 \text{ мм}^2$) индикаторного электрода которых наносили мембрану с ЭАС. Размер сенсоров I типа составлял $30 \times 12 \text{ мм}$, II типа — $28 \times 10 \text{ мм}$. Для приготовления углеродсодержащих «чернил» использовали многостенные углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные в НОЦ ЗМНТ, Национальном исследовательском университете «МИЭТ» (г. Зеленоград), которые исследовали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU (Tescan), оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Удельная поверхность УНТ составляла около $140 \text{ м}^2/\text{г}$ (длина — несколько мкм, диаметр — 30 нм). Оптимальное соотношение компонентов углеродсодержащих «чернил» составляет: углеродный материал — 30 – 32 %, ДБФ — 48 – 50 %, ПВХ — 16 – 18 %, ЭАС — 2 – 5 %.

Подготовка сенсоров к работе. Перед проведением измерений АПАВ-сенсоры кондиционировали в $1 \cdot 10^{-3}$ ($1 \cdot 10^{-4}$) М растворе ДДС, НПАВ-сенсоры — в дистиллированной воде в течение суток для получения быстрого, воспроизводимого и стабильного отклика.

Э.д.с. измеряли с помощью иономера «Эксперт-001-3(0.1)» с погрешностью $\pm 1 \text{ мВ}$ при температуре $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$; электрод сравнения — стандартный хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Для ускорения достижения устойчивого значения потенциала растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки. Кислотность изменяли в диапазоне pH 1 – 14, добавляя к раствору ДДС 0,1 М HCl или NaOH.

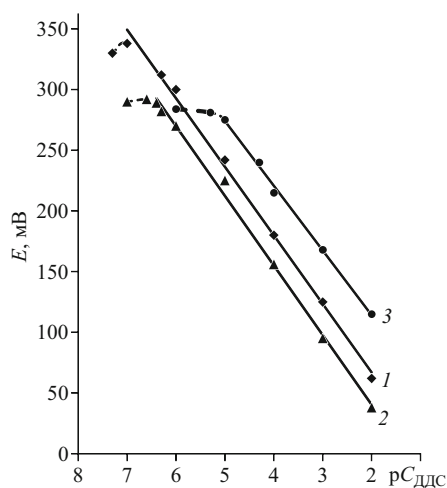


Рис. 1. Электродные функции трубчатого (1) и планарных сенсоров I и II типов (2, 3) в растворах ДДС (ЭАС — $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$, $C_{\text{ЭАС}} = 2\%$)

Определение анионных ПАВ в поточном режиме проводили в лабораторных условиях в специальной ячейке объемом 1 л, позволяющей моделировать поток растворов ПАВ с регулируемой скоростью. Надежно закрепленные трубчатый АПАВ-сенсор и электрод сравнения (или один планарный сенсор II типа) погружали в ячейку, через которую циркулировал поток водного раствора ПАВ из стеклянной емкости объемом 3 л. Поток создавали с помощью водяного насоса марки АЖ 812А4001; скорость потока — 0,5 л/мин; время эксперимента — до 5 суток. Такое устройство позволяет получать непрерывный аналитический сигнал и, следовательно, постоянную информацию о суммарном содержании анионных ПАВ в сточной воде.

В качестве микроячейки при проведении анализа в микрообъемах проб образцов использовали стеклянный стаканчик диаметром 12–15 мм и высотой 20–30 мм. Капельную пробу наносили на рабочую поверхность планарных сенсоров II типа микрошприцем на 100 мкл (Hamilton, США). Гомологи алкилсульфатов натрия и полиоксиэтилированных нонилфенолов в водных образцах (дистиллированной и речной воды) определяли методом прямой потенциометрии. Из-за отсутствия перемешивания образцов потенциал регистрировали через 3–4 мин.

В модельных растворах, микрообъемах проб, сточных водах промышленного предприятия, выпускающего продукты бытовой химии, и растительных препаратах определяли ПАВ потенциометрическим осадительным титрованием с использованием ПАВ-сенсоров; титрант — $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор хлорида цетилпиридиния (ЦП) (АПАВ-сенсоры) и тетрафенилборат (ТФБ) в присутствии хлорида бария (НПАВ-сенсоры). Конечную точку титрования определяли графически — дифференциальным методом и по методу Грана [33].

Содержание АПАВ в сточной воде пересчитывали на додецилсульфат (лаурилсульфат) натрия. В качестве стандартов при определении сапонинов использовали водные растворы глицерризиновой кислоты (Sigma-Aldrich) и хедеракозида $\geq 95\%$ [гликозида олеаноловой кислоты (Fulka)].

Экстракты растений — орехов мыльного дерева (Pantea Pharm Pvt. Ltd., Индия) — корней мыльнянки лекарственной (*Saponaria officinalis*) готовили по четырехстадийной технологии согласно работе [34]; масса измельченной пробы растения составляла 8,000 г, общий объем экстракта — 100,00 мл.

Для оценки правильности результатов определения АПАВ в питьевых, поверхностных и сточных водах применяли экстракционно-фотометрический метод (спектрофотометр Shimadzu UV-1800), основанный на образовании окрашенного соединения АПАВ с метиленовым синим, экстрагируемого хлороформом ($\lambda_{\text{max}} = 650 \text{ нм}$) [35]. Правильность определения ПАВ в остальных объектах контролировали методом «введено — найдено».

Сенсоры, чувствительные к анионным ПАВ. Трубчатые и планарные сенсоры на основе соединения $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$ проявляют чувствительность к анионным ПАВ (гомологам алкилсульфатов и алкилбензолсульфонатов натрия) в широких концентрационных интервалах (рис. 1). Основные электрохимические характеристики твердоконтактных АПАВ-сенсоров в растворах гомологов алкилсульфатов натрия представлены в табл. 1.

Значения угловых коэффициентов электродных функций сенсоров приближаются к нернстовскому значению для однозарядных ионов (48–64 мВ/рС); предел обнаружения в случае трубчатых сенсоров составляет $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, планарных I типа — $3 \cdot 10^{-7}$ моль/л в растворе ДДС. Исследуемые сенсоры характеризуются небольшим временем отклика ($\Delta C = 10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ моль/л ДДС): 8 с (трубчатые); 11 и 16 с (планарные I и II типов). Возникновение электродного потенциала на границе раздела мембрана — исследуемый раствор связано с диссоциацией ионообменника в фазе мембраны и протеканием ионообменного процесса на границе раздела мембрана — раствор.

Срок службы АПАВ-сенсоров составляет 12 мес (трубчатые), 5 и 1 мес (планарные I и II типов). После 24 ч кондиционирования в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе ДДС планарные сенсоры показывают стабильный и воспроизводимый сигнал как в варианте прямой потенциометрии, так и при потенциометрическом титровании.

Сенсоры, чувствительные к неионным ПАВ. Твердоконтактные мембранные и планарные НПАВ-сенсоры проявляют чувствительность к полиоксиэтилированным нонилфенолам с различным числом оксиэтильных групп.

Зависимости $E - (-\lg C_{\text{НПАВ}})$ выполняются в растворах всех полиэтоксилатов в концентрационных ин-

тервалах $1 \cdot 10^{-5}$ ($5 \cdot 10^{-5}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) моль/л (коэффициенты корреляции $R^2 = 0,98 - 0,99$) (см. табл. 1). Угловые коэффициенты соответствуют переносу двухзарядных ионов, поскольку переносчиками заряда в мембранах и «чернилах» являются комплексные катионы $[\text{Ba-НПАВ}]^{2+}$ [16]. Исследуемые планарные сенсоры I и II типов имеют время отклика не более 140 и 120 с соответственно в растворах НФ-12 ($\Delta C = 10^{-4} \rightarrow 10^{-3}$ моль/л). Для мембранных НПАВ-сенсоров характерно большее время отклика (3 – 4 мин).

Срок службы НПАВ-сенсоров составляет 12 мес (трубчатые), 2 и 1 мес (планарные I и II типов). Рекомендуется эксплуатировать планарные НПАВ-сенсоры после 24 ч их кондиционирования в воде. Отклик ПАВ-сенсоров не зависит от pH в широком диапазоне от 3 до 10 – 11.

Рассчитанные методом смешанных растворов коэффициенты селективности $K_{i/j}^{\text{пот}}$ показали, что сенсоры проявляют чувствительность к анионным (неионным) ПАВ и позволяют определять их в присутствии ацетатов, цитратов, неорганических ионов (фосфатов, нитратов, нитритов, карбонатов, сульфатов, перхлоратов, тиоцианатов, галогенидов), входящих в состав анализируемых объектов (табл. 2). Наибольшее воздействие на определение ДДС для всех изучаемых типов мембран оказывают объемные и гидрофобные органические ионы — гомологи ал-

килсульфатов натрия, НФ-12 — гомологи полиоксиэтилированных нонилфенолов НФ-*m*.

Исследуемые сенсоры были применены для тест-контроля анионных и неионных ПАВ в малых объемах проб (планарные сенсоры), в потоке сточных вод промышленного предприятия, растительных образцах (экосурфактанте и лекарственном препарате).

Планарные сенсоры в тест-контроле ПАВ в малых объемах проб. Сенсоры I типа использовали для определения ПАВ в пробах объемом 1 – 2 мл. Кроме того, пробы образцов (50 мкл) также наносили капельным способом непосредственно на рабочие области планарных сенсоров II типа. Результаты определения алкилсульфатов и НФ-*m* в пробах дистиллированной и речной воды представлены в табл. 3.

В целом относительная погрешность определения алкилсульфатов и НФ-*m* в разбавленных ($5 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ М) растворах составляет 12 – 16 %, в $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М растворах она уменьшается до 9 – 11 %, в капельных пробах — возрастает до 20 %, что допустимо для тест-контроля содержания ПАВ в микрообъемах проб.

Таким образом, планарные АПАВ- и НПАВ-сенсоры могут быть использованы для полуколичественного определения анионных и неионных ПАВ в пробах малого объема (50 – 1000 мкл).

Мониторинг анионных ПАВ в потоке сточных вод. Оценена возможность организации поста контроля суммарного содержания анионных ПАВ в сточных водах промышленного предприятия, выпускающего продукты бытовой химии, с использованием трубчатых и планарных сенсоров. Сточные воды на предприятии поточно поступают из мест их образования

Таблица 1. Электрохимические характеристики сенсоров в растворах анионных ПАВ и полиоксиэтилированных нонилфенолов (ЭАС: $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$, $[\text{BaНФ-12}]\text{ТФБ}_2$; $C_{\text{ЭАС}} = 2\%$; $n = 3$; $P = 0,95$)

Тип сенсора	Раствор ПАВ	Линейный динамический диапазон, моль/л	$\alpha \pm \Delta\alpha$, мВ/рС	$C_{\min}$, моль/л
АПАВ-сенсоры				
Трубчатые	ДДС	$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2}$	57 ± 2	$1 \cdot 10^{-7}$
	ТДС	$2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-3}$	59 ± 1	$1 \cdot 10^{-7}$
	ТТДС	$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	62 ± 2	$1 \cdot 10^{-7}$
	ГДС	$2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$	64 ± 1	$1 \cdot 10^{-7}$
	ДДБС	$2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-3}$	54 ± 1	$1 \cdot 10^{-7}$
Планарные (I тип/II тип)	ДДС	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-2}$	58 ± 2	$3 \cdot 10^{-7}$
		$8 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$	53 ± 1	$7 \cdot 10^{-6}$
	ГДС	$4 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$	61 ± 3	$3 \cdot 10^{-7}$
		$8 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	60 ± 2	$7 \cdot 10^{-6}$
НПАВ-сенсоры				
Трубчатые	НФ-12	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	31 ± 3	$9 \cdot 10^{-6}$
	НФ-30		30 ± 2	
	НФ-60		29 ± 2	
	НФ-100		32 ± 1	
Планарные (I тип/II тип)	НФ-12	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	27 ± 2	$9 \cdot 10^{-6}$
	НФ-100	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$	30 ± 2	
	ДС-10		27 ± 2	
	Brij-35	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	22 ± 1	
		$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$		

Таблица 2. Коэффициенты потенциометрической селективности $K_{i/j}^{\text{пот}}$ сенсоров I типа к некоторым веществам ($n = 3$; $P = 0,95$)

Мешающие вещества (<i>j</i>)	ЭАС	
	$[\text{BaНФ-12}]\text{ТФБ}_2$ (<i>i</i> = НФ-12)	$[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$ (<i>i</i> = ДДС)
ГДС	—	$(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$
ТТДС	—	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
ДДС	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	—
НФ-12	—	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
НФ-60	$(6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	—
НФ-100	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	—
ClO_4^-	—	$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
SCN^-	—	$(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
CH_3COO^-	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	$(9,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(8,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
F^-	$(5,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(8,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
Cl^-	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
Br^-	$(8,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
NO_3^-	$(7,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
CO_3^{2-}	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Гидрофосфат	$(7,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
Дигидрофосфат	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$

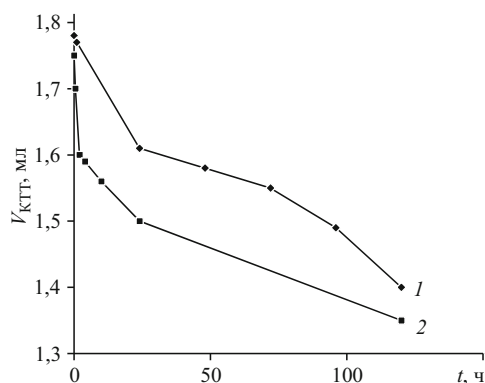


Рис. 2. Зависимость объема титранта, необходимого для достижения конечной точки титрования сточной воды промышленного предприятия, от времени в статических условиях (а) и потоке (б) (ЭАС — $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$; титрант — $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор ЦП)

в сборник, в котором необходимо осуществлять контроль за содержанием анионных ПАВ и определять необходимость проведения их очистки до уровня, требуемого нормативом допустимого сброса. Исследования проводили в лабораторных условиях в ячейке, в качестве анализируемых объектов использовали: модельный раствор, представляющий собой $1 \cdot 10^{-4}$ М (28,84 мг/л) водный раствор ДДС; образец сточной воды промышленного предприятия с содержанием анионных ПАВ ($29,4 \pm 1,2$) мг/л (установлено экстракционно-фотометрическим методом по ПНД Ф 14.1.2:4.15–95). Расчет F - и t -критериев показал незначительное различие результатов определения, найденное по двум методикам (уровень дисперсий примерно одинаков на уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы: $f_1 = f_2 = 2$: $F_{\text{эксп}} (1,36) < F_{\text{табл}} (19,00)$ и средние значения двух совокупностей различаются незначительно $t_{\text{эксп}} (2,11) < t_{\text{табл}} (2,78)$).

Таблица 3. Результаты определения алкилсульфатов натрия и НФ-т в водных растворах (ЭАС: $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$, $[\text{BaHФ-12}]\text{ТФБ}_2$; $C_{\text{ЭАС}} = 2\%$; $V_{\text{пробы}} = 1$ мл; $n = 3$; $P = 0,95$)

Тип сенсора	ПАВ	Тип пробы	Введено, мкг	Найдено $\bar{m} \pm \Delta m$, мкг	D, %
АПАВ					
I	ДДС	Речная вода	0,87	$0,8 \pm 0,1$	8,0
	ТГДС	Модельный раствор	0,79	$0,9 \pm 0,1$	13,9
	ГДС	Модельный раствор	27,6	$24,4 \pm 1,3$	11,6
II	ДДС	Речная вода	0,58	$0,5 \pm 0,1$	13,8
	ТГДС	Модельный раствор	1,11	$1,3 \pm 0,1$	17,1
НПАВ					
I	НФ-12	Модельный раствор	149,8	168 ± 9	12,1
	НФ-30	Модельный раствор	123,4	139 ± 9	12,6
II	НФ-12	Речная вода	224,7	184 ± 10	18,1

Таблица 4. Результаты определения сапонинов в водных экстрактах растений (ЭАС — $[\text{Ba-НФ-12}]\text{ТФБ}_2$; $n = 3$; $P = 0,95$)

Объект	pH экстракта	Содержание $\bar{\omega} \pm \Delta \omega$, % масс.	S_r	Введено, мг	Найдено $\bar{m} \pm \Delta m$, мг	D, %
Орехи мыльного дерева	5,4	$1,1 \pm 0,1$	0,04	14,96	$15,4 \pm 0,9$	2,9
Корень мыльнянки	6,3	$2,6 \pm 0,2$	0,04	—	—	—

Анионные ПАВ определяли в статическом и потоковом режимах методами прямой потенциометрии и потенциометрического осадительного титрования. При прямой потенциометрии аналитический сигнал сенсоров, помещенных непосредственно в объекты исследования, регистрировали постоянно в течение 5 сут. Кроме того, периодически отбирали их пробы для потенциометрического титрования. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости объема титранта, необходимого для достижения конечной точки титрования сточной воды промышленного предприятия ($V_{\text{ктт}}$), от времени в статическом режиме и в потоке. Уменьшение суммарного содержания анионных ПАВ в исследуемых образцах связано, вероятно, с деградацией ПАВ с течением времени.

Использование мембранных сенсоров на основе $[\text{Cu}(\text{Phen})_2]\text{ДДС}_2$ обеспечивает надежное определение до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л анионных ПАВ. Преимуществом сенсоров является их малое время отклика, что важно при непрерывном анализе сточных вод в потоке. Применение планарных сенсоров II типа позволяет регистрировать аналитический сигнал в отсутствие традиционного хлоридсеребряного электрода. Необходимо отметить, что срок эксплуатации сенсоров, используемых для непрерывного контроля состава сточных вод, снижается за счет более быстрого вымывания ЭАС (отсутствие возможности кондиционирования в растворе АПАВ): трубчатых — до 4 мес, планарных — до 0,5 – 1 мес.

Определение ПАВ растительного происхождения (экосурфактантов). Сапонины (глицирризиновую кислоту и хедеракозид) определяли в экстрактах мыльного ореха (Pantea Pharm Pvt. Ltd, Индия) и корнях мыльнянки лекарственной (*Saponaria officinalis*). Орехи мыльного дерева широко применяют в качестве моющего, лечебного и косметического средства,

а мыльнянку лекарственную — в качестве отхаркивающего и противокашлевого средства при легочных заболеваниях, а также желчегонного, мочегонного, слабительного и пр. Растение ядовито и может вызывать отравление.

Исследовали водные экстракты мыльного ореха и мыльнянки лекарственной, которые используются в быту в качестве моющего средства и лекарственного препарата соответственно. Самыми распространенными сапонинами растительного сырья являются три-терпеновые сапонины, в частности, олеаноловая кислота и ее гликозидные производные — глицирризиновая кислота и хедеракозид. Кривые титрования экстракта орехов мыльного дерева без добавки и с добавкой глицерризиновой кислоты представлены на рис. 3.

Результаты определения моющих компонентов пересчитывали на глицерризиновую кислоту, правильность результатов контролировали методом «введено – найдено» (табл. 4). Время анализа пробы экстракта составляет не более 40 мин, время пробоподготовки — 5 ч.

Таким образом, разработанные трубчатые и планарные сенсоры обладают стабильными электрохимическими характеристиками и позволяют определять анионные и неионные ПАВ в различных объектах. Показано применение сенсоров для мониторинга анионных ПАВ в потоке водных растворов и сточных вод, микрообъемах проб природных вод с внесенными добавками алкилсульфатов натрия и полиоксиэтилированных нонилфенолов, для определения сапонинов (экосурфактантов) в экстрактах растительного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / Под ред. Л. П. Зайченко. — СПб.: Профессия, 2007. — 240 с.
2. Hargreaves A. E. Chemical formulation: an overview of surfactant-based preparations used in everyday life. — London: Roal Society of Chemistry, 2003. — 194 p.
3. Холмберг К., Йонссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 530 с.
4. Миттел К. Мицеллообразование, солибилизация и микроэмульсии. — М.: Мир, 1980. — 598 с.
5. Ковалев В. М., Петренко Д. С. Технология производства синтетических моющих средств. — М.: Химия, 1992. — 272 с.
6. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
7. Morales T. V., Padrón M. E. T., Ferrera Z. S., Rodríguez J. J. S. Determination of alkylphenol ethoxylates and their degradation products in liquid and solid samples / TrAC-Trends Anal. Chem. 2009. Vol. 28. N 10. P. 1186 – 1200.
8. Vincent M. D., Sneddon J. Nonylphenol: An overview and its determination in oysters and wastewaters and preliminary degradation results from laboratory experiments / Microchem. J. 2009. Vol. 92. N 1. P. 112 – 118.
9. Базель Я. Р., Антал И. П., Лавра В. М., Кормош Ж. А. Методы определения анионных поверхностно-активных веществ / Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 3. С. 228 – 253.
10. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Макарова Н. М., Погорелова Е. С. Методы определения синтетических поверхностно-активных веществ / Обзорный журнал по химии. 2013. Т. 3. № 4. С. 297 – 337.
11. Najafi M., Maleki L., Rafati A. Novel surfactant selective electrochemical sensors based on single walled carbon nanotubes / J. Mol. Liq. 2011. Vol. 159. N 3. P. 226 – 229.

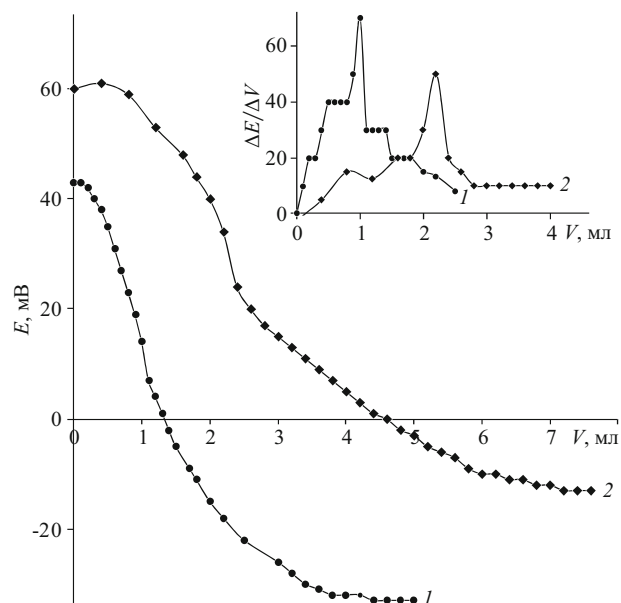


Рис. 3. Кривые титрования экстракта орехов мыльного дерева без добавки (1) и с добавкой глицерризиновой кислоты (2) ($V_{ал} = 15$ мл; $C_{ТФБ} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; ЭАС — [Ва-НФ-12]ТФБ₂)

12. Seguí M. J., Lizondo-Sabater J., Benito A., et al. A new ion-selective electrode for anionic surfactants / Talanta. 2007. Vol. 71. N 1. P. 333 – 338.
13. Martinez-Barrachina S., del Valle M. Use of a solid-phase extraction disk module in a FI system for the automated preconcentration and determination of surfactants using potentiometric detection / Microchem. J. 2006. Vol. 83. N 1. P. 48 – 54.
14. Кулапин А. И., Чернова Р. К., Кулапина Е. Г. Новые модифицированные электроды для раздельного определения полиоксиэтилированных нонилфенолов / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 760 – 765.
15. Huang J., Zhang X., Liu S., et al. Development of molecularly imprinted electrochemical sensor with titanium oxide and gold nanomaterials enhanced technique for determination of 4-nonylphenol / Sensor. Actuat. B. 2011. Vol. 152. N 2. P. 292 – 298.
16. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. — Саратов: Научная книга, 2008. — 179 с.
17. Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates / Sensor. Actuat. B. 2015. Vol. 210. P. 817 – 824.
18. Михалева Н. М., Кулапина Е. Г., Колотвин А. А., Лобачев А. Л. Определение гомологического распределения алкилбензолсульфонатов натрия в технических препаратах сульфонола / Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 11. С. 1205 – 1209.
19. Lizondo-Sabater J., Martínez-Máñez R., Sancenón F., et al. Ion-selective electrodes for anionic surfactants using a cyclam derivative as ionophore / Talanta. 2008. Vol. 75. N 1. P. 317 – 325.
20. Matesic-Puac R., Sak-Bosnar M., Bilic M., Grabaric B. S. Potentiometric determination of anionic surfactants using a new ion-pair-based all-solid-state surfactant sensitive electrode / Sensor Actuat. B. 2005. Vol. 106. № 1. P. 221 – 228.
21. Samardzic M., Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D. Simultaneous potentiometric determination of cationic and ethoxylated nonionic surfactants in liquid cleaners and disinfectants / Talanta. 2011. Vol. 83. N 3. P. 789 – 794.
22. Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D., Matesic-Puac R., Grabaric Z. Nonionic surfactant-selective electrode and its application for determination in real solutions / Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 581. N 2. P. 355 – 363.
23. Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D., Sakac N., et al. Potentiometric sensor for polyethoxylated nonionic surfactant determination / Electrochim. Acta. 2009. Vol. 55. N 2. P. 528 – 534.
24. Коковкин В. В., Савинцева С. А., Лавренова Л. Г. Определение оксиэтилированных ПАВ по функциональным фрагментам группо-

- выми методами анализа с использованием единого вещества сравнения / Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 4. С. 354 – 362.
25. Степанец О. В., Соловьева Г. Ю., Михайлова А. М., Кулапин А. И. Установка для экспресс-определения анионных поверхностно-активных веществ / Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 3. С. 327 – 333.
 26. Mohamed G. G., Ali T. A., El-Shahat M. F., et al. Novel screen-printed electrode for the determination of dodecyltrimethylammonium bromide in water samples / Drug Test. Anal. 2012. Vol. 4. N 12. P. 1009 – 1013.
 27. Chernyshov D. V., Khrenova M. G., Pletnev I. V., Shvedene N. V. Screen-printed ion-selective electrodes covered with membranes containing ionic liquids / Mendelev Comm. 2008. Vol. 18. N 2. P. 88 – 89.
 28. Макарова Н. М., Кулапина Е. Г. Планарные электроды на основе углеродных нанотрубок для потенциометрического определения гомологов алкилсульфатов натрия / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 7. С. 764 – 769.
 29. Макарова Н. М., Кулапина Е. Г. Планарные потенциометрические сенсоры на основе углеродных материалов для определения додецилсульфата натрия / Электрохимия. 2015. Т. 51. № 7. С. 757 – 764.
 30. Поверхностно-активные вещества и композиции / Под ред. М. Ю. Плетнева — М.: ООО «Фирма Клавел», 2002. — 768 с.
 31. Когановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические методы очистки промышленных сточных вод от поверхностно-активных веществ. — Киев: Наукова думка, 1974. — 159 с.
 32. Sharma O. P., Kumar N., Singh B., Bhat T. K. An improved method for thin layer chromatographic analysis of saponins / Food Chem. 2012. Vol. 132. P. 671 – 674.
 33. Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир-Бином, 2003. — 602 с.
 34. Баркулова И. С., Масленникова Е. В., Сидорова Т. А. Технология водных экстрактов из *Saponaria officinalis* L. / Успехи современного естествознания. 2007. № 7. С. 59.
 35. ПНД Ф 14.1:2.4.15–95. Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ в питьевых, поверхностных и сточных водах экстракционно-фотометрическим методом (ФР. 1.31.2013.16014). — М.: ФБУ «ФЦАО», 2011. — 18 с.
 12. Seguí M. J., Lizondo-Sabater J., Benito A., et al. A new ion-selective electrode for anionic surfactants / Talanta. 2007. Vol. 71. N 1. P. 333 – 338.
 13. Martínez-Barrachina S., del Valle M. Use of a solid-phase extraction disk module in a FI system for the automated preconcentration and determination of surfactants using potentiometric detection / Microchem. J. 2006. Vol. 83. N 1. P. 48 – 54.
 14. Kulapin A. I., Chernova R. K., Kulapina E. G. New modified electrodes for the separate determination of polyoxyethylated nonylphenols / J. Anal. Chem. 2002. Vol. 57. N 7. P. 638 – 643.
 15. Huang J., Zhang X., Liu S., et al. Development of molecularly imprinted electrochemical sensor with titanium oxide and gold nanomaterials enhanced technique for determination of 4-nonylphenol / Sensor. Actuat. B. 2011. Vol. 152. N 2. P. 292 – 298.
 16. Kulapina E. G., Chernova R. K., Kulapin A. I. Potentsiometricheskie sensory dlya opredeleniya sinteticheskikh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Potentiometric sensors for the determination of synthetic surfactants]. — Saratov: Nauchnaya kniga, 2008. — 179 p. [in Russian].
 17. Makarova N. M., Kulapina E. G. New potentiometric screen-printed sensors for determination of homologous sodium alkylsulfates / Sensor. Actuat. B. 2015. Vol. 210. P. 817 – 824.
 18. Mikhaleva N. M., Kulapina E. G., Kolotvin A. A., Lobachev A. L. Determination of the homologous distribution of sodium alkylbenzenesulfonates in commercial sulfonol preparations / J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62. N 11. P. 1088 – 1092.
 19. Lizondo-Sabater J., Martínez-Máñez R., Sancenón F., et al. Ion-selective electrodes for anionic surfactants using a cyclam derivative as ionophore / Talanta. 2008. Vol. 75. N 1. P. 317 – 325.
 20. Matesic-Puac R., Sak-Bosnar M., Bilic M., Grabaric B. S. Potentiometric determination of anionic surfactants using a new ion-pair-based all-solid-state surfactant sensitive electrode / Sensor Actuat. B. 2005. Vol. 106. N 1. P. 221 – 228.
 21. Samardzic M., Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D. Simultaneous potentiometric determination of cationic and ethoxylated nonionic surfactants in liquid cleaners and disinfectants / Talanta. 2011. Vol. 83. N 3. P. 789 – 794.
 22. Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D., Matesic-Puac R., Grabaric Z. Nonionic surfactant-selective electrode and its application for determination in real solutions / Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 581. N 2. P. 355 – 363.
 23. Sak-Bosnar M., Madunic-Cacic D., Sakac N., et al. Potentiometric sensor for polyethoxylated nonionic surfactant determination / Electrochim. Acta. 2009. Vol. 55. N 2. P. 528 – 534.
 24. Kokovkin V. V., Savintseva S. A., Lavrenova L. G. Determination of ethoxylated surfactants by functional fragments using group methods of analysis with a common reference compound / J. Anal. Chem. 2008. Vol. 63. N 4. P. 320 – 328.
 25. Stepanets O. V., Solov'eva G. Yu., Mikhailova A. M., Kulapin A. I. Rapid determination of anionic surfactants in seawater under shipboard conditions / J. Anal. Chem. 2001. Vol. 56. N 3. P. 290 – 293.
 26. Mohamed G. G., Ali T. A., El-Shahat M. F., et al. Novel screen-printed electrode for the determination of dodecyltrimethylammonium bromide in water samples / Drug Test. Anal. 2012. Vol. 4. N 12. P. 1009 – 1013.
 27. Chernyshov D. V., Khrenova M. G., Pletnev I. V., Shvedene N. V. Screen-printed ion-selective electrodes covered with membranes containing ionic liquids / Mendelev Comm. 2008. Vol. 18. N 2. P. 88 – 89.
 28. Makarova N. M., Kulapina E. G. Planar electrodes based on carbon nanotubes for the potentiometric determination of homologous sodium alkyl sulfates / J. Anal. Chem. 2015. Vol. 70. N 7. P. 879 – 884.
 29. Makarova N. M., Kulapina E. G. Planar potentiometric sensors based on carbon materials for determination of sodium dodecyl sulfate / Rus. J. Electrochem. 2015. Vol. 51. N 7. P. 672 – 678.
 30. Pletnev M. Yu. (ed.). Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i kompozitsii [Surfactants and compositions]. — Moscow: JSC “Firma Klavel”, 2002. — 768 p. [in Russian].
 31. Koganovskii A. M., Klimenko N. A. Fiziko-khimicheskie metody ochistki promyshlennykh stochnykh vod ot poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Physico-chemical methods of industrial wastewater treatments from surfactants]. — Kiev: Naukova dumka, 1974. — 159 p. [in Russian].
 32. Sharma O. P., Kumar N., Singh B., Bhat T. K. An improved method for thin layer chromatographic analysis of saponins / Food Chem. 2012. Vol. 132. P. 671 – 674.

REFERENCES

33. **Budnikov G. K., Maistrenko V. N., Vyaselev M. R.** Osnovy sovremennogo élektrokhimicheskogo analiza [Foundations of the modern electrochemical analysis]. — Moscow: Mir-Binom, 2003. — 602 p. [in Russian].
34. **Barkulova I. S., Maslennikova E. V., Sidorova T. A.** Tekhnologiya vodnykh ékstraktov iz *Saponaria officinalis* L. [Technology of *Saponaria officinalis* L. water extracts] / Usp. Sovr. Estestvozn. 2007. N 7. P. 59 [in Russian].
35. PND F 14.1:2:4.15–95. Metodika izmerenii massovoi kontsentratsii anionnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv v pit'evykh, poverkhnostnykh i stochnykh vodakh ékstraksionno-fotometricheskim metodom [Extraction-photometric method of measurement of the mass concentration of anionic surfactants in drinking, surface and waste water] (FR. 1.31.2013.16014). — Moscow: FBU «FTsAO», 2011. — 18 p. [in Russian].