

УДК 543.422:543.41

## СОРБЦИОННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ АПАВ И ГУМАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРХЛОРАТОВ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

© 2008 С. В. Химченко<sup>1</sup>, Л. П. Экспериандова<sup>1</sup>

Разработаны сорбционные способы предварительного отделения гуматов и АПАВ, мешающих визуально-тестовому определению перхлоратов в виде ионного ассоциата с тионином. Новый прием полного отделения АПАВ от перхлоратов основан на сорбции модифицированным силикагелем малорастворимого соединения АПАВ с солями бария или кальция. Гуматы в значительной степени сорбируются на  $\gamma$ -оксиде алюминия. Показана возможность удаления перхлоратов из питьевой воды путем их сорбции на активном угле.

Известно, что перхлораты являются опасным для человека экотоксикантом [1]. Замещая в щитовидной железе йод, перхлораты вызывают йододефицит, что приводит к тяжелым расстройствам в организме [2]. Основным источником попадания перхлоратов в окружающую среду является антропогенная деятельность человека, связанная с применением перхлоратов в качестве окислителя при производстве твердого ракетного топлива и взрывчатых веществ. Поэтому мониторинг объектов окружающей среды, в частности, природной воды, на содержание перхлоратов является важной задачей.

При определении в природной воде перхлоратов методами молекулярной спектроскопии в виде ионных ассоциатов (ИА) с красителями [3, 4] наиболее острой проблемой является селективность, поскольку в воде почти всегда присутствуют растворенные гуматы, а также анионные ПАВ (АПАВ). Известно, что их присутствие затрудняет или делает невозможным определение примесей с помощью органических реагентов [5–7]. К таким примесям можно отнести перхлораты. Поэтому перед анализом природных вод следует устранять влияние мешающих органических веществ [8, 9]. Обычно для этой цели применяют химические или физические способы разрушения органических соединений. При этом первые (мокрое окисление) – длительны, а вторые (обработка проб ультразвуком или ультрафиолетом) требуют специального оборудования.

Целью настоящей работы явилась разработка простого способа предварительной сорбционной очистки проб природных вод от гуматов и АПАВ (додецилсульфата (ДДС)).

### Экспериментальная часть

Тест-определение перхлоратов проводили путем сравнения окраски таблетки пенополиуретана (ППУ) с ИА перхлорат-иона с тионином [3], АПАВ – с метиленовым голубым [10] при помощи визуальной цветовой шкалы.

**Реактивы и сорбенты.** Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду, реагенты квалификации х.ч. Исходные растворы гумата (600 мг/л), перхлората (1000 мг/л), додецилсульфата (1000 мг/л) готовили из соответствующих натриевых солей; растворы ацетата тионина ( $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и метиленового голубого ( $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л) готовили по навеске. Буферный раствор с pH 3 готовили смешиванием раствора гидроксида натрия и 100 %-ной муравьиной кислоты. Использовали также раствор хлорида бария или хлорида кальция с массовой долей 10 %.

В качестве сорбентов использовали  $\gamma$ -оксид алюминия (Merck), модифицированный силикагель «Silasorb C 18 (LC)» с диаметром зерен 15 мкм и медицинский активный уголь ОУ-А по ГОСТ 4453-74. Применяли ППУ марки 22-3.0 на основе простых эфиров. Таблетки ППУ диаметром 16 мм вырезали металлическим пробойником из листового полимера толщиной 5 мм. Таблетки очищали выдерживанием в растворе 1 моль/л  $H_2SO_4$  в течение 1 часа, затем промывали водой до нейтральной среды и высушивали на воздухе. Масса таблетки ППУ составляла  $\approx 0.025$  г.

<sup>1</sup> НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, просп. Ленина, 60, Харьков, 61001, [eksperiand@isc.kharkov.com](mailto:eksperiand@isc.kharkov.com)

**Сорбционное отделение гуматов от перхлоратов.** К 25 мл раствора, содержащего перхлораты (1 – 10 мг/л), прибавляли 0.4 мл раствора гуматов. Раствор пропускали через колонку (длина колонки 60 мм, диаметр – 5 мм), заполненную  $\gamma$ -оксидом алюминия, в течение 15-20 минут, создавая вакуум с помощью медицинского шприца вместимостью 20 мл. Затем раствор переносили в стакан вместимостью 50 мл и определяли концентрацию гуматов (в случае проверки полноты отделения) и перхлоратов в элюате.

**Сорбционное отделение АПАВ от перхлоратов.** К 25 мл раствора, содержащего перхлораты (1 – 10 мг/л), прибавляли 0.25 мл раствора додецилсульфата натрия и 0.5 мл раствора хлорида бария или кальция. Суспензию пропускали через колонку (длина колонки 40 мм, диаметр – 5 мм), заполненную модифицированным силикагелем, в течение 1.5-2 часов, создавая вакуум с помощью медицинского шприца вместимостью 20 мл. Затем раствор переносили в стакан вместимостью 50 мл и определяли концентрацию АПАВ (в случае проверки полноты отделения) и перхлоратов в элюате.

**Удаление перхлоратов.** Пробу природной воды объемом 25 мл, содержащей перхлораты (1 – 10 мг/мл), пропускали через колонку (длина колонки 35 мм, диаметр 16 мм), заполненную активным углем (масса 2.0 г) в течение 15-20 минут, создавая вакуум с помощью медицинского шприца вместимостью 20 мл. Затем раствор переносили в стакан вместимостью 50 мл и определяли остаточную концентрацию перхлоратов в элюате.

**Сорбционное концентрирование перхлоратов или АПАВ [8, 9].** В анализируемый раствор, содержащий перхлораты или ДДС, вводили 4 мл раствора тионина (в случае перхлоратов) или метиленового голубого (в случае ДДС), 2 мл формиатного буферного раствора и разбавляли бидистиллированной водой до 25 мл. Этот раствор выливали в стакан вместимостью 50 мл, туда же помещали таблетку ППУ. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем таблетку вынимали из раствора, отжимали при помощи стеклянной палочки, удаляли остаток раствора фильтровальной бумагой и оставляли на воздухе до окончательного высыхания.

**Тест-определение перхлоратов или АПАВ [8, 9].** Готовили цветовую тест-шкалу, соответствующую концентрациям перхлоратов или додецилсульфата в растворе: 0; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0 мг/л (соседние концентрации на шкале отличались в 2 раза). Для этого производили сорбцию ИА на таблетках ППУ, как описано выше. Таблетки размещали на листе белой бумаги в порядке возрастания концентрации перхлората или додецилсульфата. Интенсивность окраски таблетки, полученной из испытуемого раствора, сопоставляли со шкалой. Если окраска испытуемой таблетки имела промежуточную интенсивность между двумя соседними таблетками стандартной шкалы, то за искомую концентрацию принимали среднее арифметическое концентраций, соответствующих этим таблеткам.

**Визуально-колориметрическое определение гуматов [8, 9].** Для приготовления стандартной визуально-колориметрической шкалы определения гуматов в 5 одинаковых пробирок последовательно помещали растворы гуматов с концентрациями 0; 1.0; 2.0; 4.0; 8.0 мг/л (длина поглощающего слоя раствора – 100 мм, диаметр пробирок – 7 мм). Пробирки с растворами располагали на фоне белой бумаги в порядке увеличения концентрации. Окраску испытуемого раствора визуальнo сравнивали со стандартной шкалой, при этом наблюдение вели вдоль вертикальной оси пробирки. Если интенсивность испытуемого раствора в пробирке имела промежуточную интенсивность между двумя соседними стандартными растворами, то за искомую концентрацию принимали среднее арифметическое значение концентраций этих растворов.

**Статистическую обработку полученных данных** оценивали в соответствии с рекомендациями [11] при доверительной вероятности 0.95.

## Результаты и их обсуждение

**Предварительное отделение гуматов от перхлоратов.** Обычно гуматы в природной воде находятся в диапазоне концентраций от 0.1 до 10 мг/л [5]. Ранее было установлено [9], что гуматы не мешают проведению визуально-тестового определения перхлоратов, если предельное соотношение «перхлораты : гуматы» составляет 1 : 3. В природных водах это соотношение может достигать 1 : 15. Наиболее простым и эффективным представляется сорбционное отделение гуматов. Из возможных сорбентов был выбран  $\gamma$ -оксид алюминия, отличающийся доступно-

стью, высокой сорбционной способностью и широко применяющийся в колоночной и тонкослойной хроматографии для разделения смесей [12]. Результаты экспериментов по разделению перхлоратов и гуматов приведены в верхней части табл.1. Видно, что после прохождения через колонку исследуемого раствора, содержащего перхлораты и гуматы, концентрация перхлоратов остается практически неизменной, а концентрация гуматов уменьшается примерно в 8 раз, при этом предельное соотношение «перхлораты : гуматы» становится  $\approx 1 : 2$ . Таким образом, указанный способ предварительного разделения обеспечивает в дальнейшем достаточную селективность определения перхлоратов в присутствии остаточных гуматов.

**Таблица 1** <sup>\*)</sup>. Результаты определения компонентов смеси перхлоратов с гуматами или с ДДС после их сорбционного разделения

Вещество	Введено, мг/л	Найдено в элюате, мг/л	Число опытов	$S_r$	Сорбент для разделения
Гуматы	10.0	$1.3 \pm 0.3$	5	0.2	γ-оксид алюминия
перхлораты	2.0	$2,3 \pm 0.6$	5	0.3	
ДДС	10.0	не обнаружено	5	—	Silasorb C 18
перхлораты	2.0	$2.4 \pm 0.5$	10	0.3	

<sup>\*)</sup> компоненты смеси взяты в произвольных соотношениях

Кроме γ-оксида алюминия была исследована также возможность использования некоторых других сорбентов. Мы убедились, что применяемые в промышленности и в аналитической практике цеолиты и активный уголь не позволяют избирательно сорбировать гуматы в присутствии перхлоратов.

**Предварительное отделение АПАВ от перхлоратов.** Трудность отделения АПАВ от перхлоратов заключается в их большой конкурентоспособности при проведении реакции комплексообразования. Поэтому для решения такой задачи кроме химических превращений перхлората в другую аналитическую форму, не зависящую от наличия АПАВ, приемлем только путь сорбционного их отделения. Прежде всего попробовали для сорбционного отделения АПАВ такой универсальный сорбент, как γ-оксид алюминия. Выяснили, что этот сорбент, отличающийся от α-оксида алюминия более высокой сорбционной способностью, оказался мало пригодным. При дальнейшем выборе сорбента учитывали, что АПАВ имеет длинную гидрофобную (углеводородную) часть и он может быть сорбирован на обращенно-фазовом сорбенте [13]. Мы установили, что таким подходящим сорбентом является модифицированный силикагель С 18. Оказалось, что непосредственно ДДС на указанном силикагеле не сорбируется. Нами предложено предварительное сорбционное удаление АПАВ из исследуемого раствора при помощи такого октодецильного силикагеля в виде малорастворимых солей с ионами бария или кальция. В табл. 1 приведены результаты эксперимента по отделению ДДС на колонке с «Silasorb C18». Видно, что даже при концентрации АПАВ 10 мг/л, равной 20 ПДК для воды водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [14], их отделение является практически полным. Видно также, что, как и в случае отделения гуматов, концентрация перхлоратов остается неизменной. Следует отметить, что в случае анализа природной воды со сравнительно большой жесткостью ( $> 5$  мг-экв/л), в частности, водопроводной, необходимость дополнительного введения солей бария или кальция отпадает.

**Удаление перхлоратов из анализируемого раствора.** Поскольку перхлораты представляют угрозу здоровью человека, необходимо решить задачу очистки питьевой воды при помощи метода, пригодного для его использования в широкомасштабной водоочистке. Активный уголь отличается универсальной сорбционной способностью по отношению к различным по своей природе примесям. Оказалось, что перхлораты тоже могут сорбироваться на активном угле. Для выяснения эффективности такого сорбирования мы пропускали через колонку разные объемы ( $V$  мл) исследуемого раствора, содержащего 10 мг/л перхлоратов. Каждый такой раствор пропускать через колонку, заполненную активным углем, порциями ( $i$ ) по 25 мл. Определяли содержание перхлоратов в элюате после прохождения каждой порции раствора (табл. 2). В 3-ей колонке приведено содержание перхлоратов в элюате после прохождения последней порции раствора. Видно, что при помощи визуально-тестовой методики перхлораты начинают обнаруживаться ( $S_r \leq 0.5$ ) при пропускании через колонку  $V > 100$  мл воды. При пропускании  $V > 200$

мл воды концентрация перхлоратов в элюате возрастает, достигая уровня ПДК = 4 мг/л [14]. Исходя из этих данных, можно предположить, что для снижения концентрации перхлоратов с 10 до 4 мг/л в 1 м<sup>3</sup> очищаемой воды потребуется 10 кг активного угля.

**Таблица 2<sup>\*)</sup>.** Эффективность сорбционного удаления перхлоратов из воды при помощи активного угля

Общий объем прокачанного раствора, (V = 25 i) мл	Число порций, i	Найдено перхлоратов в последнем элюате, мг/л	S <sub>r</sub>
25	1	не обнаружено	–
50	2	не обнаружено	–
75	3	0.7 ± 0.3	0.6
100	4	0.9 ± 0.5	0.7
125	5	1.5 ± 0.6	0.5
150	6	1.9 ± 0.7	0.5
175	7	2.6 ± 0.9	0.4
200	8	3.3 ± 0.9	0.3
225	9	5.0 ± 1.1	0.3
250	10	6.0 ± 1.3	0.2
275	11	7.0 ± 1.1	0.2
300	12	7.0 ± 1.1	0.2

<sup>\*)</sup> – при оценке доверительного интервала число опытов равнялось 5.

Таким образом, разработан простой, дешевый и экологически безопасный прием очистки питьевых вод от перхлоратов.

### Литература

1. Dasgupta P.K. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 567. No 1. P. 1-3.
2. Kirk A.B. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 567. No 1. P. 4-12.
3. Пурреза Н., Мусави Х.З. (Pourreza N., Mousavi H.Z.) // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. № 9. С. 921-923.
4. Thorburn Burns D., Chimpalee N., Harriott M. // *Anal. Chim. Acta.* 1989. V. 217. No 1. P. 177-181.
5. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Днепропетровск: Изд. Днепропетр. ун-та, 2001. 264 с.
6. Zaporozhets O.A., Petruniok N.I., Bessarabova O. and Sukhan V.V. // *Talanta.* 1999. V. 49. P. 899-906.
7. Гудзенко Л.В., Панталер Р.П., Бланк А.Б. // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 10. С.1038-1042.
8. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // Тезисы докл. Сессии Научного совета НАН Украины по проблеме «Аналитическая химия». Харьков, 2007. С. 96.
9. Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Бланк А.Б. // *Журн. аналит. химии (в печати).*
10. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 248 с.
11. Дерффель К. Статистика в аналитической химии: Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с. (Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig, Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990)
12. Kartsova L.A., Koroleva O.A. // *J. Anal. Chem.* 2007. V. 62. №3. P. 255-259.
13. Zaporozhets O.A., Nadzhanova O.Yu., Verba V.V., Keda T.Ye., Dolenko S.A., Sukhan V.V. // *Analyst.* 1998. V. 123. P. 1583-1586.
14. ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000–2001. Постанова Головного державного санітарного лікаря України №137 від 20.09.2001. Київ, 2001. 244 с.

Поступила в редакцию 5 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). S. V. Khimchenko, L. P. Eksperiandova. Selectivity increase of visual test determination of perchlorates in natural water by means of removal from humates and anionic surfactants.

Techniques of preliminary sorption extraction of humates and anionic surfactants that prevent the visual test determination of perchlorates in the form of the ionic associate with thionine are developed. New technique of anionic surfactants full extraction from perchlorates is based on sorption of slightly soluble compounds with barium and calcium salts using modified silica gel C-18. The humates are substantially sorbed on  $\gamma$ -aluminum oxide, the complement of extraction is checked by its own color. The possibility is shown to remove perchlorates from drinking water using activated carbon sorption.