

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук,
Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет*

Аннотация: одной из самых острых и неотложных проблем устойчивого развития в наступившем столетии может стать обеспечение населения качественной питьевой водой. По оценкам Всемирной организации здравоохранения, частота заболеваний, возникающих при употреблении некачественной питьевой воды, является самой высокой. Загрязнение природной среды поверхностно-активными веществами представляет большую опасность для всей биосферы. В отличие от органических веществ они не подвержены деградации и помимо непосредственного токсичного действия на живые и растительные организмы имеют тенденцию к накоплению в пищевых цепочках, что усиливает их опасность для человека.

Поступление ПАВ в водоемы происходит, в основном, из техногенных источников. При неэффективной очистке воды ПАВ попадают в природные водоемы, почву и по трофическим путям питания доходят до человека. Накапливаясь в водоемах, ПАВ оказывают сильное токсическое действие на флору и фауну, ухудшают органолептические показатели воды, препятствуют процессам самоочищения водных объектов. Даже небольшие количества ПАВ вызывают обильное пенообразование, нарушают кислородный обмен в водоемах, тормозят процессы фотосинтеза.

Добиться стопроцентной очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ практически невозможно. В связи с чем поиск новых и усовершенствование уже существующих методов анализа поверхностно-активных веществ весьма актуально.

В статье приведены основные особенности и характеристики химических и физико-химических методов анализа синтетических поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: физические методы анализа, химические методы анализа, поверхностно-активные вещества

**MAIN FEATURES AND CHARACTERISTICS OF CHEMICAL
AND PHYSICAL-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS
OF SURFACTANTS**

*Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.),
Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Southern Russian State Polytechnical University*

Abstract: *one of the most acute and pressing problems of sustainable development in the coming century can be providing the population with quality drinking water. According to estimates of the World Health Organization, the frequency of diseases arising from the use of poor-quality drinking water is the highest. Pollution of the environment by surfactants is a great danger to the entire biosphere. Unlike organic substances, they are not subject to degradation and, in addition to the direct toxic effect on living and plant organisms, tend to accumulate in food chains, which increases their danger to humans.*

The flow of surfactants into reservoirs occurs mainly from man-made sources. With the inefficient purification of water, surfactants enter the natural reservoirs, the soil, and along trophic feeding routes reach people. Accumulating in reservoirs, surfactants have a strong toxic effect on the flora and fauna, worsen the organoleptic characteristics of water, prevent the processes of self-purification of water bodies. Even small amounts of surfactants cause abundant foaming, disrupt oxygen exchange in water bodies, and inhibit photosynthesis.

To achieve one hundred percent purification of wastewater from surfactants is almost impossible. In this connection, the search for new and improvement of existing methods of analysis of surface-active substances is very important.

The article presents the main features and characteristics of chemical and physico-chemical methods for the analysis of synthetic surfactants.

Keywords: *physical methods of analysis, chemical methods of analysis, surfactants*

Одной из самых острых и неотложных проблем устойчивого развития в наступившем столетии может стать обеспечение населения качественной питьевой водой. Специфика этого явления заключается не в дефиците водных ресурсов, а в их загрязнении, в продолжающейся деградации водных объектов, а также в необходимости обеспечения населения экологически безопасной питьевой водой. Единственным эффективным способом борьбы с загрязнением воды поверхностно-активными веществами является предупреждение попадания

их в водоемы. Для этого необходимо контролировать содержание ПАВ в сточных водах, промышленных и бытовых отходах, а также в самих водоемах. Однако многие из имеющихся в распоряжении химиков-аналитиков методик либо достаточно трудоемки и требуют дорогостоящего оборудования, либо недостаточно точны и экспрессны. Поэтому разработка простых, экспрессных, доступных методов, пригодных для анализа поверхностно-активных веществ до сих пор остается важной и актуальной задачей.

Химические методы анализа поверхностно-активных веществ, такие как гравиметрические и титриметрические методы предложены для определения ПАВ еще в середине 40-х годов двадцатого века. Гравиметрическое определение основано на осаждении четвертичных аммониевых соединений и оксониевых форм НПАВ гетерополикислотами молибдена [1, 2], вольфрама [3, 4], кремния [2, 4], бихромат- и феррицианид-ионами [2, 3, 5] в присутствии электролитов. Чаще всего для этих целей используют фосфоровольфрамовую кислоту. Выпавший осадок отделяют, высушивают до постоянной массы при температуре 600-650° и взвешивают. Содержание ПАВ определяют по количеству вольфрама в осадке состава $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{W}_0_3$ [3]. Такие методы малочувствительны. К их недостаткам следует отнести многостадийность, сложность и трудоемкость анализа, а также необходимость предварительного разделения ПАВ методом ионообменной хроматографии при их совместном определении.

В анализе катионных ПАВ титриметрические методы используются давно и широко. Разнообразны и предложенные виды титрования: двухфазное [6, 7] коагуляционное, неводное [8, 9]. Известны работы по определению ПАВ в водной среде. Наиболее распространенным является метод двухфазного титрования. В качестве индикаторов используют различные сульфоталеиновые ТФМ соединения (бромкрезоловый пурпурный, бромфеноловый синий), тиазиновые (толуидиновый синий, метиленовый голубой), а также метилоранж, нейтральный красный и бенгальский розовый. Определению КПАВ мешают сульфонаты, соли карбоновых кислот с длинной углеводородной цепью, основания, обладающие поверхност-

ной активностью, а также ионы брома, иода и роданиды.

В работе [10] описан способ с использованием в качестве титранта хлорида бензотолуима [6, 11, 12]. В результате образуется ионная пара молекул АПАВ БХ, представляющая собой нейтральное соединение, которое можно экстрагировать с помощью неполярных растворителей, в качестве индикатора используется растворимый в воде катионный краситель, обычно метиленовый синий. В ходе титрования в точке эквивалентности наблюдается изменение цвета органического слоя. Влияние КПАВ следует оценивать в каждом конкретном случае. В случае определения КПАВ в качестве титранта используется лаурилсульфат натрия, в качестве индикатора также используется краситель метиленовый синий. Данный метод не применим при наличии в смеси КПАВ. Влияние НПАВ следует оценивать в каждом конкретном случае. Для повышения точности определения АПАВ авторы статьи [13, 14] применили потенциометрическое титрование с использованием ионселективного электрода в среде вода-хлороформ.

В случае определения КПАВ в качестве титранта используется лаурил-сульфат натрия, в качестве индикатора также используется краситель Метиленовый синий. Данный метод не применим при наличии в смеси АПАВ и/или АМФПАВ. Авторы статьи [15] разработали автоматизированную схему микроколориметрического титрования для определения смеси алкилтриметиламмонийного бромида в водных растворах, применение данной схемы позволило более точно установить конечную точку при использовании двухфазного титрования КПАВ.

Данный метод обладает высокой чувствительностью, недостатками метода двухфазного титрования являются: мешающее влияние ПАВ других классов, трудность определения конечной точки титрования из-за образования водно-органической эмульсии, использование ядовитых галогенсодержащих растворителей, кроме того, для точного количественного определения необходимо априори знать среднюю молекулярную массу определяемого ПАВ.

Методы коагуляционного титрования основаны на осаждении катионных ПАВ лаурилсульфатом натрия, дипикриламином и перхлорат-ионами [5]. Метод применим в двух вариантах. В первом – титрование ведут до полной коагуляции осадка, во втором – фиксируют точку эквивалентности по изменению окраски индикатора в мутном растворе [3].

Методы неводного титрования подробно изложены в обзорах [5, 8, 9]. Согласно приведенным данным, наиболее распространенным является титрование четвертичных аммониевых соединений хлорной кислотой в присутствии ацетата ртути в среде уксусной или пропионовой кислоты, а также в системах: уксусная кислота – уксусный ангидрид, уксусная кислота «хлорбензол, уксусная кислота-хлороформ. В качестве индикаторов используют метаниловый желтый, кристаллический фиолетовый и бромфеноловый синий. Предложен потенциометрический вариант метода [16].

Следует отметить, что большинство известных титриметрических методов применимо для определения суммарного содержания катионных ПАВ. Однако возможно и раздельное определение смеси КПАВ, описанное, например, в работе [3]. Автором предложено проводить титрование тетрафенилборатом натрия с метилоранжем и бромфено-

ловым синим при различных значениях pH. В кислой среде титруются все ПАВ, при pH=10 – катионные ПАВ, содержащие атом азота в ароматическом кольце, при pH=13 – амины.

В анализе неионных ПАВ титриметрический метод используется довольно ограниченно. Определение основано на осаждении НПАВ железосинеродистым калием, избыток которого оттитровывается сернокислым цинком с индикатором дифениламином в системе $K_3Fe(CN)_6 - K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$. Природа гидрофобной части молекулы НПАВ не влияет на результаты анализа. Определению мешают пербораты и катионные ПАВ. Точность анализа не превышает 8%, Для оксиэтилированных продуктов, включающих более 9 оксиэтильных групп – до 5%.

Разработан метод прямого титриметрического определения оксиэтилированных соединений с тетрафенилборатом натрия и конго красным в присутствии хлорида бария [2]. В точке эквивалентности наблюдается коагуляция осадка, образованного окоониевой солью НПАВ и титрантом, при этом индикатор меняет свою окраску из розовой в сине-фиолетовую.

Достаточно простым, экспрессным, а также точным методом анализа является индикаторное титрование, которое применяется для определения содержания как ионных, так и неионных ПАВ. Для определения анионных ПАВ применяют двухфазное титрование в системе хлороформ-водный раствор. Титрантами служат водные растворы четвертичных аммониевых солей, а также галогенидов алкилпиридиниев (чаще всего, цетилпиридиния). Индикаторы – водные растворы метиленового синего или бромкрезолового зеленого [1, 17]. Показано, что альтернативой применения органических растворителей является проведение

титрования в водно-мицеллярных средах оксиэтилированных НПAB (ОП-10, Triton X-100, Твин-40, 60 и другие). В качестве индикатора для установления точки эквивалентности применяют метиловый оранжевый, который изменяет окраску при появлении в системе избытка катионного ПАВ. Индикаторным титрованием возможно определение >1 мг АПАВ с $s_f=0,005-0,009$ (объем пробы 6-9 мл) [1, 6, 18].

Аналогичным образом определяют содержание катионных ПАВ. При добавлении к раствору КПАВ индикатора (метилового оранжевого) в кислой среде ($pH=3-4$) образуется комплекс. При добавлении очередных порций титранта (тетрафенилбората натрия) комплекс распадается и в конце титрования появляется окраска свободного индикатора [18]. Двухфазное титрование катионных ПАВ анионными (додецилсульфатом натрия) в смеси вода-хлороформ проводят в присутствии бромкрезолового зеленого и бромфенолового синего. В конце титрования наблюдается изменение окраски хлороформного слоя [6]. Предложено использование в качестве индикаторов хелатов пирокатехинового фиолетового с $Mo(IV)$ и ксиленового оранжевого с $La(III)$. Титрование проводят раствором додецилсульфата натрия в среде неионного ПАВ ОП-10. Таким образом, возможно, определить до 0,5 мг/мл катионных ПАВ с относительной погрешностью менее 4% [19].

Неионные поверхностно-активные вещества титруют водными растворами тетрафенилбората натрия в присутствии избытка хлорида или нитрата бария до изменения окраски образующегося осадка от розовой к сине-фиолетовой (индикатор – конго красный) [17].

Для определения содержания оксиэтилированных алкилфенолов в жидких синтетических мою-

щих средствах предложена методика, основанная на их 3-х кратной экстракции в хлороформ из водного раствора в кислой среде. В качестве измеряемого параметра выбран суммарный объем экстракта [13, 20]. Методика пригодна для определения высоких концентраций НПAB, относительная погрешность определения не превышает 11%.

Несмотря на многообразие предложенных вариантов титриметрического определения ПАВ все известные методы малочувствительны (до 5 мг/л), в ряде случаев характеризуются плохой воспроизводимостью определения, вызванной нечетким переходом окраски индикатора в точке эквивалентности, а также образованием в процессе титрования осадка между ПАВ и титрантом. Кроме того, большинство из них являются небезопасными вследствие использования высокотоксичных экстрагентов. Приведенные данные позволяют заключить, что титриметрические и гравиметрические методы по чувствительности определения ПАВ все же уступают известным фотометрическим методам, преимущество которых заключается также в экспрессности анализа по сравнению с гравиметрическими и уменьшении ошибки определения по сравнению с титриметрическими методами. Таким образом, химические методы анализа дают возможность определить лишь значительные содержания поверхностно-активных веществ в пробах [1, 3].

Определенное место в анализе ПАВ занимают физические методы, которые стали развиваться в последнее десятилетие и применяются главным образом в исследовательских целях. Физических методов определения детергентов сравнительно немного. В основном они основаны на изучении спектров данных соединений.

Идентификация отдельных групп или смесей анионных и катионных ПАВ может быть осуществлена по ИК-спектрам [6], данным эмиссионного или атомно-абсорбционного метода анализа, спектрам ЯМР.

Метод инфракрасной спектроскопии позволяет изучать твердые тела по спектрам поглощения. Сущность метода заключается в том, что при пропускании через вещество инфракрасных лучей вызывается возбуждение колебательных уровней молекул. Если частота ИК-излучения совпадает с частотой колебаний молекулы, то происходит резонансное поглощение энергии с образованием полосы поглощения, которая характеризуется: частотой, длиной волны, формой и интенсивностью. Изучение ИК-спектров неорганических веществ сводится к выявлению характеристических частот; сравнению спектров сложных веществ со спектрами индивидуальных соединений [21].

Каждое соединение имеет специфический спектр поглощения, поэтому изучение ИК-спектров веществ дает возможность исследовать их строение и свойства, проводить качественный и количественный анализы веществ и смесей по спектрам [22].

Неионные ПАВ (в частности, полиоксиэтилированные) определяют спектральными методами несколько чаще. Например, ИК-спектроскопия позволяет определить содержание оксипропильных групп (в масс %) в образцах полиэтиленгликолей [1, 5]. В анализе катионных ПАВ используется метод ИК-спектроскопии для идентификации и структурного изучения соединений [23, 40]. Так, описано применение метода для исследования хлоридов алкилоксиметил- и алкилоксикарбонилметилпиридиния, углеводородный радикал которых изменяется в пределах $C_{10}H_{21}-C_{18}H_{37}$ [24].

Интересное сочетание ИК-спектроскопии и бумажной хроматографии предложено авторами работы [25] для идентификации 27 различных ПАВ, являющихся представителями аминов, четвертичных аммониевых солей, производными пиридина, пиколина, бетаина, аланина и имидазолина.

В анализе неионных ПАВ наиболее распространены ИК- и ЯМР- спектроскопия также для структурного изучения и определения степени оксиэтилирования соединений [5]. ИК-спектроскопический метод определения оксиэтильных и оксипропильных групп в полиалкиленгликолях основан на нахождении отношений поглощения при 1380 см^{-1} и 1350 см^{-1} , отвечающих соответственно симметричным валентным деформационным колебаниям CH_3 -групп и веерным колебаниям CH_2 -групп. По градуировочной характеристике определяют содержание в исследуемом образце оксипропильных групп в %, а по разности содержания оксиэтильных групп. Метод применим для анализа полиэтиленгликолей, содержащих от 14 до 91% оксипропильных групп. Международная комиссия по проблемам анализа СПАВ (СИА) изучает этот метод с целью определения возможности его рекомендации в качестве международного стандарта.

На зависимости площади резонансных сигналов фрагментов оксиалкильных групп от количества этих групп основано применение метода ЯМР. Метод испытан на смешанных продуктах оксиалкилирования с различными соотношениями оксиэтильных и оксипропильных групп, смеси полиэтилен- и полипропиленгликолей, оксиэтилированных и оксипропилированных глицерина и 2,2-диоксиметилбутанола-1. Для идентификации и определения содержания неионных ПАВ описано применение масс-спектрометрии [26], ПМР-

спектроскопии [27], а также УФ-спектроскопии.

Следует отметить, однако, что сложность и малая доступность аппаратуры указанных методов для рядовых химических аналитических лабораторий, практическое отсутствие работ по их использованию для определения содержания ПАВ в сложных производственных объектах является существенным ограничением этих методов»

Метод ЯМР благодаря скорости выполнения и простоте расчетов особенно удобен для анализа смешанных оксиалкилированных продуктов. Абсолютная погрешность определения для продуктов с содержанием ОЭГ от 0,5 до 22% не превышает 0,25, а для продуктов с содержанием указанных групп до 63% – 0,6.

В целом данная группа методов может быть использована для анализа весьма ограниченного круга объектов, что в определенной степени обусловлено отсутствием приборов и их дороговизной.

В последнее время появились сообщения о применении хроматомасспектрометрии для определения анионных [28, 29], катионных и неионных ПАВ.

Предварительно проведенная процедура жидкостной экстракции позволяет повысить селективность определения. При помощи данного метода возможно определение катионных ПАВ в пределах от 0,4 до 140 мкмоль/л [1].

Содержание анионных ПАВ в образцах поверхностной воды возможно установить на уровне от 0,01 до 2300 мкг/мл.

Возможно определение неионных полиокси-

этилированных ПАВ, а также отдельное определение компонентов смесей АПАВ и НПАВ. Предел обнаружения неионных ПАВ в питьевой воде составляет 0,0002 мкг/л, а для неочищенных сточных вод – 0,6 мкг/л.

Описано применение УФ-спектроскопии [30, 31]. Метод основан на снятии УФ-спектров соединения и их идентификации по положению и интенсивности полос поглощения. Отмечается, что четвертичные аммониевые соединения с алифатическими заместителями не имеют характерных полос поглощения в ультрафиолетовой области.

Производные бензола и пиридина поглощают в области 250-290 нм и 240-280 нм соответственно, причем пиридиниевые производные более интенсивно. Четвертичные аммониевые соединения, являющиеся производными изохинолина, могут быть идентифицированы по сравнительно интенсивной полосе с $\lambda=330$ нм. Известен косвенный метод определения КПАВ по УФ-спектрам поглощения и *n*-хлорбромбензолсульфоната.

Из других физических методов нашел применение метод масс-спектрометрии для изучения состава и структуры углеводородного радикала длинноцепочечных четвертичных аммониевых соединений [32, 33]. Определению содержания КПАВ в различных объектах физическими методами посвящены единичные работы по применению ИК-спектроскопии для анализа моющих средств и УФ-спектроскопии [34].

Все это лишь взгляд автора на описание базовых методов анализа поверхностно-активных веществ в современной химии.

Литература

1. Терехова Е.Л. Интенсификация очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ: дис. ... канд. техн. наук. Хабаровск. 2004.
2. Третьяк М.Г., Левинская А.О. Анализ синтетических моющих средств. В кн.: Сб.тр.Всес.н.-и. и про-ект. ин-та хим.пром-ти. 1976. Вып. 4. С. 88 – 122.
3. Сумина Е.Г. Хелаты металлов как аналитические реагенты для определения катионных и неионных поверхностно-активных веществ в присутствии фоновых электролитов: дис. ... канд. хим. наук. Саратов. 1984.
4. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир. 1960. 319 с.
5. Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. Раздельное ионометрическое определение анионных и неионных ПАВ в шампунях // Зав. лабор. диагн. матер. 2003. Т. 69. №7. С.15.
6. Закупра В.А. Методы анализа и контроля в производстве ПАВ. М.: Химия. 1977. 366 с.
7. Неволин Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищ. пром. 1971. 425 с.
8. Камидзё К., Хории К. Анализ поверхностно-активных веществ и промежуточных продуктов посред-ством неводного титрования. Юси. 1964. Т. 17. № 10. С. 90 – 95.
9. Камидзё К., Хории К. Анализ поверхностно-активных веществ и промежуточных продуктов их синте-за с применением неводного титрования. Юси. 1965. Т. 18. С. 88 – 93.
10. Колотвин А.А. Многоуровневая система хроматографического определения ПАВ в техногенных и природных объектах: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2006.
11. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Методы анализа. Введ. 02.94. М. 1996. 351 с.
12. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ применение / Под. ред. Л.П. Зайченко. Спб.: Профессия. 2004. С. 43.
13. Гарифзяков А.Р., Телькова З.А., Савельева Н.Н., Торопова В.Ф., Будников Г.К. Применение метода двухфазного потенциометрического титрования для определения основного вещества в анионных поверх-ностно-активных веществ, используемых в кинопромышленности // Завод, лаб.: диагност. матер. 2001. Т. 67. N 4. С. 16 – 19.
14. Многоуровневая система хроматографического определения ПАВ в техногенных и природных объ-ектах. Колотвин А.А.: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2006.
15. Bladamer M.J., Briggs B., Cullis P.V., Engberts J.B. Titration microcalorimetry of mixed alkyltrimeth-ylammonium bromide surfactants aqueous solutions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. N 2. P. 5146 – 5153.
16. Грибова Е.А. Дятлова В.В. Раздельное определение концентрации галлоидной соли четвертичного аммониевого основания и галоидгидрата амина в смеси. Зав. лаб. 1971. Т.37. В 2. С.156-158.
17. Роберт В. Каттралл. Химические сенсоры: пер с англ. М.: Научный мир. 2000. 144 с.

18. Куличенко С.А., Сухан В.В. Титриметрическое определение анионных ПАВ в водно-мицеллярной среде неионного ПАВ // Зав. лабор. диагност. матер. 1995. Т. 61. №12. С. 11.
19. Хелаты металлов как титриметрические индикаторы для определения КПАВ. В кн.: Применение ПАВ в анализе природных и промышленных объектов. Межвузовский научный сборник. Часть 1. Изд-во Саратовского университета. 1986. С. 94.
20. Ахметова Т.И., Хайбрахманова Д.Н., Галлямова Э.И. Экспрессное определение НПАВ в синтетических жидких моющих средствах // Зав. лаб. Диагност. матер. 2002. Т. 68. №4. С. 21.
21. Углянская В.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов/В.А. Углянская, Г.А. Чикин и др. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та. 1989. 207 с.
22. Гончаров Г.Н., Зорина М.Л., Сухаржевский С.М. Спектроскопические методы в геохимии: Учеб. пособие. Ленинград: Изд. ЛГУ. 1982. 292 с.
23. Беллами И. Инфракрасные спектры молекул. М.: Ил. 1957. 365 с.
24. Кириченко И.Н., Вильпанский В.А., Смольянинов И.В. Инфракрасные спектры поглощения четвертичных солей пиридиния. Хлористые 1-алкилоксиметилпиридинии и 1-алкилоксикарбонилметилпиридинии. К. физ. Химии. 1972. Т. 46. С. 2955.
25. Миягиси С, Нисида М. Идентификация катионных поверхностно-активных веществ при помощи рейнекатов. Yukugaku. J. Japan Oil Chemist's Soc. 1969. V. 18. P. 309 – 314.
26. Shiraishi H., Otsuki A., Puwa K. Identification and quantification of poly(oxyethylene)alkyl ether nonionic surfactants in river water of trace levels by field desorption mass spectrometry. Bull. chera. Soc. Jap. 1982. V. 55. N 5. P. 1410 – 1415.
27. Заев Е.Е., Ахметжанов И.С, Рудь М.И., Панаева С.А., Паус К.Ф. Применение сдвигающих ПАВ для ПМР-определения содержания свободного полиэтиленгликоля и степени оксиэтилирования неионных ПАВ. Ж. Всес. хим. о-ва. 1982. Т. 27. №3. С. 338 – 339.
28. Moody Cheryl A., Kwan Wai Chi, Martin Jonathan W., Muir Derek C.G., Maluby Scott A. Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: liquid chromatography/tandem mass spectrometry and ¹⁹F NMR // Anal. Chem. 2001. V. 73. №10. P. 2200.
29. Petrovic M., Barcelo D. 42 Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry // Anal. Chem. 2000. V. 72. №19. P. 45 – 60.
30. Калицун В.И., Ласков Ю.В., Кедров В.С. Гидравлика, водоснабжение и канализация: учеб. пособие для вузов. М.: Стройиздат. 2003. 397 с.
31. Кудрявиева М.И., Дмитриева Л.Ф., Сучков В.В. Химические и спектрофотометрические методы анализа катионоактивных ПАВ. В кн.: Сб.тр. Всес. н. и. и проект. ин-та хим. пром-сти. 1976. Вып. 4. С. 75 – 88.
32. Cotter R.G., Hausen G. Mass spectral determination of longchain quaternary amines in mixture. Anal. chim. acta. 1982. V. 136. P. 135 – 142.

33. Levsen K., Louter G.G., Boerboom A.G.H., Haverkamp G. Direct mixture analysis of surfactants by combined field spectrometry with simultaneous ion detection. *Anal. chem.* 1982. V. 54. N 9. P. 1458 – 1466.

34. Кудрявоева М.И., Вашакидзе Л.И., Головина Н.И., Сучков В.В., Коломиев Б.С., Никулина Г.П. Спектрофотометрическое определение производных 2-алкил-2-имидазолина. В кн.: Методы анализа и контроля производства в химической промышленности. М.: ПИИТЭХим. 1977. №3. С. 18 – 22.

References

1. Terekhova E.L. Intensifikaciya ochistki stochnyh vod ot poverhnostno-aktivnykh veshchestv: dis. ... kand. tekhn. nauk. Habarovsk. 2004.

2. Tret'yak M.G., Levinskaya A.O. Analiz sinteticheskikh moyushchih sredstv. V kn.: Sb.tr. Vses.n.-i. i proekt. in-ta him.prom-ti. 1976. Vyp. 4. S. 88 – 122.

3. Sumina E.G. Helaty metallov kak analiticheskie reagenty dlya opredeleniya kationnykh i neionnykh poverhnostno-aktivnykh veshchestv v prisutstvii fonovykh ehlektrolitov: dis. ... kand. him. nauk. Saratov. 1984.

4. SHinoda K., Nakagava T., Tamamusi B., Isemura T. Kolloidnye poverhnostno-aktivnye veshchestva. M.: Mir. 1960. 319 s.

5. Kulapin A.I., Arinushkina T.V. Razdel'noe ionometricheskoe opredelenie anionnykh i neionnykh PAV v sham-punyah // *Zav. labor. diagn. mater.* 2003. T. 69. №7. S.15.

6. Zakupra V.A. Metody analiza i kontrolya v proizvodstve PAV. M.: Himiya. 1977. 366 s.

7. Nevolin F.V. Himiya i tekhnologiya sinteticheskikh moyushchih sredstv. M.: Pishch. prom. 1971. 425 s.

8. Kamidzyo K., Horii K. Analiz poverhnostno-aktivnykh veshchestv i promezhutochnykh produktov posredstvom nevodnogo titrovaniya. *YUsi.* 1964. T. 17. № 10. S. 90 – 95.

9. Kamidzyo K., Horii K. Analiz poverhnostno-aktivnykh veshchestv i promezhutochnykh produktov ih sinteza s primeneniem nevodnogo titrovaniya. *YUsi.* 1965. T. 18. S. 88 – 93.

10. Kolotvin A.A. Mnogourovnevaya sistema hromatorgraficheskogo opredeleniya PAV v tekhnogennykh i prirodnykh ob"ektah: dis. ... kand. him. nauk. Saratov, 2006.

11. GOST 2874-82. Voda pit'evaya. Metody analiza. Vved. 02.94. M. 1996. 351 s.

12. Lange K.R. Poverhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoystva, analiz primeneniye / Pod. red. L.P. Zajchenko. Spb.: Professiya. 2004. S. 43.

13. Garifzyakov A.R., Tel'kova Z.A., Savel'eva N.N., Toropova V.F., Budnikov G.K. Primeneniye metoda dvuh-faznogo potenciometricheskogo titrovaniya dlya opredeleniya osnovnogo veshchestva v anionnykh poverhnostno-aktivnykh veshchestv, ispol'zuemykh v kinopromyshlennosti // *Zavod, lab.: diagnost. mater.* 2001. T. 67. N 4. S. 16 – 19.

14. Mnogourovnevaya sistema hromatorgraficheskogo opredeleniya PAV v tekhnogennykh i prirodnykh ob"ektah. Kolotvin A.A.: dis. ... kand. him. nauk. Saratov, 2006.

15. Bladamer M.J., Briggs V., Cullis P.V., Engberts J.B. Titration microcalorimetry of mixed alkyltrimethylammonium bromide surfactants aqueous solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. N 2. P. 5146 – 5153.

16. Gribova E.A. Dyatlova V.V. Razdel'noe opredelenie koncentracii galloidnoj soli chetvertichnogo ammonievogo osnovaniya i galoidgidrata amina v smesi. *Zav. lab.* 1971. T.37. V 2. S.156-158.
17. Robert V. Kattrall. *Himicheskie sensory: per s angl.* M.: Nauchnyj mir. 2000. 144 s.
18. Kulichenko S.A., Suhan V.V. Titrimetricheskoe opredelenie anionnyh PAV v vodno-micellyarnoj srede neionnogo PAV // *Zav. labor. diagnost. mater.* 1995. T. 61. №12. S. 11.
19. Helaty metallov kak titrimetricheskie indikator y dlya opredeleniya KPAV. V kn.: *Primenenie PAV v analize prirodnyh i promyshlennyh ob"ektov. Mezhvuzovskij nauchnyj sbornik. CHast' 1.* Izd-vo Saratovskogo universiteta. 1986. S. 94.
20. Ahmetova T.I., Hajbrahmanova D.N., Gallyamova E.H.I. EHkspressnoe opredelenie NPAV v sinteticheskikh zhidkih moyushchih sredstvakh // *Zav. lab. Diagnost. mater.* 2002. T. 68. №4. S. 21.
21. Uglyanskaya V.A. *Infrakrasnaya spektroskopiya ionoobmennyyh materialov/V.A. Uglyanskaya, G.A. CHikin i dr.* Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta. 1989. 207 s.
22. Goncharov G.N., Zorina M.L., Suharzhhevskij S.M. *Spektroskopicheskie metody v geohimii: Ucheb. posobie.* Leningrad: Izd. LGU. 1982. 292 s.
23. Bellami I. *Infrakrasnye spektry molekul.* M.: Il. 1957. 365 s.
24. Kirichenko I.N., Vilypanskij V.A., Smol'yaninov I.V. *Infrakrasnye spektry pogloshcheniya chetvertichnyh solej piridiniya. Hloristye 1-alkiloksimetilpiridini i 1-alkiloksikarbonilmetilpiridini.* K. fiz. Himii. 1972. T. 46. S. 2955.
25. Miyagisi S, Nisida M. Identifikaciya kationnyh poverhnostno-aktivnyh veshchestv pri pomoshchi rejnekatov. *Yukugaku. J. Japan Oil Chemist's Soc.* 1969. V. 18. P. 309 – 314.
26. Shiraishi H., Otsuki A., Puwa K. Identification and quantification of poly(oxyethylene)alkyl ether nonionic surfactants in river water of trace levels by field desorption mass spectrometry. *Bull. chera. Soc. Jap.* 1982. V. 55. N 5. P. 1410 – 1415.
27. Zaev E.E., Ahmetzhanov I.S, Rud' M.I., Panaeva S.A., Paus K.F. *Primenenie sdvigayushchih PAV dlya PMR-opredeleniya sodержaniya svobodnogo poliehtilenglikolya i stepeni oksiehtilirovaniya neionnyh PAV.* *ZH. Vses. him. o-va.* 1982. T. 27. №3. S. 338 – 339.
28. Moody Cheryl A., Kwan Wai Chi, Martin Jonathan W., Muir Derek C.G., Maluby Scott A. Determination of perfluorinated surfactants in surface water samples by two independent analytical techniques: liquid chromatography/tandem mass spectrometry and ¹⁹F NMR // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. №10. P. 2200.
29. Petrovic M., Barcelo D. 42 Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products, and endocrine-disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry // *Anal. Chem.* 2000. V. 72. №19. P. 45 – 60.
30. Kalicun V.I., Laskov YU.V., Kedrov B.C. *Gidravlika, vodosnabzhenie i kanalizaciya: ucheb. posobie dlya vuzov.* M.: Strojizdat. 2003. 397 s.
31. Kudryavieva M.I., Dmitrieva L.F., Suchkov V.V. *Himicheskie i spektrofotometricheskie metody analiza kationoaktivnyh PAV.* V kn.: *Sb.tr. Vses. n. i. i proekt.in-ta him.prom-sti.* 1976. Vyp. 4. S. 75 – 88.

32. Cotter R.G., Hausen G. Mass spectral determination of longchain quaternary amines in mixture. *Anal. chim. acta.* 1982. V. 136. P. 135 – 142.
33. Levsen K., Louter G.G., Boerboom A.G.H., Haverkamp G. Direct mixture analysis of surfactants by combined field spectrometry with simultaneous ion detection. *Anal. chem.* 1982. V. 54. N 9. P. 1458 – 1466.
34. Kudryavoeva M.I., Vashakidze L.I., Golovina N.I., Suchkov V.V., Kolomiep B.S, Nikulina G.P. Spektrofotometricheskoe opredelenie proizvodnyh 2-alkil-2-imidazolina. V kn.: *Metody analiza i kontrolya proizvodstva v himicheskoy promyshlennosti.* M.: PIITEHKHim. 1977. №3. S. 18 – 22.