

УДК 543.34: 543.068.2

Фізер О.І., м.н.с.; Студеняк Я.І., к.х.н., доц.

ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН У ПОБУТОВИХ ОБ'ЄКТАХ

ДВНЗ „Ужгородський національний університет” 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: oksanapaley@mail.ru

Синтетичні поверхнево активні речовини (сПАР), серед яких значну частку складають аніонні (аПАР), широко застосовують у промисловості та побуті: для прання та миття, буріння свердловин, флотації руд металів, емульсійної полімеризації, обробки металів, при виготовленні хімічних волокон, будівельних матеріалів, тощо. Також сПАР використовуються у фармацевтичних препаратах в якості бактерицидних та дезінфікуючих засобів [1]. АПАР належать до числа найбільш поширених, а часто і токсичних забруднювачів природних і стічних вод. Вони впливають як на флору, так і на фауну водоймищ, а відтак і на всю природну екосистему. Відомо, що сПАР здатні активувати низку шкідливих речовин (важкі метали, пестициди, канцерогенні речовини, анілін, цинк, залізо та ін.) [2].

Поширеними методами визначення аПАР у водних розчинах є екстракційно-фотометричні, які потребують декількакратної екстракції токсичними органічними розчинниками, і є досить небезпечними та тривалими у виконанні. Як позбутися стадії екстракції при визначенні сПАР у водах – проблема, яка на сьогодні не є остаточно вирішеною [3, 4].

Для визначення відносно високих концентрацій аПАР широко застосовують потенціометричне титрування [5-8]. Проте, поява нових публікацій свідчить про наявність проблем при застосуванні відомих методик [9-16]. Дана робота присвячена розробці методик визначення аПАР у миючих засобах та побутових стічних водах потенціометричним титруванням.

Експериментальна частина

Вихідні 10^{-2} моль/л розчини цетилпїридиній хлориду (ЦП-СІ), додецилсульфату

натрію (ДДС) та натрій тетрафенілборату (ТФБ) готували розчиненням точних наважок комерційних препаратів (Сінбіас та Fluka) у дистильованій воді. Розчини допоміжних речовин готували згідно загальноприйнятих методик. Для виготовлення мембран ІСЕ використали полівінілхлорид (ПВХ)-6602, пластифікатор о-нітрофенілоктиловий ефір, розчинник – тетрагідрофуран та препаративно виділений іонний асоціат $\{ЦП^+ \times ТФБ^-\}$. Техніка виготовлення ІСЕ, апаратура і схема експерименту описані раніше [17].

Методика експерименту. У потенціометричну комірку, оснащену іон-селективним електродом, електродом порівняння та магнітною мішалкою поміщали аликвотну частину (5-50 мл) розбавленого (10^{-3} - 10^{-4} М) розчину ДДС і при постійному перемішуванні приливали 10^{-3} (10^{-2}) М розчин титранту (ЦП-СІ) (порціями по 0,2-0,5 мл чи неперервно з регульованою швидкістю) при одночасній автоматичній реєстрації ЕРС комірки за допомогою комп'ютера та АЦП ADA-1406.

Результати та їх обговорення

В основі визначення аПАР лежить реакція утворення малорозчинного, хоча і в певній мірі солюбільзованого, іонного асоціату складу $\{аПАР \times ЦП^+\}$. Контроль ходу реакції здійснюється за допомогою розробленого сПАР-селективного сенсора. Як приклад, на рис. 1. приведена крива титрування розчину ДДС розчином цетилпїридиній хлориду.

Слід зауважити, що електрод реагує не тільки на присутність у розчині титранту, але і на наявність аналіту – аПАР, про що свідчать значні стрибки титрування ~ 300 мВ.

Для забезпечення належної точності встановлення точки еквівалентності, особи-

во при введенні титранту порціями, застосовували спеціальні математичні способи обробки отриманих даних. Для чого використовували обробку даних за методом Грана (за першою та другою гілками кривої) та шляхом диференціювання ($\Delta E/\Delta V=f(V)$, $\Delta^2 E/\Delta V^2=f(V)$, рис. 2.).

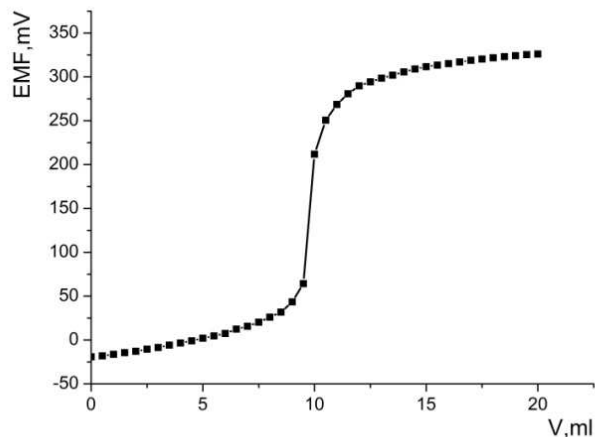


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування 25мл $8,0 \times 10^{-4}$ М ДДС $2,0 \times 10^{-3}$ М розчином ЦПСІ.

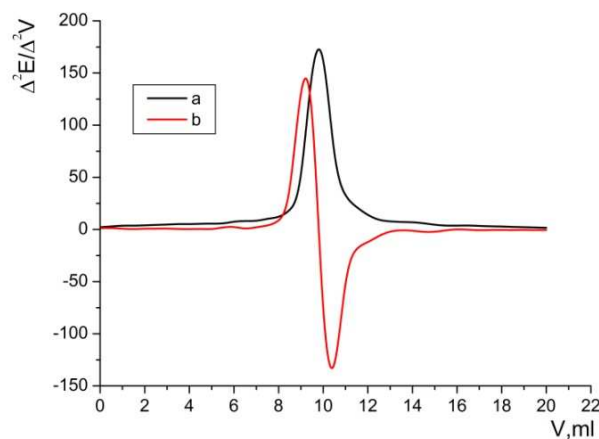


Рис. 2. Диференційні криві потенціометричного титрування ДДС: а) за першою та б) за другою похідними.

Для з'ясування можливостей автоматизованого титрування досліджено спосіб титрування в режимі «самовільного витікання титранту», швидкість чого обмежена капіляром певного діаметру та висотою стовпчика рідини, при постійній реєстрації ЕРС комірки. Загальний вид типової та відцифрованої залежності, яка одержується при вказаному режимі проведення титрування наведена на рис. 3 Встановлення об'єму титранту, що відповідає точці еквівалентності проводили відповідним градуванням обладнання – одержання залеж-

ності $V=f(t)$ в аналогічних умовах (рис. 4). Встановлення $V_{т.е.}(ЦП)$ проводили обробкою залежностей $ЕРС=f(t)$ модифікованими методами Грана та похідних.

Нелінійність отриманої градувальної функції та вплив на її параметри низки факторів, таких як: температура, рівень висоти стовпчика рідини в бюретці, в'язкість, поверхневий натяг, тощо вносять додаткову похибку в результати аналізу, а отже, навряд чи стануть придатними для практичних цілей.

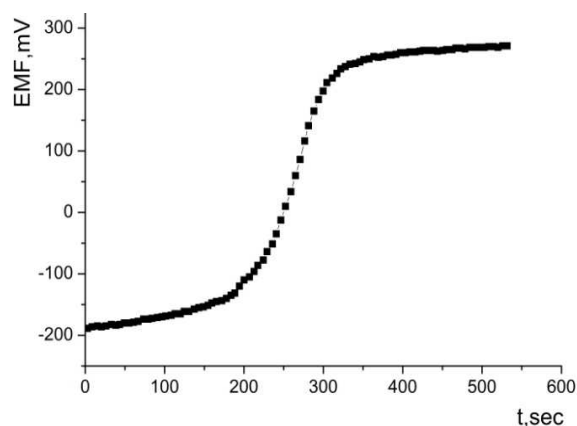


Рис. 3. Крива титрування 50 мл 8×10^{-4} М тетрафенілборату $9,32 \times 10^{-4}$ М розчином ЦП в режимі самовільного витікання титранту.

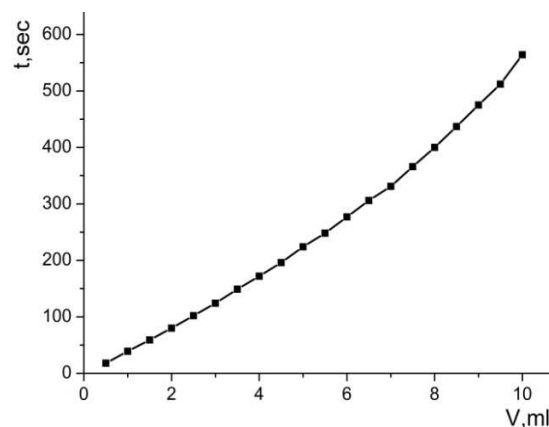


Рис. 4. Градувальна залежність бюретки оснащеної капіляром в режимі самовільного витікання.

Проте, проведене дослідження показало можливість використання розроблених електродів та титриметричних реакцій для автоматичного титрування ліпофільних речовин аніонного характеру розчинами ЦП, при потенціометричній індикації точки еквівалентності. Усунення впливу недоліків вищевказаного режиму можливе при

рівномірній примусовій подачі титранту, наприклад, за допомогою прецизійного насосу чи при гравіметричній реєстрації т.е.

Методики визначення аПАР

Ринок миючих засобів постійно поповнюється новими представниками сПАР, що потребує їх контролю, як у самих засобах, так і в стічних водах та залишках на тканинах. Для з'ясування можливостей титриметричного визначення аПАР у таких об'єктах використано досліджену систему потенціометричного титрування на основі ІСЕ та цетилпіридиній хлориду як титранту.

Методика визначення аПАР у миючих засобах. Точну наважку миючого засобу (0,2-5,0 г) розчиняли у дистильованій воді у колбі на 100-500 мл. Аліквотну частину розчину поміщали в комірку і титрували стандартизованим розчином ЦП при потенціометричній автоматичній реєстрації кривої титрування. Отриману криву обробляли за методом Грана та за 2-ю похідною і встановлювали точку еквівалентності. Вміст аПАР у засобі в перерахунку на додецилсульфат натрію розраховували за рівнянням:

$$C(aПАР), \% = \frac{C_{ЦП} \cdot V_{ЦП} \cdot M_{ддс} \cdot V_k}{10 \cdot m_{проби} \cdot V_{ал}}$$

де $C_{ЦП}$ – концентрація титранту, моль/л; $V_{ЦП}$ – об'єм ЦП витрачений на титрування до точки еквівалентності, мл; $M_{ддс}$ – молекулярна маса, г/моль; m – маса наважки СМЗ, г; V_k – об'єм колби в якій готували пробу, мл; $V_{ал}$ – об'єм аліквотної частини відібраної для титрування, мл.

Отримані результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Результати визначення аПАР у миючих засобах для прання (n=3, P=0,95)

Марка засобу	m, г	$C_{ЦП}$	вміст аПАР, %	Sr, %
Formil color	0,2864	10^{-3}	6,15±0,29	1,58
Fresh Juice	0,2768	10^{-3}	3,23±0,18	1,84
Spring force	5,0522	10^{-2}	3,71±0,11	0,95

Методика визначення аПАР у стічній воді після прання. Певну масу (3-4 кг) бавовняної чи іншої тканини поміщали в авто-

матичну пральну машину, додавали рекомендовану виробником та зважену кількість прального засобу, вибирали відповідний режим і проводили прання, відбираючи на зливі усереднені порції стічної води (після прання, після 1, 2 та 3-го режиму «полоскання-віджим»). Аліквотну частину стічної води поміщали в електролітичну комірку оснащену розробленим сПАР-селективним та хлорид-срібним електродами порівняння, і титрували стандартизованим 10^{-4} М розчином цетилпіридиній хлориду при автоматичній реєстрації кривої титрування. Обробку кривих титрування (встановлення точки еквівалентності) проводили за методами Грана чи диференційним. Вміст аПАР у стічній воді розраховували за рівнянням:

$$C(aПАР), \text{мг/л} = \frac{C_{ЦП} \cdot V_{ЦП} \cdot M_{ддс} \cdot 1000}{V_{проби}}$$

де $C_{ЦП}$ – концентрація титранту, моль/л; $V_{ЦП}$ – об'єм ЦП витрачений на титрування до точки еквівалентності, мл; $M_{ддс}$ – молекулярна маса додецилсульфату натрію, г/моль; $V_{проби}$ – об'єм проби стічної води відібраної для титрування, мл; 1000 – коефіцієнт перерахунку г в мг.

Отримані результати аналізу наведено у табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення аПАР у стічній воді після прання засобом «Spring force» (n=3, P=0,95, $V_{ал}=50$ мл, $C_{ЦП}=9,92 \times 10^{-4}$ М)

№ полоскання	C аПАР, мг/л	Sr, %
1	34,8±4,5	4,3
2	23,9±0,7	0,94
3	18,03±0,41	0,75

Як можна побачити з даних таблиці після другого-третього полоскання досягається майже повне вимивання дослідженого засобу із тканин, що узгоджується із рекомендованими режимами роботи пральної машини та вказаного засобу, а розроблена методика дозволяє визначати близько 20 мг/дм³ аПАР у стічних водах.

Висновки

Показана можливість визначення аПАР у стічних водах та СМЗ за допомогою розробленого ЦП-селективного сенсора.

Застосовані спеціальні математичні способи обробки отриманих даних (за першою та другою гілками кривої у методі Грана та шляхом диференціювання), і які забезпечують належну точність встановлення точки еквівалентності.

Спроба автоматизації визначень вказує на можливість спрощення процедури аналізу при врахуванні та усуненні певних недоліків.

Список використаних джерел

1. Москвичёв Ю.А., Фельдблюм В.Ш. Химия в нашей жизни (продукты органического синтеза и их применение). Монография. Ярославль: Изд-во: ЯГТУ, 2007. С. 411.
2. Olkowska E. Polkowska, Z. Namiesnik J. Analytics of surfactants in the environment: problems and challenges. *Chemical Reviews*. 2011, 111, 5667-5700.
3. Water Quality – Determination of Surfactants. Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS): *ISO 78751:1996*.
4. Burakham R. Jakmunee, J. Grudpan K. Development of sequential injection-lab-valve (si-lav) micro-extraction instrumentation for the spectrophotometric determination of an anionic surfactant. *Analytical sciences*. 2006, 22, 137-140.
5. Kulapina E.G., Chernova R.K., Makarova N.M., Pogorelova E.S. Methods for determining synthetic surfactants. Review. *Journal of Chemistry*. 2013, 3(4), 323-362.
6. Madunić-Čačić, D. Sak-Bosnar, M. Matešić-Puač, R. A new anionic surfactant-sensitive potentiometric sensor with a highly lipophilic electroactive material. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011, 6, 240-253.
7. Carrison R.A., Phillippi M.A. Surfactant sensing electrode for potentiometric titrations. *Pat. EP0382958*, 1990.

8. Matysik S., Matysik, F.-M. A disposable electrode based on zeolite – polymer membranes for potentiometric titrations of anionic surfactants. *Analytical Sciences*. 2002, 17(9), 104-108.

9. Sánchez, J. del Valle, M. Determination of anionic surfactants employing potentiometric sensors – a review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2005, 35, 15-29.

10. Albany N.Y. Specialty surfactants market – global scenario, raw material and consumption trends, industry analysis, size, share & forecast 2011-2017. *Transparency Market Research*, 2012, 82.

11. Zorin I., Scherbinina T., Fetin P., Makarov I., Bilibin A. Novel surfactant-selective membrane electrode based on polyelectrolyte – surfactant complex. *Talanta*. 2014, 130, 177-181.

12. Samardžić M., Galović O., Petrušić S., Sak-Bosnar M. The analysis of anionic surfactants in effluents using a dda-tpb potentiometric sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014, 9, 6166-6181.

13. Mihali C., Vaum N. Use of plasticizer for electrochemical sensors. Recent advances in plasticizer, *In tech*. 2012, 125-140.

14. Seguia J.M., Lizondo-Sabater J., Benito A., Martinez-Manez R., Pardo T., Sancenon F., Soto J. A new ion-selective electrode for anionic surfactants. *Talanta*. 2007, 71(1), 333-338.

15. Li G., Ma H., Hao J. Surfactant ion-selective electrodes: A promising approach to the study of the aggregation of ionic surfactants in solution. *Soft Matter*. 2012, 8, 896-909.

16. Mohamed G.G., Ali T.A., El-Shahat M.F., Al-Sabagh A.M., Migahed M.A., Khaled E. Potentiometric determination of cetylpyridinium chloride using a new type of screen-painted ion selective electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 2010, 673, 79-87.

17. Фізер О.І., Студеняк Я.І. Поведінка ПВХ-модифікованих мембранних сенсорів у розчинах поверхнево-активних речовин. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2014, 31(1), 43-48.

Стаття надійшла до редакції: 01.12.2015.

POTENTIOMETRIC TITRATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN HOUSEHOLD OBJECT

Fizer O.I., Studenyak Ya.I.

It was shown the possibility of determination of anionic surfactants in wastewater and synthetic detergents by using our own developed ion selective sensor. The use of special mathematical methods of data processing (first and second branches of the curve by the method of Grann and by differentiation), allows determination of equivalence point with proper accuracy. Trying to automate the analysis indicates the possibility of simplifying the determination procedure by taking into account and removing the shortcomings.