

УДК 543.554.6

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

ПОВЕДІНКА ПВХ-МОДИФІКОВАНИХ МЕМБРАННИХ СЕНСОРІВ У РОЗЧИНАХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46
e-mail: oksanapaley@mail.ru

З кожним роком збільшується попит на використання синтетичних поверхнево-активних речовин (сПАР). Так у 2011 р. виробництво сПАР становило 14,0 млн.т в рік, а в 2017 р. очікується 17,6 млн. т [1]. Відповідно до зростання виробництва збільшується і кількість відходів, що й викликає необхідність контролю за вмістом цих речовин у природних об'єктах.

Складність визначення сПАР у різних об'єктах обумовлена їх різноманітністю, взаємним впливом на результати визначення, обмеженою селективністю методик, відсутністю стандартних взірців складу і т.п.

До числа поширених методів визначення сПАР відносяться методи потенціометрії з використанням іон-селективних електродів (ІСЕ). Незважаючи на наявність низки комерційних потенціометричних сенсорів, придатних для визначення сПАР, увага до створення нових чутливих елементів не зменшується [2-17]. Це пов'язано не тільки із значним асортиментом сПАР та середовищ їх контролю, а також із особливостями поведінки електродів у розчинах. Найбільш точні методи визначення різноманітних сПАР ґрунтуються на потенціометричному та двофазному титруванні, проте, це можливо тільки для розчинів відносно високої концентрації (більш як 10^{-4} моль/л), і не завжди придатне для визначення сПАР на рівні ГДК.

Межа виявлення прямих потенціометричних методів близька чи менша за рівень гранично допустимих концентрацій (у природних та стічних водах: для аніонних $0,1 \text{ мг/дм}^3$) [18]. Проте, селективність та точність таких методів часто є недостатніми для успішного проведення аналізу. Крім цього, при визначенні низьких

концентрацій сПАР виникають проблеми з їх сорбцією поверхнею електродів та інших матеріалів, а також із помітним дрейфом потенціалу електродів у розчинах.

З'ясуванню впливу природи складових мембрани ІСЕ на відгук та дрейф потенціалу у розчинах синтетичних поверхнево-активних речовин присвячена дана робота.

Експериментальна частина

Реагенти та матеріали.

Для синтезу електроактивних речовин (ЕАР) використовували сполуки, формули яких приведені у табл.1.

Для досліджень та хімічної модифікації використовували полівінілхлорид (ПВХ) марки 6602С. Розчинником ПВХ служив тетрагідрофуран (ТГФ). Як пластифікатори використовували: о-нітрофенілоктиловий ефір (о-НФФЕ), дибутилфталат (ДФФ), диоктилфталат (ДОФ), трикризилфосфат (ТКФ), α -бромнафталін (α -БН) та дибутилсебацінат (ДСБ).

Вихідні розчини ЦПХ, ТФБ, ДДС з концентрацією 10^{-2} моль/л готували розчиненням точної наважки препаратів кваліфікації «х.ч.» у дистильованій воді.

Отримання іонних асоціатів(ІА).

ІА отримували шляхом осадження із розчинів при змішуванні відповідних компонентів у співвідношенні 1:1. Отриманий осад відфільтровували, промивали невеликою кількістю дистильованої води і висушували при кімнатній температурі на повітрі.

Хімічну часткову модифікацію ПВХ (М-ПВХ) проводили в розчинах у ТГФ та циклогексаноні згідно [19-23].

Виготовлення іон селективних електродів. Для виготовлення 0,1% мембран ІСЕ, наважки 0,25 мг (ІА), 100 мг ПВХ і 150 мг

Таблиця 1. Речовини використані для синтезу ІА та виготовлення мембран ІСЕ

Назва	Структурна формула
Цетилпіридиній хлорид (ЦПХ)	
Тетрафенілборат натрію (ТФБ)	
N-децил-γ-дипіридиній бромід – (ДПП)	
Додецилсульфат натрію – (ДДС)	
Лауретсульфат натрію – (ЛС)	
2-[2-(4-гідроксифеніл)-етеніл]-1,3,3-триметил-3Н-індолю бромід – (ГТІ)	
2-[2-(1,3-бензодіоксол-5-іл)-етеніл]-1,3,3-триметил-3Н-індолю бромід –(БЕТІ)	
2-[2-(4-гідрокси-3-метоксифеніл)-етеніл]-1,3,3-триметил-3Н-індолю бромід – (ГМТІ)	
4-(4-диметил-амінофеніл) бута-1,3-дієн-1-іл-3-метил-1,3-бензотіазолінію бромід – (ДМБІ)	
Дипікриламінат натрію (ДПА)	

о-НФОЕ розчиняли у 2 мл ТГФ у порцеляновому тигелі. Після гомогенізації та розчинення отриманий прозорий розчин переносили у скляну лунку (d=3см), прикривали фільтрувальним папером і залишали на добу до повного випаровування розчинника. З отриманої плівки вирізали диски діаметром 0,5-1 см і приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки відповідного діаметру.

Апаратура і техніка експерименту.

Потенціометричні вимірювання проводили при температурі 20-25°C на іонометрі «Іономер І-130», відносно хлоридсрібного електроду. Потенціометрична комірка наступного виду: Ag/AgCl/KCl нас./досл.р-н//мембрана/внутр.р-н/AgCl/Ag. Внутрішнім розчином слугувала суміш 10⁻⁵М за аналітом та 1М за КСl.

Отримані результати та їх обговорення

Виготовлені ІСЕ перевіряли на чутливість щодо іонів ДДС, ЦПХ та ЛС. Час відгуку сенсорів для розчинів концентрацій 10⁻² - 10⁻⁴ моль/л становив 10-15 сек., а для концентрацій 10⁻⁵ - 10⁻⁷ моль/л 30-60 сек.

У табл.2. приведено основні аналітичні характеристики досліджених електродів.

Для електроду на основі ЦПХ-ТФБ пластифікованого ДБФ нахил електродної функції у розчинах ЦПХ становить 55,5 мВ/декаду в діапазоні концентрацій від 10⁻³ до 10⁻⁶ моль/л. Подібні характеристики отримані для ІСЕ на основі ІА ДДС-індолісвий барвник (ГТІ, БЕТІ, ГМТІ) та ДМБІ, однак на противагу електроду ЦПХ-ТФБ, діапазон лінійності звукується до інтервалу 10⁻² - 10⁻⁴ моль/л. Можна відмітити, що для сенсорів, які проявляють відгук щодо ДДС та ЦПХ кутовий коефіцієнт близький до теоретичного, якщо ІА утворені довгого ланцюговим аліфатичним ліпофільним аніоном (ЦПХ, ДДС) та стерично утрудненим, не дуже об'ємним протиіоном (ТФБ, ГТІ, БЕТІ, ГМТІ, ДМБІ). У випадку коли ІА утворені комбінацією двох довголанцюгових протиіонів - мембрани проявили значно гірші характеристики.

Мембрани виготовлені на основі асоціатів лауретсульфату та барвників, порівняно з ДДС, проявили високу проникність води у фазу мембрани та

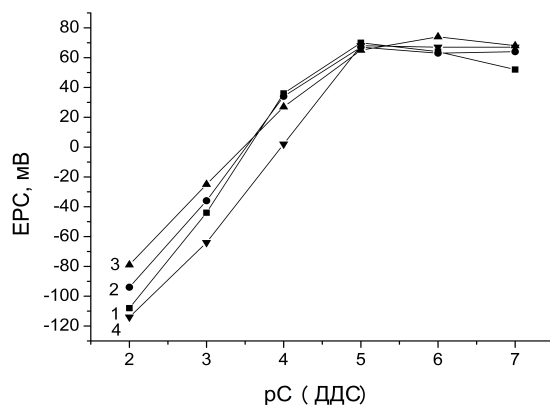


Рис. 1. Відгук сенсора на основі 0,1% ІА ДМБІ+ДДС о-НФОЕ щодо ДДС, через різний час кондиціонування, (діб):

1 – 0 (свіжо виготовлений); 2 – 1; 3 – 2; 4 – 60.

вимивання компонентів (помутніння мембран і втрата пластичності), що й проявилось у значному погіршенні їх електродних властивостей. Таку поведінку мембран на основі ЛС можна пояснити значно вищою гідрофільністю відповідних ІА, зумовлену наявністю оксигідроксильних фрагментів у молекулі ЛС.

Для багатьох свіжо виготовлених мембран спостерігали наднернстівський відгук, який зазвичай зникав при їх

витримуванні у розчинах. Причому, у випадку ДБФ та о-НФОЕ електродна функція після вимочування наближалась до теоретичної. Крім цього, такі електроди проявляли найменший дрейф потенціалу після стадії кондиціонування.

З'ясовано, що експлуатація пластифікованих мембран у розчинах сПАР з концентрацією більшою за ККМ, зазвичай, призводить до поступової деградації їх основних характеристик. З метою обмеження впливу цього чинника було проведено часткову хімічну модифікацію ПВХ деякими аміносполуками, з метою введення позитивно заряджених Нітроген-вмісних фрагментів у полімерний ланцюг. Аналітичні характеристики досліджених матеріалів ІСЕ представлено у табл.3.

Значення наднернстівського нахилу, які спостерігали після кондиціонування ІСЕ, стосуються вузького інтервалу концентрацій потенціал визначаючої речовини, а сама електродна функція характеризується S-подібним виглядом, що мало придатне для їх практичного застосування.

Таблиця 2. Електродні характеристики класичних мембран сенсорів

Склад ПВХ мембрани ІСЕ		Вміст (ЕАР/П) %	Діапазон лінійності $pC_{min} \leftrightarrow pC_{max}$		S, мВ/рС		Дрейф мВ/діб
ЕАР	П		1	2(діб)	1	2 (діб)	
ЦПХ-ТФБ	о-НФОЕ	6,8/ 55,8	5-2	5-2 / (1)	39,5	50,9 / (1)	53 / 1
		0,1 / 59,9	6-4	6-4 / (1)	29,0	46,0 / (2)	10 / 2
	ДОФ	6-3	6-4 / (1)	23,6	26,0 / (1)	10 / 1	
	ДБФ	6-3	6-3 / (1)	159,7	55,5 / (1)	27 / 1	
	ТКФ	6-3	5-2 / (1)	23,4	20,3 / (1)	3 / 1	
ЦПХ-ДПА	α-БН	6-3	6-3 / (1)	41,9	23,7 / (1)	46 / 1	
	ДОФ	7-3	7-3 / (2)	93,5	30,4 / (2)	42 / 2	
	ДБФ	5-3	7-3 / (1)	184,5	30,2 / (1)	29 / 1	
ДДС-ДПП	о-НФОЕ	0,1 / 59,9	5-2	6-2 / (1)	32,6	31,5 / (1)	10 / 1
ДДС-ГМТІ	ДБФ		4-2	4-2 / (7)	70,0	58,0 / (7)	25 / 7
ДДС-БЕТІ	ДБФ		4-2	4-2 / (7)	69,5	54,5 / (7)	34 / 7
ДДС-ГТІ	ДБФ		4-2	4-2 / (7)	39,5	58,5 / (7)	21 / 7
ДДС-ДМБІ	о-НФОЕ		5-2	3-2 / (1)	61,4	61,2 / (1)	13 / 1
ЛС-ГМТІ	ДБФ		4-2	4-2 / (7)	28,5	32,9 / (7)	25 / 7
ЛС-БЕТІ	ДБФ		5-2	5-3 / (7)	42,7	69,0 / (7)	20 / 7
ЛС-ГТІ	ДБФ		5-3	7-3 / (7)	8,4	69,0 / (7)	187 / 7

Примітка. 1 – свіжо виготовлений, 2 – після вимочування (діб), П – пластифікатор, S – крутизна ел. функції

Для електродів на основі ПВХ-піридинієвих похідних лінійну електродну функцію спостерігали в межах рС 2 – 6 при крутизні близькій до теоретичної (57 ± 2 мВ/рС) та часі життя понад 3 місяці. Найкращі результати отримані при використанні о-НФОЕ та ТКФ.

Вигляд градувальних залежностей при різному часі вимочування для ІСЕ на основі мембрани ПВХ-піридин о-НФОЕ приведено на рис.2.

Як можна побачити такий сенсор володіє досить широким діапазоном лінійності, проте характеризується значним дрейфом потенціалу. Останнє не дозволило його використовувати для прямих потенціометричних визначень. Однак, такий електрод виявився придатним як індикаторний при потенціометричному титруванні поверхнево-активних речовин.

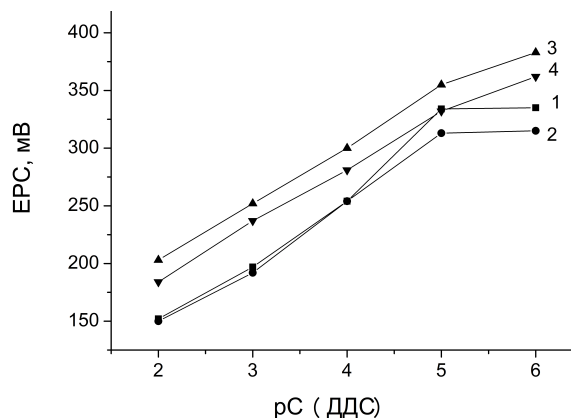


Рис. 2. Відгук сенсора на основі мембрани: піридин-ПВХ о-НФОЕ щодо ДДС через різний час витримування у розчині (діб): 1 – 0 (свіжовиготовлений); 2 – 4; 3 – 5; 4 – 10.

Таблиця 3. Електродні характеристики ПВХ-модифікованих мембран сенсорів

Тип ПВХ-модифікованих ІСЕ		Склад мембрани (ПВХ/П) (% / %)	Діапазон лінійності рС _{min} -рС _{max}		S, мВ/рС		Дрейф ЕРС мВ/діб (рС=4)
М	П		1	2 (діб)	1	2 (діб)	
відсутній	о-НФОЕ	39,5 / 60,5	4-3	5-2 / (2)	69,5	28,4 / (2)	85 / 2
	ДБФ		7-3	7-5 / (2)	4,1	13,5 / (2)	50 / 2
	ТКФ		7-3	6-2 / (2)	1,2	63,4 / (2)	43 / 2
піридин	о-НФОЕ		5-2	6-2 / (10)	60,3	56,6 / (10)	23 / 10
	ДБФ		5-2	6-2 / (2)	89,8	67,8 / (2)	136 / 2
	ТКФ		5-2	6-2 / (2)	74,2	63,4 / (2)	69 / 2
	ДБС	5-2	6-2 / (2)	59,5	17,1 / (2)	36 / 2	
γ-дипіридил	-	100 / 0	6-2	6-2 / (10)	77,9	74,8 / (10)	82 / 10
	ДОФ	39,5 / 60,5	5-2	5-2 / (10)	59,6	10,5 / (10)	7 / 10
	ДБФ		5-2	5-2 / (3)	77,9	44,8 / (3)	80,3/3
1-метил-імідазол	-	100 / 0	6-2	4-2 / (1)	5,3	0,1 / (1)	4 / 1
	о-НФОЕ	0,1 / 59,9	4-3	4-3 / (6)	180,5	193,0 / (6)	100 / 6
	ДБФ		4-3	4-3 / (6)	39,0	169,5 / (6)	21 / 6
4-метил-хінолін	-	100 / 0	6-2	5-3 / (1)	31,2	19,0 / (1)	244 / 1
	о-НФОЕ	0,1 / 59,9	5-2	4-2 / (6)	65,1	43,0 / (3)	65 / 6
	ДБФ		5-2	4-2 / (6)	32,1	104,8 / (6)	134 / 6

Примітка. М – модифікатор, П – пластифікатор, 1- свіжо виготовлений ІСЕ, 2 - після вимочування (діб),

Приклад кривої титрування розчину ДДС розчином ЦПХ приведено на рис.3. Як можна помітити, стрибок титрування для приведених умов складає близько 300 мВ, що свідчить про добрі характеристики такого електроду при потенціометричного визначення сПАР.

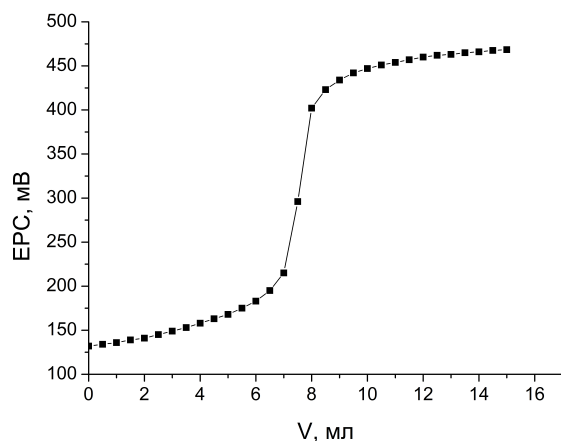


Рис. 3. Крива титрування 0,2 мкмоль ДДС, 0,008 М розчином ЦПХ. З індикаторним електродом «піридин-ПВХ о-НФОЕ». $V_{пр.}=50$ мл.

Висновки

Композитний склад пластифікованих мембранних електродів в значній мірі впливає не тільки на відгук щодо сПАР, а також і на дрейф потенціалу та «час життя» сенсорів. При частковій модифікації ПВХ, шляхом закріплення катіонних угруповань мембран спостерігається зменшення межі виявлення пластифікованих сенсорів, проте такі мембрани, пластифіковані естерами володіють обмеженим «часом життя» імовірно за рахунок каталітичної дії четвертинних амонієвих угруповань на процес гідролізу складно ефірних груп пластифікаторів.

Показана можливість розробки нових сенсорів для визначення іоногенних ПАР, які містять ЕАР на основі ІА індолієвих барвників та аміносполук «вшитих» в структуру полімеру.

Список використаних джерел

1. 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.

2. Bazel Y.R., Antal I.P., Lavra V.M., Kormosh Z.A. Methods for the determination of anionic surfactants. *J. of Anal. Chem.*. 2014, 69(3), 211-236.

3. 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.

4. 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.

5. Mihali Cristina, Nora Vaum. Use of plasticizer for electrochemical sensors. *Recent advances in plasticizer, In tech*. 2012, 125-140.

6. Čačić D.M., 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. 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.

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. Ma Seguia J., Lizondo-Sabater J., Benitoa A. A new ion-selective electrode for anionic surfactants. *Talanta*. 2007, 71(1), 333-338.

10. Guobao Li, Hongmin Ma, Jingcheng Hao. Surfactant ion-selective electrodes: A promising approach to the study of the aggregation of ionic surfactants in solution. *Soft Matter*. 2012, 8, 896-909.

11. 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.

12. Кулапин А.И., Чернова Р.К., Никольская Е.Г. Модифицированные потенциометрические сенсоры для определения катионных ПАВ. *Журн. анал. химии*. 2003, 58(3), 318-322.

13. Чмиленко Ф.А., Коробова И.В., Даниленко Л.Н. Ионметрическое определение неорганического или органического анионов как противоиона электродно-активного вещества. *Журн. анал. химии*. 2000, 55(11), 1179-1183.

14. Sak-Bosnar, M., Grabaric, Z., Grabaric, B.S. Surfactant sensors in biotechnology Part 1- Sensors – A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2007, 35, 15-29.

15. Sanchez J., del Valle M.. Determination of Anionic Surfactants Employing Potentiometric electrochemical sensors. *Food Technol. & Biotechnol.* 2004, 42(3), 197-206.

16. Kulapin A.I., Arinushkina T.V. Solid-Contact Potentiometric Sensors Based on Ion Pairs of Cetylpyridinium with Dodecylsulfate and Tetraphenylborate for Various Surfactants. *J. Anal. Chem.* 2000, 55(11), 1096-1101.
17. Погорелова Е.С., Макарова Н.М., Иванов Д.С. Физико-химические параметры ионных ассоциатов тетрафенилбората и додецилсульфата натрия с солями тетраалкиламмония. *Изв. Саратовского ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2013, 13(3), 34-39.
18. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: *ДСанПін 2.2.4-171-10*. Чинний з 12.05.10.
19. Moulay S. Chemical modification of poly (vinyl chloride)-Still on the run. *Progress in Polymer Science.* 2010, 35(3), 303-331.
20. Yasmeeen Al-Daeif, Emad Yousif. Synthesis of New Polymers Derived from Poly (Vinyl Chloride) and Study Their Optical Properties. *Journal of Al-Nahrain University.* 2012, 15(2), 79-83.
21. Ahmed A. Ahmed. Synthesis, Characterization and Optical Properties of New Pvc-Amines Polymers. *J.of Al-Nahrain Univ.* 2014, 17(1), 7-13.
22. Ameer A. Ameer, Mustafa S. Abdallh, Ahmed A. Ahmed, Emad A. Yousif. Synthesis and Characterization of Polyvinyl Chloride Chemically Modified by Amines. *Open Journal of Polymer Chemistry,* 2013, 3, 11-15.
23. Reinecke H., Mijangos C. PVC modification with pyridine groups. Synthesis, characterization and transformation to ionomers. *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, 2199-2204.

Стаття надійшла до редакції: 12.06.2014.

THE BEHAVIOR OF PVC-MODIFIED MEMBRANE SENSORS IN SURFACTANTS SOLUTIONS

Fizer O.I., Studenyak Ya.I.

Analytical characteristics of PVC modified membrane sensors was investigated. Sensors on basis of plasticized and modified polyvinyl chloride with different composition of electrode active substances was designed and electrochemical properties in solutions of anionic surfactants was studied. The necessary condition of the structure of ion associates that can be used as electrode active substances was determined. It was shown that ionic associates of indolium dyes could be used for development of new sensors for the determination of ionic surfactants. Sensors with electrode active substances covalent immobilization into the structure of the polymer was constructed.