

УДК 543.554.6

ДОСЛІДЖЕННЯ ІОННИХ АСОЦІАТІВ ЦЕТИЛПІРИДИНІЮ ЯК АКТИВНИХ РЕЧОВИН ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ СИНТЕТИЧНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Онисько О.М., Студеняк Я.І., Гибрян І.М.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна 46.

Синтетичні поверхнево-активні речовини (сПАР) знаходять широке застосування у різних сферах діяльності людини (миючі засоби, добавки до будівельних матеріалів, компоненти технологічних розчинів, та ін..)[1] За їх здатністю до іонізації в розчинах розрізняють катіонні (кПАР), аніонні (аПАР), цвітеріонні (цПАР) та неіоногенні (нПАР) сПАР, причому, на сьогодні більш поширеними є останні три групи. Асортимент сПАР постійно розширюється, що потребує розробки нових методів їх контролю, як в продукції, так і в об'єктах довкілля, куди вони попадають внаслідок використання. Для визначення сПАР використовується значне число різних методів аналізу[1,2], серед яких найпоширенішими є хроматографічні, екстракційно-фотометричні, титриметричні, сорбційно-фотометричні [3-5] та потенціометричні з іон-селективними електродами. Останні методи вважаються найбільш зручними, особливо, з точки зору експресності, мобільності (придатності для аналізу в польових умовах), простоти, низької вартості, безпечності для довкілля та людини, деяких інших експлуатаційних характеристик [6]. Не зважаючи на досить тривалий період використання цих методів, інтерес щодо розробки нових іон-селективних електродів – потенціометричних сенсорів, чутливих до певних груп сПАР не спадає, про що свідчать чисельні публікації [7-11]. Такий стан, в основному, зумовлений недостатніми аналітичними характеристиками електродів, а саме: вузькими межами лінійності електродної функції, малим часом життя електродів, значним дрейфом потенціалу та низькою точністю прямих визначень – останній недолік усувається при

використанні титриметричного варіанту потенціометрії.

Метою даної роботи було дослідження іонних асоціатів цетилпіридинію з дипікриламином та іншими ліпофільними аніонами як активних речовин потенціометричних сенсорів чутливих до синтетичних поверхнево-активних речовин та розробка методик визначення сПАР у різних об'єктах.

Експериментальна частина

Реагенти та матеріали. У роботі було використано реактиви кваліфікації ч.д.а. та (х.ч.). Цетилпіридиній бромід та хлорид (ЦПБ і ЦПХ), додецилсульфат натрію(ДДС), пластифікатори: дибутилфталат (ДБФ), динонілфталат (ДНФ), трикрезилфосфат (ТКФ), α -бромнафталін, о-нітрофеніл-октіловий етер (Fluka), фонові електроліти: натрію хлорид(безв.), натрію сульфат(безв.) та ПВХ марки "Selectofore", "Ongrovil", виробництва Росії високої молекулярної маси. Як розчинник ПВХ використовували перегнаний тетрагідрофуран (Голландія).

Вихідні $0,1 \cdot 10^{-2}$ М водні розчини сПАР (цетилпіридиній хлорид та бромід, бензалконій хлорид, етоксильований ($n=2$) лаурилсульфат натрію, додецилсульфат натрію, алкіл-бензолсульфонат натрію) готували розчиненням наважок комерційних препаратів у дистильованій воді. Розчини меншої концентрації ($1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ М) готували послідовним розведенням вихідного фонового електролітом. $1 \cdot 10^{-2}$ М розчини дипікрилами́ну готували розчиненням точної наважки препарату у 0,01 м розчині NaOH. Для приготування ацетатних та фосфатних буферних розчинів використали 0,1 М CH_3COOH , 0,1 М NH_4OH та 0,1 М Na_2HPO_4 , 0,1 М NaH_2PO_4 відповідно. Кислотність

середовища контролювали потенціометрично із скляним рН електродом.

Синтез іонних асоціатів. Для синтезу іонних асоціатів, нами було використано 10^{-2} M розчин цетилпіридиній броміду та 1×10^{-2} M розчини ліпофільних аніонів: дипікриламіну, пікринової кислоти, тетрафенілборату натрію, п-толуенсульфокислоти, додецилсульфату, тетраїодовісмутату, тетрафторборату, та деяких гетерополіаніонів. Щоб запобігти процесу солубілізації одержаного осаду, синтез проводили шляхом осаджувального титрування за методом Гей-Люсака додаючи ЦПБ в розчин іншого реагенту до прояснення розчину. Отримані іонні асоціати відфільтровували, промивали дистильованою водою після чого висушували при кімнатній температурі.

Ряд із приведених ІА раніше вже досліджені як активні речовини сПАР сенсорів [6-9].

Виготовлення іон-селективних електродів.

Пластифіковані ПВХ мембрани ІСЕ готували за стандартною методикою [12], для чого 10 мг асоціату розчиняли в 3 мл тетрагідрофуранового розчину ПВХ, що містив 200 мг ПВХ та 500 мг пластифікатора, ретельно перемішували, виливали в скляне кільце ($d=25$ мм) приклеєне до скляної поверхні, накривали фільтрувальним папером та залишали до повного висихання на одну добу при кімнатній температурі. З отриманої еластичної мембрани за допомогою коркорізу вирізали диск який приклеювали до торця ПВХ-трубки ІСЕ. Отриманий мембранний електрод заповнювали внутрішнім розчином у який поміщали хлор-срібний електрод порівняння.

Апаратура та техніка експерименту.

Вимірювання потенціалів проводили при температурі 20-25°C на іонометрі «Иономер И-130». При дослідженні іон-селективних електродів використовували комірку наступної схеми: $Ag/AgCl / 1 \cdot 10^{-3} \text{ ЦП}^+, 1 \cdot 10^{-2} \text{ KCl (внутрішній розчин)} // \text{пластифікована мембрана} // \text{досліджуваний розчин} // \text{KCl, 1M, AgCl/Ag}$.

Отримані результати та їх обговорення.

При дослідженні відгуку ІСЕ щодо іонних сПАР з'ясовано ряд загальних особливостей їх поведінки, а саме:

1. Наявність гістерезису при зміні послідовності вимірювань в розчинах різної

концентрація, який в значній мірі викликаний недостатньою очисткою (промивкою) електродів від залишків адсорбованих на їх поверхні сПАР.

2. Обмежені значення діапазону лінійності в межах рС2 - рС5-6, що скоріш за все пов'язано із утворенням, в області високих концентрацій - міцелярних розчинів, що викликає не лінійне зростання активності мономерних (не агрегованих) форм сПАР, на які реагує сенсор.

3. Більшість електродів проявляють відгук як до аніонних, так і до катіонних сПАР, причому, при переході від 10^{-3} M розчинів аПАР до аналогічних за концентрацією розчинів кПАР спостерігається зміна потенціалів більш як на 300 мВ. При належному виборі пари електродів порівняння залежність впливу концентрації сПАР має вигляд приведений на Рис.1.

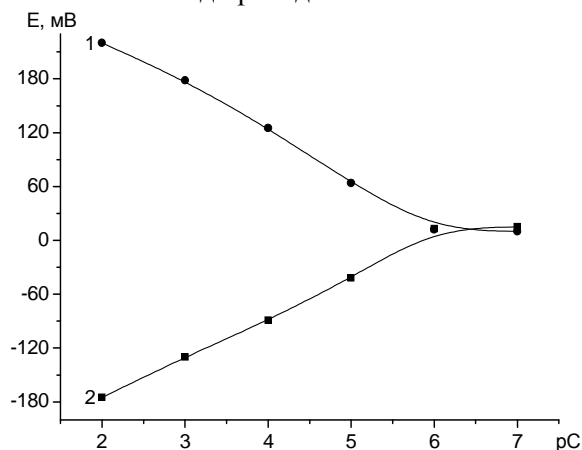


Рис.1. Відгук ІСЕ в розчинах синтетичних ПАА: 1 – ЦПБ; 2 – ДДС

4. ІСЕ, які не містять в своєму складі зарядженого „сПАР-аналіту” проявляють близький до теоретичного відгук щодо таких речовин.

5. ІСЕ виготовлені з використанням ІА етоксильованого додецилсульфату через досить короткий час механічно руйнуються, особливо із підвищенням концентрації аПАР, і не володіють стабільним значенням електродної функції.

В зв'язку із згаданими обставинами, а також по причині відсутності даних в літературі, для наступних досліджень нами вибрано електрод що містить в своєму складі ІА (ЦП-ДПА).

Вплив природи пластифікатора. Для з'ясування впливу природи пластифікатора,

були виготовлені мембрани що містили стале відношення концентрацій ПВХ:пластифікатор:ІА та різний за природою пластифікатор. Результати вимірювання відповідних сенсорів приведені на рис.2.

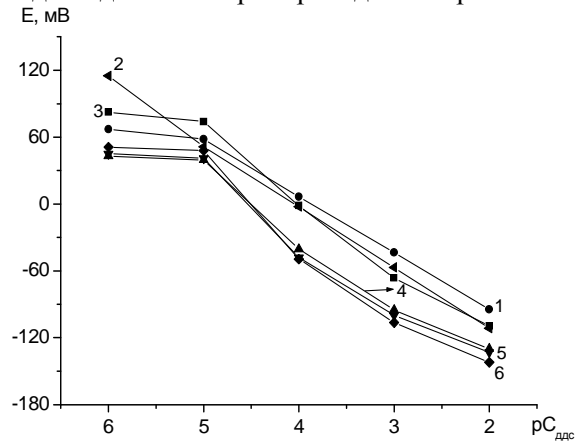


Рис.2. Вплив природи пластифікатора на відгук електроду (ЦП-ДПА) в розчинах ДДС (пластифікатори: 1-ДНФ, 2-о-НФОЕ, 3- α-БН 5-ДБФ, 6-ТКФ, 4-ДОФ)

Кращі характеристики проявили мембрани пластифіковані ДОФ та о-НФОЕ, для яких крутизна електродної функції близька до теоретичної, а мембрани на їх основі еластичні та механічно стійкі.

Вплив концентрації пластифікатора.

Для вивчення впливу концентрації пластифікатору ДОФ, о-НФОЕ на відгук сенсора, виготовили мембрани із різним вмістом пластифікатора: 40, 60, 70, 80 % та 0,75% (ЦП⁺×ДПА⁻). Результати вимірювання ЕРС комірки сенсору у розчинах ДДС при рН = 6,86, приведені на рис.3:

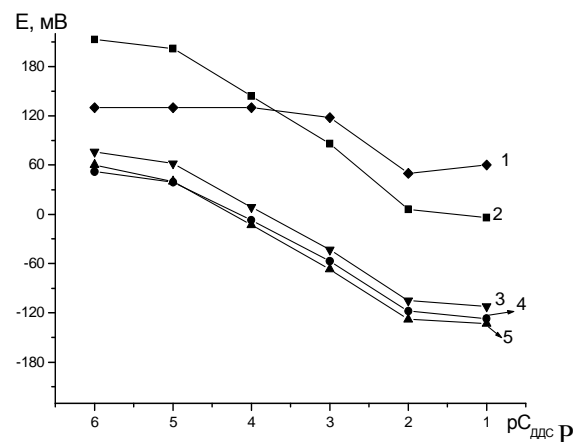


рис.3. Залежність відгуку сенсорів в розчинах ДДС від концентрації пластифікатору (о-НФОЕ: 1-0%; 2-40%; 3-80%; 4-60%; 5-70%)

Враховуючи величину ΔE, механічні та кінетичні властивості мембрани, оптимальний вміст пластифікатора знаходиться в інтервалі 40-80% за масою, причому, збільшення вмісту о-НФОЕ призводить до зменшення часу відгуку мембрани.

Вплив концентрації ІА. Для вивчення впливу концентрації ЕАР виготовили мембрани з різним вмістом іонного асоціату (ЦП⁺×ДПА⁻), а саме: 0; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0% відповідно. Масова частка пластифікатора у всіх мембранах залишалась сталою: 70%. Отримані результати приведені на рис.4.

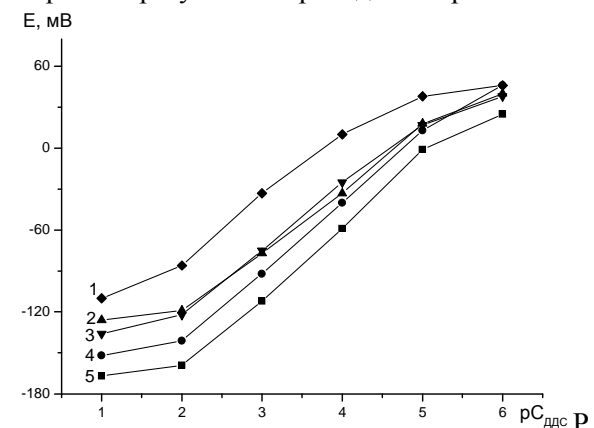


рис.4. Вплив концентрації електроактивної речовини на відгук сенсору в розчинах ДДС (Вміст ЕАР 1- 0.00%; 2-0.75%; 3-1.0%; 4-0.5%; 5-2.0%)

Примітно, що й пластифіковані ПВХ мембрани і без ІА проявляють відгук на ДДС. З'ясовано, що збільшення концентрації ЕАР від 0,75 до 1,0% приводить до зменшення часу відгуку мембрани, в зв'язку з чим, для наступних досліджень використовували мембрани складу: (ІА-1.0 %, - ПВХ-29%, о-НФОЕ-70%)

Вплив рН. Дослідження впливу рН проводили в інтервалі 1–13. В діапазоні рН 2,5-11 використали аміачно-ацетатну буферну суміш, рН 1 та 13 встановлювали 0,1M H₂SO₄ і 0,1 M NaOH. Як тестовий аПАР використали ДДС з концентрацією 1×10⁻³ M та 1×10⁻⁴ M. Залежність ЕРС комірки сенсору від рН показано на рис.5;

Як можна побачити, зміна рН в певній мірі впливає на значення ЕРС комірки досліджуваного сенсору, зокрема цей вплив більш відчутний в концентрованих розчинах ДДС. Для більш розведених розчинів стабільність аналітичного сигналу спостерігається в інтервалі рН 3-13.

Наступні вимірювання проводили при рН 6-8, встановлюючи кислотність фосфатним ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$) буферним розчином. Вибір цього діапазону зумовлений тим, що рН більшості сПАР вміщуючих об'єктів (природних вод, миючих засобів) знаходиться в цих межах.

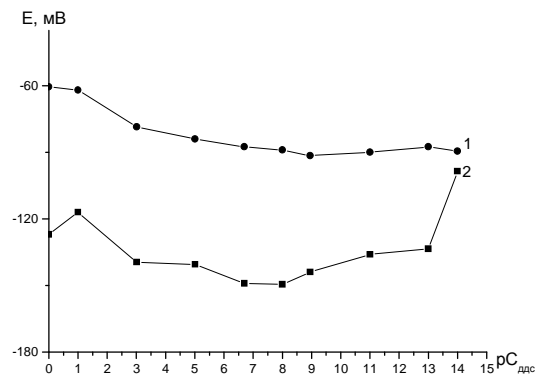


Рис.5. Вплив рН на величину ЕРС комірки сенсору ЦП×ДПА (пластифікатор: о-НФОЕ, $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-3}$ М р-ни ДДС)

Кінетичні характеристики. Час відгуку оцінювали шляхом реєстрації потенціалу в часі від моменту занурення електроду у розчини ДДС з концентраціями 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} М. Часом відгуку вважали момент після якого потенціал електроду практично не змінюється.

Час відгуку досліджуваного електроду о-НФОЕ у відношенні до ДДС зменшується при переході від розбавлених до концентрованих розчинів. Електрод характеризується невеликим часом відгуку. Який для розчинів з концентрацією в межах 10^{-3} М – 10^{-4} М – 10^{-5} М не перевищує 1,5 хв.

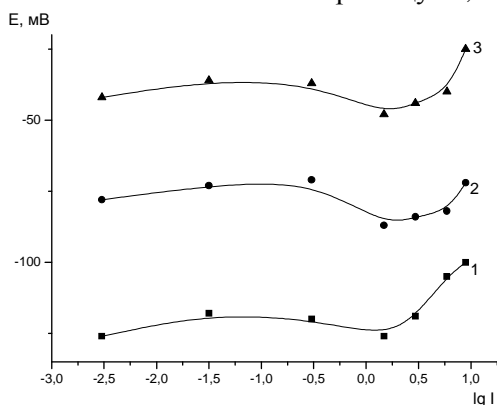


Рис.7. Вплив іонної сили розчину на відгук сенсору в розчинах ДДС; 10^{-3} М(1), $2 \cdot 10^{-4}$ М(2), $3 \cdot 10^{-5}$ М(3) (іонну силу встановлювали за допомогою розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

Вплив іонної сили розчину на відгук електроду. Вивчення впливу іонної сили розчину проводилось шляхом зміни концентрації індиферентного електроліту амоній сульфату. Залежність потенціалу сенсору від іонної сили наведена на рис.7, тобто концентрація індиферентного електроліту не повинна перевищувати $\lg I = 0,17$, що відповідає 0,5 М. Вище за цю область у величину потенціалу свій вклад вносять процеси міцелоутворення ПАР.

Вплив сторонніх іонів. Коефіцієнти селективності. Визначення впливу сторонніх іонів проводили згідно рекомендацій IUPAC методом постійної концентрації стороннього іону (метод змішаних розчинів)[13].

Коефіцієнти селективності розраховували згідно рівняння: $K_{A,B}^{pot} = a_A / (a_B)^{z_A/z_B}$

Одержані на основі експериментальних даних значення коефіцієнтів приведено в табл. 1.

Таблиця 1. Коефіцієнти селективності

Сторонній іон	$K_{A,B}^{pot}$
Катіони	
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	7×10^{-3}
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	9×10^{-4}
$[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	2×10^{-5}
$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2×10^{-5}
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3×10^{-5}
NH_4^+	6×10^{-5}
Аніони	
HCO_3^-	1×10^{-4}
NO_3^-	2×10^{-4}
NO_2^-	2×10^{-4}
SO_4^{2-}	1×10^{-5}
HPO_4^{2-}	2×10^{-5}
CH_3COO^-	7×10^{-5}
Cl^-	9×10^{-5}

З наведених даних в табл. 1 слід відмітити високу селективність сенсору до більшості неорганічних іонів інтерферентів. Деякі інші характеристики розробленого сенсору наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Аналітичні характеристики розробленого ІСЕ на основі іонного асоціату ЦП⁺×ДПА⁻

Характеристики	Катіонні ПАР	Аніонні ПАР
$E = f(\lg C)$;	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$
α , мВ/рС	62 ± 3	58 ± 2
$t_{0,95, \text{ХВ}}$	1-2	2-3
$C_{\text{мін}}$, мг/л	3.05	1.44

Розробка методик визначення сПАР.

Методика визначення кПАР в антисептичних препаратах. Для аналізу нами було вибрано поширений антисептичний розчин „Gutasept g”. Згідно опису до препарату, 100 г препарату містить 0,025 г бензалконію хлориду (БХ), який є представником катіонних ПАР. Методика визначення катіонних ПАР відрізняється від методики визначення аПАР тим, що в якості титранту використовується розчин ДДС. Наважку препарату масою 1.0 г переносять у колбу на 100 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину (рН=6.86) доводять до мітки дистильованою водою. Відбирають аліквоту 5 мл досліджуваного розчину, переносять в електролітичну комірку та добавляють порціями розчин титранту ДДС 10^{-3} М, фіксуючи при цьому зміну потенціалу сенсору.

Концентрацію кПАР в перерахунку на БХ розраховують за рівнянням:

$$\% \text{БХ} = \frac{C_{\text{ддс}} \cdot V_{\text{ддс}} \cdot M_{\text{бх}}}{10 \cdot m_{\text{нав}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}}}, \text{ де}$$

$C_{\text{ддс}}$ – концентрація ДДС, $V_{\text{ддс}}$ – об'єм ДДС, $M_{\text{бх}}$ – молярна маса ЦПХ, $m_{\text{нав}}$ – маса наважки, $V_{\text{к}}$ – об'єм колби, $V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти

За результатами аналізу „Gutasept g” знайдено БХ: $0,027 \pm 0,003\%$ $n=3$, $P=0.95$, паспортні дані - $0,025\% \pm 0,005\%$.

Методика визначення аПАР у миючих засобах. В зв'язку з тим, що більшість миючих засобів є складними сумішами ряду речовин, ряд із яких можуть проявляти неселективний вплив на результати прямих іонометричних визначень, тому для аналізу доцільно використовувати варіант потенціометричного титрування.

Наважку засобу масою 0.1-0,2 г переносять у колбу на 100 мл, додають 10 мл фосфатного буферного розчину (рН=6,86) доводять до мітки дистильованою водою. Відбирають аліквоту 10-25 мл досліджуваного розчину, переносять в комірку для потенціометричного титрування і відтитровують порціями 10^{-3} М розчину ЦПХ при перемішуванні при відповідній реєстрації потенціалу сенсора. Отримані дані обробляють за відомими методами [12] знаходження точки кінця титрування.

Вміст аПАР розраховують за рівнянням подібним до вищенаведеного, в перерахунку на ДДС.

При аналізі ряду засобів методом потенціометричного титрування було отримано залежності, які свідчать про наявність двох-трьох перегинів, що дозволяє проводити роздільне визначення окремих представників в сумішах сПАР. З метою порівняння, було проаналізовано ряд миючих засобів різних торгових марок («Gala», «Tide», «Lepo»,...) придбаних в різних країнах: Україні, Угорщині та Словаччині. Причому, для деяких однотипних засобів із різних країн було отримано результати, які значно відрізняються, що може свідчити про різну рецептуру однієї торгової марки на різних підприємствах.

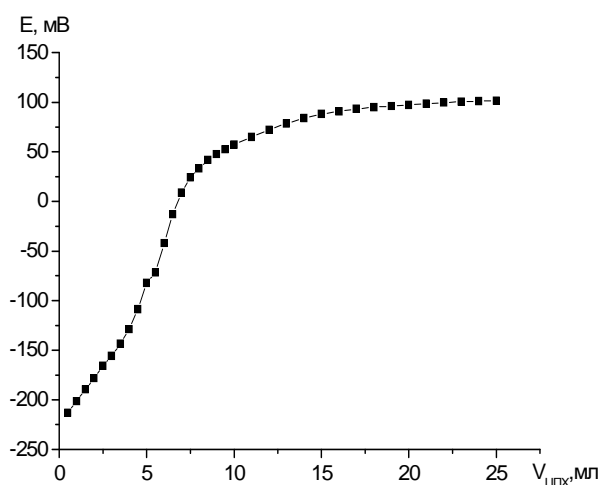


Рис.8. Крива титрування миючого засобу розчином ЦПХ 10^{-3} М

В табл. 3 приведено результати аналізу деяких миючих засобів.

Таким чином особливістю розробленого електроду є чутливість як до катіонних так і

до аніонних сПАР. Причому, значення потенціалів сенсора, який знаходиться у розчинах різних іонних ПАР лежать у різних діапазонах потенціалів, що дозволяє використовувати його для оцінки умовно інтегрального параметру – вмісту домінуючих сПАР у водних розчинах.

Таблиця 3. Результати визначення аПАР в об'єктах побутової хімії (n=3, P=0,95)

Марка	Паспортн вміст, %	Тип ПАР	Σ , сПАР%
Пральний порошок №1	5-15	аПАР	9,40±0.1
Пральний порошок №2	5-30	аПАР	9,48±0.11
Миючий засіб для підлоги	-	аПАР	0.08±0.05
Рідке мило	<5	аПАР	4.05±0.10
Зубна паста	-	аПАР	0.11±0.03
Ополіскувач білизни	-	кПАР	3,29±0,21

Література

- Ланге К.Р., Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под ред. Л.П. Зайченко. – С-П.: Професия. 2004. — 240 с.
- Analysis of surfactants (Surfactant science series) V.96/2-Ed. By T. M. Schmitt.- Marcel Dekker, Inc, 2001.- 638 p.
- Solid-phase reagents for the determination of anionic surfactants in water /O. A. Zaporozhets, O. Yu. Nadzhafova, V. V. Verba, S. A. Dolenko, T. Ye Keda, V. V. Sukhan //Analyst, 1998, Vol. 123.- P.1583–1586.
- Николенко Н. В., Масюта З. В., Плаксиенко И. Л., Тулюпа Ф. М. Фотометрическое определение катионных ПАВ в водных растворах с применением метиленового синего и силикагеля // Журн. анал. хим. - 1999. - Т. 54, №3. - С. 268-271.
- Трофимчук А. К., Тарасова Я. Б. Сорбционно-фотометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ с использованием силикагеля и красителей-цинкона и тиазинового красного // Журн. анал. химии. 2004. Т 59. №2. С. 133 – 137.
- Sak-Bosnar M., Grabari Z., Grabari B. S. Surfactant Sensors in Biotechnology. Part 1 – Electrochemical Sensors (review) //Food Technol. Biotechnol. 2004.-V.42, №3.- P.197–206.
- Кулапин А. И., Чернова Р. К., Никольская Е. Б., Кулапина Е. Г. Модифицированные потенциометрические сенсоры для раздельного определения катионных поверхностно-активных веществ // Журн. анал. химии. 2003. Т 58. - №3. - С. 318 – 322.
- Sak-Bosnar M., Matesic-Puac R., Madunic-Cacic D., Gmbaric Z. New potentiometric sensor for determination of low levels of anionic surfactants in industrial effluents //Tenside, Surfactants, Detergents.-2006.-V.43,№2.-P.82-87.
- Madunić-Čačić D., Sak-Bosnar M., Galović O., Sakač N., Matešić-Puač R. Determination of cationic surfactants in pharmaceutical disinfectants using a new sensitive potentiometric sensor //Talanta.-2008.- Vol. 8, - No. 2.- pp. 259-264.
- Mostafa G.A. s-Benzylthiuronium PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of cationic surfactants in some pharmaceutical formulation. //J Pharm. Biomed. Anal. 2006.- V.41,№4.-P.1110
- Rakesh K. M., Inderpreet K., Mandeep S. B. Cationic Surfactants-Selective Potentiometric Sensors Based on Neutral Ion – Pair Carrier Complexes // Journal of surfactants and detergents. – 2004. – Vol. 7, - No 2. – pp. 131 – 134.
- Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с нем.- М.: Мир. 1980. 283 с.
- Umezawa Y., Umezawa K., Sato H. Selectivity Coefficients For Ion – Selective Electrodes: Recommended Methods For Reporting $K_{A,B}^{pot}$ Values // Pure & Appl. Chem. – 1995. - Vol. 67, - No. 3. – pp. 507 – 518.

INVESTIGATION OF IONIC ASSOCIATES OF CETYLPYRIDINIUM AS ACTIVE SUBSTANCES OF POTENTIOMETRIC SENSORS FOR SYNTHETIC SURFACTANTS

Onysko O.M., Studenyak Ya.I., Gibrjan I.M.

On the basis of ionic associate cetylpyridinium with dipicrilamine, potentiometric sensor have been worked out. The methods of the determination of cationic and anionic surfactants in household cleaner, antiseptical preparations have been described.