

УДК 543.81.817: 543.068.53

## НОВІ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АНІОННИХ ПОВЕРХНЕВО – АКТИВНИХ РЕЧОВИН

Базель Я.Р., Мулеса Л.Ю., Лавра В.М., Воронич О.Г.

*Державний вищий навчальний заклад Ужгородський національний університет,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46*

На сьогоднішній день синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) набули надзвичайно широкого застосування як в повсякденному житті людини, так і в різних галузях народного господарства. Вони широко використовуються як синтетичні миючі засоби, компоненти оздоблювальних і фарбувальних ванн в текстильній промисловості, емульгатори і стабілізатори у виробництві полімерних матеріалів, пластичних мас, синтетичного каучуку і багатьох інших продуктів хімічної та нафтохімічної промисловості, в різних галузях техніки. Бактерицидні властивості СПАР знаходять своє застосування у виробництві фармацевтичних препаратів та різних дезинфікуючих засобів.

У зв'язку із значним збільшенням виробництва і використання СПАР аніонної природи (АПАР), існує проблема забруднення ними довкілля, особливо водних ресурсів. Ці речовини згубно діють на всю природну екосистему, тому проблема їх визначення, передусім у стічних та природних водах, є актуальним завданням аналітичної хімії.

Серед різноманітних методів аналізу особливу увагу дослідників привертають методи з використанням сенсорів та іоноселективних електродів (ІСЕ). За допомогою таких систем вдається визначати вміст неорганічних чи органічних речовин у різних об'єктах. При цьому у багатьох випадках визначення є експресним, так як виключаються такі трудомісткі операції, як фільтрування, дистиляція, екстракція, осадження та ін. Межа виявлення речовин коливається в межах  $10^{-5}$ - $10^{-19}$  моль/л, а

мінімальна кількість проби, що необхідна для одного вимірювання, складає 0,01 – 1 мл [1].

В останній час розробляють ІСЕ, в яких електроактивними речовинами виступають іонні асоціати (ІА) за участю основних барвників. Такі електроди можуть бути придатними для іонометричного визначення багатьох простих і, особливо, комплексних аніонів. Однак в літературі є дуже мало відомостей про такі електроди. Здебільшого описані рідинні електроди, в яких іоночутливою мембраною є розчин ІА в органічному розчиннику. Проте конструкція таких електродів є досить складною та ненадійною [1-4]. Більш зручними є електроди з пластифікованими (зазвичай полівінілхлоридними) мембранами.

В літературі описана достатньо велика кількість електродів, придатних для визначення аніонних поверхнево – активних речовин. Можна відзначити електроди, виготовлені на основі похідних цикламу, зокрема, 7-метил-7,13-ди-октил-1,4,10-триокса-13-аза-7-азоній-циклопентадекану, 1,4,8,11-тетра(п-октил)-1,4,8,11-тетраазаціклотетрадекану [5-7], електроди на основі цеоліт-полімерних мембран [8]. Недоліком таких електродів є складність отримання іонофору, малий час життя електроду за кімнатної температури, суттєвий вплив інтерферентів на їх функціонування..

Метою даної роботи було створення іоноселективного сенсору, придатного для визначення АПАР з хіміко – аналітичними характеристиками, що не поступаються відомим світовим аналогам.

### Експериментальна частина

**Вихідні розчини.** Розчини барвників концентрації  $10^{-2}$  моль/л готували розчиненням точної наважки препаратів кваліфікації «ч.д.а.» у дистильованій воді з попереднім додаванням 1 мл етилового спирту. Назви і структурні формули використаних барвників приведені в таблиці 1. Розчини пікринової кислоти та додецилсульфату натрію  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  (НаДДС) концентрації  $10^{-2}$  моль/л готували розчиненням наважки препаратів кваліфікації «х.ч.» у дистильованій воді. При дослідженні впливу рН середовища використовували ацетатно – аміачні буферні розчини.

**Синтез іонних асоціатів (ІА).** ІА готували шляхом осадження при змішуванні 0,01 М розчинів основних барвників із розчином пікринової кислоти (ПК). Суміш перемішували і залишали відстоюватися протягом однієї години. Далі осад фільтрували, промивали невеликою кількістю води і висушували на повітрі протягом 1 – 2 діб при кімнатній температурі.

### Синтез пластифікованих мембран та виготовлення іоноселективних електродів

Для виготовлення 1%-их мембран наважку 0,004 г (ІА) поміщали у фарфоровий тигель і додавали 0,2 мл пластифікатора (дибутилфталат). Суміш ретельно перемішували, а тоді до утвореної однорідної маси додавали, повільно перемішуючи, 4 мл 5%-го розчину полівінілхлориду (марки 600 2С) у тетрагідрофурані. Отриману суміш обережно переносили у попередньо відшліфовані скляні кільця діаметром 3 см ф залишали на 3 доби (до повного випаровування розчинника). З одержаних плівок вирізали диски діаметром 0,5 – 1 см і щільно приклеювали їх до торця полівінілхлоридної трубки такого самого діаметру.

**Апаратура.** Потенціометричні вимірювання проводили на іонометрі «ЭВ – 150» (Білорусь). Кінетичні вимірювання проводились на потенціометрі «ORION 72 ОА PLUS» (США). В якості електродів порівняння використовували хлорсрібні

електроди. Електролітична комірка мала наступний вигляд:

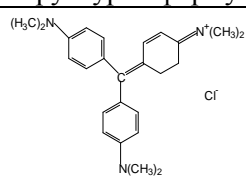
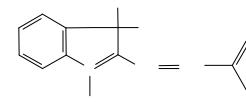
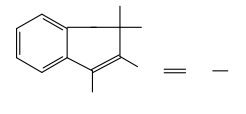
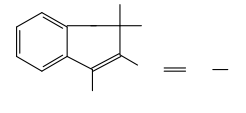
Ag / AgCl / KCl / досл. р-н // мембрана //

внутр. р-н / AgCl / Ag

Внутрішній розчин містив  $10^{-3}$  М пікринової кислоти та  $5 \cdot 10^{-3}$  М розчину KCl.

Таблиця 1

#### Використані барвники

Назва	Структурна формула
Кристалічний фіолетовий (КФ)	
Катіонний рожевий (КР2С)	
Астрафлорсин, хлоридна сіль (АФ <sub>Cl</sub> )	
Астрафлорсин, ацетатна сіль (АФ <sub>Соон</sub> )	

### Результати та їх обговорення

#### Відгук електродів на додецилсульфат натрію

Виготовлені електроди перевіряли на відгук щодо іонів ДДС, працюючи з сухими мембранами при температурі 18 °С.

#### Вплив рН середовища електродну функцію

Фактором, який у найбільшій мірі впливає на функціонування практично всіх іоноселективних електродів, є кислотність середовища. Причиною цього є хімічні процеси між компонентами мембрани, визначуваною речовиною та іонами  $H_3O^+$  або  $OH^-$ . В інструкції по використанню ІСЕ обов'язково вказують діапазони рН стабільної роботи електроду. Тому проведено

дослідження впливу кислотності середовища на електродну функцію ІСЕ.

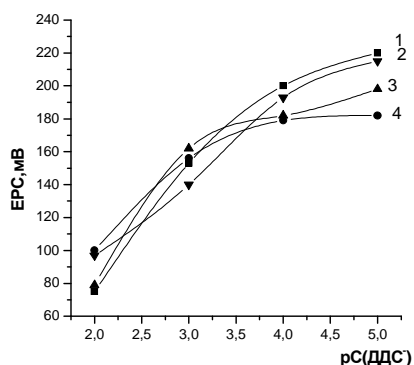


Рис. 1. Залежність електродного потенціалу від концентрації натрій додецилсульфату.

Мембрани на основі 1% ІА : 1 – (ПК+АФ<sub>Cl</sub>); 2 – (ПК+АФ<sub>COOH</sub>); 3 – (ПК+КР2С); 4 – (ПК+КФ).

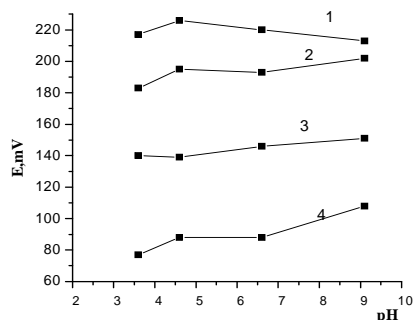


Рис. 2. Вплив рН на електродну функцію ІСЕ (1% ІА (АФ<sub>Cl</sub>+ПК) у мембрані) при різних концентраціях NaДДС, моль/л : 1 - 10<sup>-5</sup>; 2 - 10<sup>-4</sup>; 3 - 10<sup>-3</sup>; 4 - 9·10<sup>-3</sup>

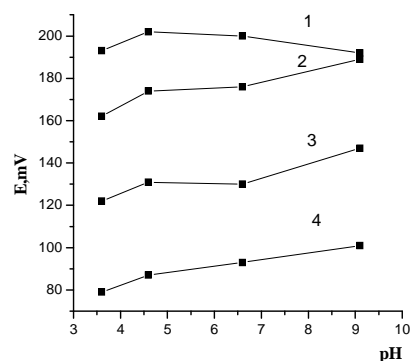


Рис. 3. Вплив рН на електродну функцію ІСЕ (1% ІА (КФ+ПК) у мембрані) при різних

концентраціях NaДДС, моль/л : 1 - 10<sup>-5</sup>; 2 - 10<sup>-4</sup>; 3 - 10<sup>-3</sup>; 4 - 9·10<sup>-3</sup>

Виявилось, що зміна рН в межах 4,5 – 7,0 суттєво не впливає на значення потенціалів ІСЕ, рис. 2,3. Однак зі зменшенням концентрації ДДС в розчині оптимальна область рН звужується.

#### Визначення впливу сторонніх іонів

Чутливість відгуку мембран ІСЕ до того чи іншого іону оцінюють межею визначення – найменшою концентрацією даного іону, яку можна визначити за допомогою даного електроду.

Визначення впливу сторонніх іонів проводили згідно рекомендації IUPAC методом постійної концентрації стороннього іону, а також методом «окремо вимірних розчинів» [1].

Аналіз значень коефіцієнтів селективності показує, що визначення ДДС<sup>-</sup> іонів відповідними електродами можна проводити у присутності невеликих надлишків хлорид -, бромід -, сульфат -, ацетат -, борат -, гідрокарбонат-, тиоціанат -, йодид -, перхлорат – іонів. Визначенню ДДС також не заважають великі надлишки таких катіонів, як Fe(II), Fe(III), Mg<sup>2+</sup> та Ca<sup>2+</sup>. Слід відмітити, що 0,1 М розчин Ca<sup>2+</sup> з ДДС<sup>-</sup> іонами утворює білий драглистий осад, але при менших концентраціях розчину Ca<sup>2+</sup> цього не спостерігається.

#### Дослідження кінетики відгуку ІСЕ

Важливою характеристикою ІСЕ є час відгуку, для встановлення якого провели наступні дослідження. У стаканчик з водою та буферним розчином (рН 3) при постійному перемішуванні приливали невеликими порціями (по 5 мл) 0,01М розчин натрій додецилсульфату. Спостерігали за зміною потенціалу та фіксували час при добавленні кожної порції розчину натрій додецилсульфату. Температура при проведенні досліду була 22 °С, а електроди використовували без попереднього вимочування. Час відгуку ІСЕ визначали по експериментальній залежності E – t, рис. 4. Для всіх концентрацій ДДС – іонів в межах 10<sup>-2</sup> – 10<sup>-5</sup> моль/л час відгуку електроду становив 5 – 20 с.

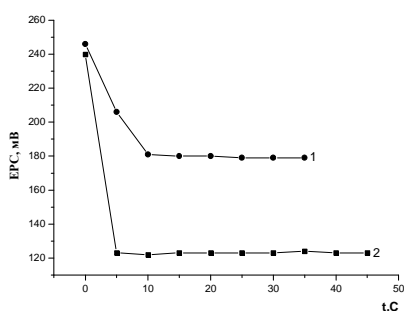


Рис. 4. Кінетика відгуку ІСЕ на основі 1% ІА (АФ<sub>СІ</sub>+ПК) у мембрані при введенні ДДС з концентрацією 10<sup>-4</sup> моль/л (1), 10<sup>-3</sup> моль/л (2)

Кінетику відгуку ІСЕ було досліджено також в автоматичному режимі. Результати, представлені на рис. 5, підтверджують висновки, що рівновага процесу встановлюється протягом 5-20 с.

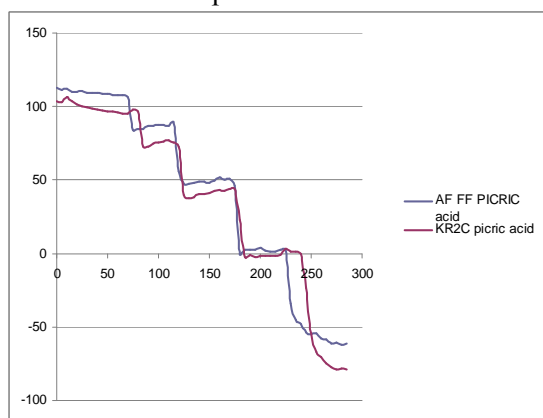


Рис. 5. Кінетика відгуку ІСЕ на основі 1% ІА (АФ<sub>СІ</sub>+ПК) та (КР2С+ПК) щодо іонів ДДС

### Час життя ІСЕ

Важливою характеристикою ІСЕ є час життя мембран. Час життя виготовлених мембран вивчали, вимірюючи градувальні залежності електродного потенціалу від концентрації додецилсульфат – іонів в межах від 9·10<sup>-3</sup> до 10<sup>-1</sup> через певні проміжки часу. Мембрани попередньо не вимочували. Одержані градувальні криві зображено на рис.6,7. На основі цих кривих можна зробити висновок, що час життя мембран становить майже 15 місяців. За цим параметром створені нами сенсори переважають всі відомі ІСЕ для визначення АПАР.

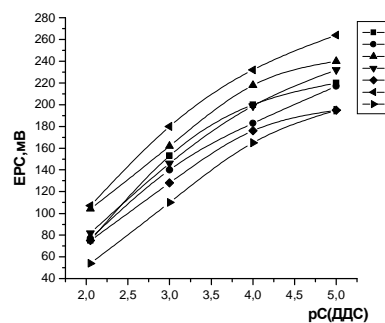


Рис. 6. Вид градувальних кривих через певний проміжок часу для 1% ІА (АФ<sub>СІ</sub>+ПК) у мембрані : 1. – 03.02.2009 р .; 2. – 10.04.2009 р.; 3. – 04.08.2009 р.; 4. – 22.10.2009 р.; 5. – 17.12.2009 р.; 6. – 17.02.2010 р.; 7. – 28.04.2010 р.

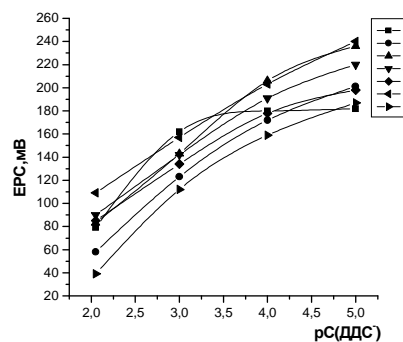


Рис. 7. Вид градувальних кривих через певний проміжок часу для 1 % ІА (КР2С+ПК) у мембрані: 1. – 03.02.2009 р .; 2. – 10.04.2009 р.; 3. – 04.08.2009 р.; 4. – 22.10.2009 р.; 5. – 17.12.2009 р.; 6. – 17.02.2010 р.; 7. – 28.04.2010 р

### Методика визначення АПАР у воді

У стаканчик на 100 мл відбирають пробу води і вимірюють потенціал електроду (E<sub>1</sub>). Додають 1 мл 10<sup>-2</sup> М розчину натрій додецилсульфату і вимірюють потенціал електроду (E<sub>2</sub>). Потім вносять ще 9 мл 10<sup>-2</sup> М розчину натрій додецилсульфату і повторно вимірюють потенціал (E<sub>3</sub>). Вміст ДДС<sup>-</sup> іонів знаходять за градувальними графіками (рис.8), побудованими в аналогічних умовах. Отримані дані приведено в Таблиці 2. Перевірку правильності результатів оцінюють методом «введено – знайдено». Кількісний вміст АПАР у річковій воді визначають у перерахунку на додецилсульфат – іони.

Таблиця 2

Визначення АПАР у річковій воді методом добавок  
( $n=5, P=0,95$ )

1% мембрана по вмісту ІА	Введено натрій додецилсульфату, г/л	Знайдено натрій додецилсульфату, г/л
КР2С+ПК	0,0285	0.0286±0.0030
	0,2818	0.2876±0.0650
АФ <sub>Cl</sub> +ПК	0,0285	0.0281±0.0020
	0,2818	0.2883±0.0330

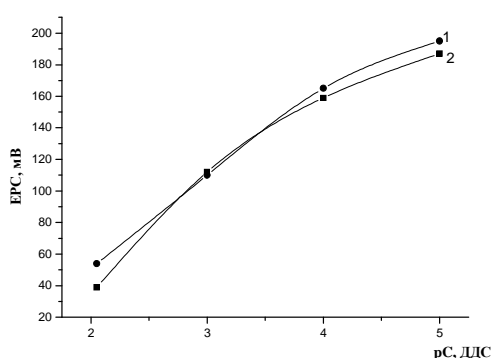


Рис. 8. Градувальний графік для потенціометричного визначення ДДС іонів із розробленим ІСЕ : 1 -1% ІА (АФ<sub>Cl</sub>+ПК) 2- 1% ІА (КР2С+ПК) у мембрані

**Методика визначення вмісту АПАР в пральних порошках**

0,3 г прального порошку розчиняли у воді і доводили об'єм до 100 мл. За допомогою ІСЕ вимірювали потенціал відповідного розчину прального порошку. Потім даний розчин розводили у 10 разів водою і знову вимірювали потенціал. Вміст АПАР (у перерахунку на ДДС) знаходили за градувальним графіком, для побудови якого готували розчини додецилсульфату натрію з концентраціями:  $10^{-5}$ ;  $10^{-4}$ ;  $10^{-3}$ ;  $9 \cdot 10^{-3}$  М послідовним розведенням дистильованою водою. Отримані дані приведено в Таблиці 3.

Таблиця 3

Визначення вмісту АПАР у пральних порошках

Назва порошку	Всіг АПАР згідно ТУ, %	Вміст АПАР (знайдено розробленим методом), %	
		1% ІА КР2С+ПК у мембрані	1% ІА АФ+ПК у мембрані
«Gala»	5 – 15	8,68 ±0,20	8,62±0,20
«Tide»	5 – 15	8,97±0,10	8,85±0,10
«Ariel»	5 – 15	9,11±0,20	9,00±0,10

**Література**

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами: Пер. с англ. –М.: Мир, 1980. – 283с.
2. Лакшминаранайах Н. Мембранные электроды: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1979. – 430с.
3. Петрухин О.М. Ионо-селективные электроды. – М.: Знание, 1986. – 32с.

4. Bazel Y.R. Ionophores Based on Cationic Dye-Containing Ion Pairs and Their Use in Ion-Selective Electrodes. J. Anal. Chem. – 2002. – V.57, N12. – p. 1066-1070.
5. J.Lizondo-Sabater, R.Martinez-Manez, F.Suncenon. A new ion-selective electrode for anionic surfactants // Talanta – 2008. – V.75, N4. – p. 317-325.

6. J.Ma Seguia, J.Lizondo-Sabater, R.Martinez-Manez. Ion-selective electrodes for anionic surfactants using a new aza-oxa-cycloalkane as active ionofore // *Analytica Chimica Acta* – 2004. – V.525, N1. – p. 83-90.

7. S.Matysik, F., M. Matysik. A disposable electrode based on zeolite – polymer membranes for

potentiometric titrations of anionic surfactants // *Analytical Sciences* – 2001. – V.17, N9. – p. 104.

8. J.Ma Seguia, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R.Martinez-Manez, T.Pardo, F.Sancenon, J.Soto. A new ion-selective electrode for anionic surfactants// *Talanta* – 2007. – V.71, N1. – p. 333-338.

## **A NEW POTENTIOMETRIC SENSORS FOR DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS**

**Bazel Ya.R., Mulesa L.Yu., Lavra V.M., Voronych O.G.**

It has determined been that IA on basis of picric acid and basic dyes can be used for synthesis of polyvinylchloride membranes and manufacturing ISE for anionic surfactants. The basic chemical-analytical characteristics of constructed ISE have been calculated. The new procedures of ionometric determination for dodecylsulphate ions in river water and detergents: «Gala», «Tide», «Ariel» have been developed.