

Carbon Paste Ion-Selective Electrodes for Potentiometric Titrations of Surfactants (Uhlíkové pastové iontově-selektivní elektrody pro potenciometrické titrace tenzidů)

Tomáš Mikysek, Luboš Ďatko, and Karel Vytřas

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Department of Analytical
Chemistry, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic,
E-mail: Tomas.Mikysek@upce.cz

Abstract

This contribution is dealing with potentiometric ion-pair formation based titrations of surfactants using ion-selective electrodes of carbon paste type. The electrode was modified with *o*-nitrophenyloxyethanol as a pasting liquid. Various titrants containing lipophilic cations were tested for determination of anionic surfactants and the respective potential breaks were compared. The electrode was also tested for determination of other types of surfactants in model and commercial samples.

Key-words: carbon paste, ion-selective electrodes, potentiometry, surfactants.

Úvod

Odměrné analýzy iontových tenzidů jsou založeny na tvorbě iontových párů mezi determinandem (obsahujícím lipofilní kation/anion) a titrantem (s opačně nabitým lipofilním iontem). Vzniklé iontové asociáty jsou omezeně rozpustné ve vodě a jejich vznik lze popsat jednoduchou rovnicí¹



Touto problematikou se zabývali členové naší skupiny elektroanalytické chemie v několika příspěvcích již na sklonku minulého století²⁻⁴. K potenciometrickým titracím povrchově aktivních látek lze použít i komerční elektrody s kapalinovou/polymerní membránou, které se standardně využívají i pro stanovení jiných iontů, jelikož vzniklé QX iontové páry jsou extrahovatelné organickými rozpouštědly, v tomto případě plastifikátorem obsaženým v polymerní membráně. Koncentrace iontového asociátu v membráně je pak určena vztahem

$$[QX]_{org} = K_{ex}(QX) [Q^+]_{aq} [X^-]_{aq} = K_{ex}(QX) K_d(QX)$$

kde $K_{ex}(QX)$ je stechiometrická extrakční konstanta a $K_d(QX)$ produkt rozpustnosti QX. Rovnovážná koncentrace $[QX]_{org}$ vyjadřuje počet iontově výměnných míst v membráně. Nejjednodušší přípravou takového senzoru (elektrody) je nanesení polymerní membrány s plastifikátorem na povrch vhodného vodiče. Takovéto elektrody známé pod názvem "coated-wire" byly svého času velmi populární^{5,6} vzhledem k jejich snadné přípravě. Jedinou podmínkou je, že zvolený substrát⁷ nesmí reagovat se stanovovanou látkou nebo se složkami použitého roztoku. Takovýmto substrátem může být například běžný hliníkový drát s PVC izolací⁸. Jediným problémem těchto elektrod byl vysoký ohmický odpor (řádově v megaohmech), který znesnadňoval měření. Z tohoto důvodu se pozornost obrátila k uhlíkovým pastovým elektrodám (s odporem do 10 ohmů), které nacházejí své uplatnění spíše ve voltametrické a ampérometrické⁹⁻¹¹, ale pro tyto účely jsou rovnocennou náhradou. Pastovou kapalinou může být v tomto případě stejná sloučenina, která se používá jako plastifikátor polymerních membrán¹², například *o*-nitrofenyloxyethanol. Nicméně příprava past vyžaduje určité zkušenosti ve srovnání s přípravou "coated wire" elektrod.

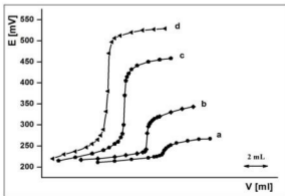
Experimentální část

Potenciometrický článek byl sestaven z indikační uhlíkové pastové elektrody (CPE) a srovnávací chloridostříbrné ($\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{ M KCl}$) elektrody. Napětí článku bylo měřeno přenosným pH metrem CPH 52 (Elteca, Turnov). K dávkování titrantů byla používána běžná desetimililitrová byreta. K přípravě jejich 0,01 M roztoků byla testována čtyři kationtová činidla, a to chlorid hexadecylpyridinia (CPC), chlorid 1,3-didecyl-2-metyl-imidazolia (Tegotrant A100, TGT), chlorid (diisobutylfenoxyetoxetyl)dimethylbenzylamonia (Hyamine 1622, HYA), a didecyldimethylammonium chlorid (DDAC, prodáváný pod značkou Arquad 2.10-50 firmou AkzoNobel Surface Chemistry AB jako 50%ní roztok v *n*-propanolu). K přípravě elektroaktivního iontoměniče byl použit 0,01 M roztok dodecylsiranu sodného (SDS). Všechny chemikálie čistoty „pro analýzu“ byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich, při přípravě roztoků a při měřeních byla používána výhradně deionizovaná voda.

Indikační elektroda byla připravena důkladným promíšením grafitového prášku (1,0 g, Maziva, Týn nad Vltavou) a pastové kapaliny, kterou byl extrakt dodecylsiranu hexadecylpyridinia v *o*-nitrofenyloktyléteru (připraven smíšením stejných objemů 0,01 M roztoků CPC a SDS a vytěpáním vzniklé sraženiny do malého objemu organické kapaliny) nebo samotný *o*-nitrofenyloktyléter (viz níže). Pasta byla napěchována do tělesa pístové elektrody s vodivým kontaktem. Před každou titrací byl aktivní povrch elektrody ořten filtračním papírem. Elektroda byla skladována na suchu při běžné laboratorní teplotě.

Výsledky a Diskuse

V této práci byla věnována porovnání potenciometrických titračních křivek dosažených použitím různých odměrných činidel při analýze aniontového tenzidu (SDS). Bylo zjištěno, že výška napěťového skoku v okolí ekvivalentní spotřeby titrantu klesala v pořadí (Obr. 1): DDAC (300-310 mV) > TGT (210-260 mV) > CPC (90-140 mV) > HYA (40-60 mV)



Obr. 1. Potenciometrické titrační křivky vzorku obsahujícího aniontový tenzid (SDS) titrovaného 0,01 M roztoky HYA (a), CPC (b), TGT (c) a DDAC (d).

Při porovnání dvou titrantů s největším potenciálovým skokem, tedy TGT resp. DDAC, lze usuzovat, že nárůst skoku u DDAC je ovlivněn lipofilnějším charakterem jeho kationtu. Na opačné straně, nejnižším skokem, je doprovázena titrace s HYA, normami doporučeným titrantem pro průmyslové kontrolní laboratoře využívající metody dvoufázové titrace. Zde lze však bez nadsázky konstatovat, že k potenciometrickým titracím tenzidů se vzhledem k malému potenciálovému skoku nehodí.

Dalším experimentem bylo testování vlivu složení pastové kapaliny v uhlíkové pastové iontově-selektivní elektrodě. Při použití extraktu dodecylsiranu hexadecylpyridinia v *o*-nitrofenyloxyetyléteru docházelo k o něco rychlejšímu ustavení rovnováhy než v případě samotného *o*-nitrofenyloxyetyléteru coby pastové kapaliny. Tento nepatrný rozdíl mohl být způsoben přípravou pasty, což jen potvrzuje výše uvedené, že každá připravená elektroda je svým způsobem originál a proto vyžaduje jisté uživatelské zkušenosti.

Kromě výše uvedených analýz byla uhlíková pastová iontově-selektivní elektroda dále testována na analýzách kationtových i amfoterních tenzidů. V prvním případě – při stanovení kationtových tenzidů – lze jako titrant použít SDS nebo tetrafenylboritan sodný (NaBPh_4), který však není základní látkou a musí být standardizován, nejlépe pomocí TINO_3 (Ref. ^{14,15}). Jinak na modelových vzorcích bylo dosaženo podobných výsledků jako u analýz aniontových tenzidů. V případě stanovení amfoterních tenzidů je nutné přidat kyselinu (např. HCl), která převede tento typ tenzidu na kationtový, který se dále titruje tetrafenylboritanem, anebo lze použít zpětnou titraci, která vede k přesnějším výsledkům. Posledním typem jsou neiontové tenzidy obsahující oxyethylenové či oxypropylenové řetězce. I v tomto případě je možné využít výše uvedenou elektrodu, avšak situace je komplikovanější, protože titraci je nutné provádět v přítomnosti přebytku barvatých iontů. Stanovení závisí na počtu oxyethylenových jednotek v řetězci tenzidu a vychází z dříve ověřené stechiometrie, kde průměrně 5,2 mmol oxyethylenových jednotek připadá na jeden mmol tetrafenylboritanu, resp. 10,4 jednotek na jeden mmol baria(II) ¹⁶. Zbývá připomenout, že v případě titrací neiontových tenzidů obsahujících polyoxypropylenové vazby je vzhledem ke sterickým zábránám stechiometrie odlišná, tj. zhruba 6,2 mmol oxypropylenových jednotek na 1 mmol tetrafenylboritanu; to znamená, že na jeden kation Ba^{2+} je přibližně vázáno 12 oxypropylenových skupin ^{17,18}.

Závěr

Tato práce se zabývá využitím uhlíkové pastové iontově-selektivní elektrody pro stanovení základních typů tenzidů – kationtových, aniontových, amfoterních i neiontových. Pro stanovení aniontových tenzidů byly využity různé titranty, přičemž nejlepší výsledky byly dosaženy při použití DDAC, který poskytoval nejvyšší potenciálový skok. Navíc, ve srovnání s TGT, je jeho pořízení levnější. Dále byla uvedena elektroda s úspěchem testována i při stanovení ostatních tenzidů. V neposlední řadě je však nutné uvést i její zdanlivé nevýhody, neboť příprava past vyžaduje určité uživatelské zkušenosti; nezanedbatelná je také časová náročnost zahrnující "zrání" elektrody. Pro využití v praxi se tak spíše nabízí inovovaná verze coated-wire elektrody. Za zmínku stojí i skutečnost, že taková potenciometrická čidla lze zhotovit i z odpadních materiálů ¹⁹.

Poděkování

Za finanční podporu této práce, poskytnutou pod hlavičkou projektu SG_FCHT 2016001, se sluší poděkovat Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, což autoři opravdu rádi činí.

Literatura

1. Vytřas K., Mikysek T., Němcov M.: XLVII. Seminr o tenzidech a detergentech Sb. pŕedn. (K. Vytřas, J. Šmidrkal, Eds.), str. 29-36. Univerzita Pardubice, Pardubice 2014.
2. Vytřas K.: *Ion-Sel. Electrode Rev.* 7, 77 (1985).
3. Vytřas K.: *Electroanalysis* 3, 343 (1991).
4. Vytřas K., Kalous J., Jeřkov J.: *Egypt J. Anal. Chem.* 6, 107 (1995).
5. Cattrall R. W., Freiser H.: *Anal. Chem.* 43, 1905 (1972).
6. James H., Carmack G., Freiser H.: *Anal. Chem.* 44, 856 (1972).
7. Vytřas K., Dajkov M., Remeř M.: *Česk. Farm.* 30, 61 (1981).
8. Vytřas K., Dajkov M., Mach V.: *Anal. Chim. Acta* 127, 165 (1981).
9. Mikysek T., Švancara I., Kalcher K., Bartoř M., Vytřas K., Ludvik J.: *Anal. Chem.* 81, 6327 (2009).
10. Mikysek T., Stořes M., Švancara I., Vytřas K.: *Chem. Listy* 108, 513 (2014).
11. Švancara I., Kalcher K., Walcanius A., Vytřas K.: *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton (FL, USA) 2012.
12. Gallegos R. D.: *Analyst* 118, 1137 (1993).
13. Švancara I., Vytřas K.: *Anal. Chim. Acta* 273, 195 (1993).
14. Vytřas K., Řiha V., Kotrl S.: *Sb. Ved. Pr., Vys. Šk. Chemickotechnol., Pardubice*, 35 41 (1976).
15. Vytřas K.: *Amer. Lab.* 11, 93 (1979); *Internat. Lab.* 9, 35 (1979).
16. Vytřas K., Dvořkov V., Zeman I.: *Analyst* 114, 1435 (1989).
17. Vytřas K., Kalous J., Varmuřov L., in: XXVI. celořttn seminr o chemii, alkylenoxidov a ich derivtov, Zb. pŕedn., str. 138-148. ZSVTS NCHZ, Novky 1992.
18. Vytřas K., Varmuřov L., Kalous J.: *Electrochim. Acta* 40, 3015 (1995).
19. Vytřas K., Dlabka V.: *Přir. Vĕdy Šk.* 37, 182 (1985-6).