

На правах рукописи

ОРЛОВА Алла Олеговна

**ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ
МЕМБРАН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ
НЕИОННЫХ И АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ
ВЕЩЕСТВ**

02.00.02-аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Нижний Новгород, 2004

Работа выполнена в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор **Зорин Аркадий Данилович**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Пахомов Лев Георгиевич**
(ННГУ)

доктор химических наук, профессор **Арбатский Анатолий Петрович**
(НГТУ)

Ведущая организация:

Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия
(г. Нижний Новгород)

Защита состоится « 28 » декабря 2004 года в 14 час. на заседании
диссертационного совета Д 212.166.08 по химическим наукам в
Нижегородском государственном университете (603950, г. Нижний
Новгород, пр. Гагарина, 23, корп.2)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского
государственного университета

Автореферат разослан « 22 » ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., доцент



Е.В. Сулейманов

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПАВ - поверхностно-активное вещество;
АПАВ – анионное поверхностно-активное вещество;
КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество;
НПАВ – неионное поверхностно-активное вещество;
НПАВ - Ba²⁺-(ТФБ)₂ – комплекс состава неионное оксизетилированное
поверхностно-активное вещество – катион бария – тетрафенилборат;
ЛСNa – лаурилсульфат (додецилсульфат) натрия;
ЦПСI – хлорид цетилпиридиния;
ТБАСI – хлорид тетрабутиламмония;
ТЭАСI – хлорид тетраэтиламмония;
ТМАСI – хлорид тетраметиламмония;
ИСЭ – ионселективный электрод;
ЖИСЭ – жидкостной ионселективный электрод;
ЭАВ – электродно-активное вещество;
СМС – синтетическое моющее средство;
ПР – произведение растворимости.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

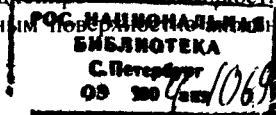
Актуальность работы. Загрязнение окружающей среды и, в первую очередь, воды, поверхностно-активными веществами (ПАВ), представляет серьезную проблему, которую сегодня по масштабам можно сравнить только с загрязнением почвы и воды нефтью и пестицидами. Все это обуславливает необходимость контроля за содержанием ПАВ в различных природных и хозяйственно-бытовых объектах. Прогресс в этой области связан прежде всего с разработкой и применением физико-химических методов анализа, одним из которых является потенциометрия с использованием ионселективных электродов (ИСЭ) на основе жидких ионообменников.

Одной из основных проблем применения ИСЭ для определения поверхностно-активных веществ является обоснование выбора состава и концентрации электродно-активного вещества мембран, подбор оптимальных условий их функционирования, усовершенствование методик определения поверхностно-активных веществ.

Существенный интерес представляет связь метрологических и аналитических характеристик разрабатываемого способа определения (погрешности, чувствительности, селективности) с физико-химическими свойствами ПАВ и их комплексов (растворимость и др.).

В практическом отношении весьма актуальна разработка конкретных аналитических методик с применением ЖИСЭ, в особенности потенциометрического титрования. В частности, представляет практический интерес разработка способов раздельного определения ПАВ разных классов в синтетических моющих средствах (СМС) и других объектах.

Цель работы. Целью диссертационной работы являлось выбор основы мембран жидкостных ИСЭ – электродно-активного вещества (ЭАВ), установление оптимальных условий функционирования жидкостных электродов, селективных к неионным и анионным ПАВ.



веществам, выявление их зависимости от физико-химических свойств ПАВ и комплексов на их основе; разработка точной, чувствительной и экспрессной методики потенциометрического определения анионных и неионных поверхностно-активных веществ при совместном присутствии в водных растворах.

Научная новизна работы. Разработан состав мембран жидкостных электродов, селективных к неионным ПАВ (комплекс состава НПАВ- Ba^{2+} -(ТФБ) $_2$, где НПАВ - синтанол ДС-10, ОП-7, ОП-10, ДБ). Предложено использование ионного ассоциата лаурилсульфат-цетилпиридиний ($\text{ЛС}^-\text{ЦП}^+$) в качестве основы жидкостных электродов, что позволяет сделать их селективными одновременно к неионным и анионным ПАВ.

Установлено наличие корреляционных зависимостей между мольной растворимостью электродно-активного вещества и нижней границей диапазона линейности электродной функции, а также селективностью соответствующего жидкостного ионселективного электрода. Показано, что произведение растворимости образующихся в ходе титрования соединений определяет величину скачка потенциала на кривых потенциометрического титрования поверхностно-активных веществ, а следовательно, точность определения и нижнюю границу определяемых содержаний. Показана возможность использования степени протекания реакции в точке эквивалентности в качестве критерия возможности титрования. При помощи метода потенциометрического титрования исследовано распределение ряда оксизтилированных неионных (синтанола ДС-10, препаратов ОП-7 и ОП-10, смачивателя ДБ) и анионного ПАВ (ЛСNa) между органической и водной фазами.

Практическая ценность. Разработаны жидкостные ИСЭ на основе комплексов НПАВ- Ba^{2+} -(ТФБ) $_2$, обладающие широким диапазоном определяемых концентраций, высокой стабильностью потенциала и устойчивостью при длительной эксплуатации. Предложенные сенсоры пригодны для определения оксизтилированных неионных ПАВ в режиме как прямой потенциометрии, так и потенциометрического титрования.

Предложен способ одновременного определения анионных и неионных ПАВ на уровне ПДК в варианте потенциометрического титрования. Методика апробирована на модельных водных растворах, растворах синтетических моющих средств, сливных водах.

Исследованы экстракционные равновесия в системах водные растворы ПАВ – органические растворители и рассчитаны коэффициенты распределения синтанола ДС-10, ОП-7, ОП-10, ДБ, ЛСNa между органическими растворителями (CCl_4 , бензол, толуол, хлороформ, нитробензол) и водой при разных рН среды.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Выбор электродно-активного вещества мембран ИСЭ, пригодных для определения поверхностно-активных веществ. Влияние концентрации ЭАВ, природы внутреннего водного раствора сравнения, присутствия посторонних веществ и условий хранения на функционирование жидкостных электродов, селективных к НПАВ.

2. Расчет констант гетерогенных равновесий (произведений растворимости, растворимости) в изучаемых титрационных системах
3. Исследование экстракции и способ оценки коэффициентов распределения ПАВ с применением потенциометрического титрования.
4. Экспериментальное обоснование зависимости селективности и чувствительности электродов от растворимости ЭАВ в воде.
5. Обоснование состава мембран, чувствительных как к анионным, так и к катионным ПАВ. Методика использования их в варианте осадительного потенциометрического титрования при определении АПАВ и НПАВ в растворах СМС.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на IV и VI конференциях молодых ученых химиков г. Нижнего Новгорода (Нижний Новгород, 2001, 2003); VII и VIII Нижегородских сессиях молодых ученых. (естественно-научные дисциплины) (Нижний Новгород, 2002, 2003); III Школе молодых ученых (Нижний Новгород, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи и 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков, 20 таблиц, состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 129 ссылок.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность кандидату химических наук, доценту **Лизуновой Галине Михайловне** за огромную помощь при выполнении экспериментальной части диссертационной работы, обработке и обсуждении полученных результатов, а также при написании диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.

Обзор литературных данных включает 3 раздела. В первом разделе приведена классификация поверхностно-активных веществ и описаны основные их химические и физико-химические свойства. Во втором разделе обобщены и обсуждены современные химические и физико-химические методы определения поверхностно-активных веществ. В третьем разделе рассмотрены общие вопросы теории и практики ИСЭ на основе жидких ионообменников.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Реактивы, используемые в работе, готовили растворением навесок соответствующего вещества в дистиллированной воде. Использовались реактивы марок ч. и х.ч. Неионные поверхностно-активные вещества (синтанол ДС-10, препараты ОП-7 и ОП-10, смачиватель ДБ и синтамид-5) очищали двукратной экстракцией в системе бутанол - насыщенный водный раствор NaCl. Электродно-активные вещества ЖИСЭ (НПАВ- Ba^{2+} -(ТФБ)₂ и ЛС·ЦП⁺) получали путем сливания соответствующих растворов в эквивалентных соотношениях, последующим высушиванием осадка на

воздухе до постоянной массы. Мембраны жидкостных ионселективных электродов готовили растворением точных навесок ЭАВ в определенном объеме нитробензола (5 - 10 мл) при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

Изготовление жидкостных ионселективных электродов, подготовка их к работе, прямые потенциометрические определения и потенциометрическое титрование осуществлялись общепринятыми способами.

При исследовании характеристик электродов с жидкостными мембранами на основе нитробензола использовали ячейки с одинаковыми внутренним и внешним электродами сравнения:

Ag, AgCl, NaCl	Исследуемый раствор	мембрана	Стандартный раствор	NaCl, Ag, AgCl Внутренний вспомогательный электрод
----------------------	------------------------	----------	------------------------	--

Все измерения проводились при комнатной температуре (18 ± 2 °C) без дополнительного термостатирования.

Электродвижущую силу (ЭДС) ячейки измеряли милливольтметром рН-121 с датчиком ДЛ-20 и магнитной мешалкой. В качестве электродов сравнения (внутреннего и внешнего) использовали хлоридсеребряные электроды ЭВЛ-1МЗ. Для определения рН буферных и титруемых растворов в качестве индикаторного использовался стеклянный электрод ЭСЛ-43-07. При потенциометрическом титровании растворов тетрафенилбората натрия водными растворами AgNO_3 с целью стандартизации использовался аргентитовый индикаторный электрод ЭА-2.

Пределы обнаружения жидкостных ИСЭ определяли по отклонению градуировочного графика на величину $S \cdot \lg 2$, где S – величина крутизны электродной функции. Коэффициенты потенциометрической селективности ИСЭ определяли методами “смешанных” и “чистых” растворов.

Величины произведений растворимости соединений состава $\text{НПАВ-Ba}^{2+}-(\text{ТФБ})_2$, а также тетрафенилборатов четвертичных аммониевых оснований (R_4N^+) устанавливали из данных потенциометрического титрования соответствующих веществ водными растворами тетрафенилбората натрия.

Для оценки растворимости тетрафенилборатных солей катионных комплексов оксиэтилированных НПАВ и четвертичных аммониевых оснований спектрофотометрическим методом (СФ-46, $\lambda=270$ нм; $l = 2,0$ см) определяли концентрацию их насыщенных растворов.

При обработке результатов потенциометрического титрования растворов с низким содержанием неионных поверхностно-активных веществ использовался метод линеаризации кривых титрования Грана. В остальных случаях титрование проводили до достижения потенциала эквивалентности.

При изучении экстракции в качестве органической фазы использовались бензол, толуол, четыреххлористый углерод, нитробензол и хлороформ, очищенные перегонкой. Перед экстракцией органические растворители насыщали водой, а воду – соответствующим экстрагентом для

устранения влияния растворимости воды в экстрагенте, а экстрагента - в воде.

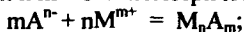
Концентрацию ПАВ в органической фазе находили по разности концентраций вещества в водной фазе до и после экстракции. Концентрацию ПАВ в водной фазе определяли потенциометрическим титрованием с использованием в качестве индикаторных соответствующих жидкостных ионселективных электродов (НПАВ-селективного – для определения концентрации НПАВ, АПАВ-селективного – для определения концентрации АПАВ).

Численные значения степени протекания реакций в точке эквивалентности, используемые в качестве критерия полноты связывания ПАВ в тетрафенилборатные комплексы, рассчитывали по следующей формуле:

$$\tau, \% = 100 - \frac{S(M_n A_m) \cdot (n \cdot M_{\text{опр}} + m \cdot M_{\text{титр}}) \cdot 100\%}{M_{\text{опр}} \cdot M_{\text{титр}}}$$

где $M_{\text{опр}}$ и $M_{\text{титр}}$ - молярность соответственно определяемого компонента и титранта;

n и m - стехиометрические коэффициенты реакции осаждения



опр. - титр.

$S(M_n A_m)$ - растворимость образующегося в ходе титрования соединения.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И УСЛОВИЙ РАБОТЫ ЖИДКОСТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, СЕЛЕКТИВНЫХ К НЕИОННЫМ И АНИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВАМ.

III.1. Электрохимические и аналитические свойства жидких мембран, обратимых к неионным ПАВ.

Установлено, что катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Pb^{2+} способны образовывать комплексы с оксигенированными неионными ПАВ. Наиболее растворимы тетрафенилбораты неионных ПАВ с катионами Ca^{2+} ($PR_{ДС-10-С-а-(ТФБ)} = 7,4 \cdot 10^{-12}$ соединения состава НПАВ- $Sr^{2+}(ТФБ)_2$ несколько менее растворимы ($PR_{ДС-10-Sr-(ТФБ)} = 9,5 \cdot 10^{-13}$), а наименее растворимы тетрафенилбораты бария и свинца ($PR_{ДС-10-Ba-(ТФБ)} = 3,2 \cdot 10^{-14}$, ($PR_{ДС-10-Pb-(ТФБ)} = 1,5 \cdot 10^{-14}$). Исходя из этих данных, в дальнейших исследованиях для комплексообразования НПАВ использовался нитрат бария. Экспериментально установлено, что состав полученных комплексов можно описать формулой НПАВ- $Me^{2+}(ТФБ)_2$, где Me^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Эти соединения послужили основой при изготовлении ИСЭ с жидкостными мембранами. Основные характеристики полученных электродов приведены в таблице 1. Для аналитических целей можно рекомендовать использование ЖИСЭ с концентрацией ЭАВ $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и более. В противном случае повышается нижний предел обнаружения, наблюдается сужение диапазона линейности электродных функций и возникновение заметной неустойчивости потенциала.

В качестве внутреннего водного раствора сравнения жидкостных электродов возможно использование 0,001 М растворов тетрафенилбората натрия (ТФБНа) или эквимольной смеси неионного ПАВ (входящего в состав ЭАВ) и нитрата бария.

Таблица 1.

Зависимость аналитических характеристик ЖИСЭ от концентрации ЭАВ (ДС-10- Ba^{2+} -(ТФБ) $_2$). ($P=0,95$; $n=5$)

$C_{\text{ЭАВ}}$, моль/л	S , мВ/рС	$E = f(pC)$	$C_{\text{пр}}$, моль/л
анионная функция (ТФБНа)			
$2 \cdot 10^{-4}$	39 ± 3	2,0 – 4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
$4 \cdot 10^{-4}$	47 ± 2	3,0 – 5,0	$8 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-4}$	61 ± 1	2,3 – 5,0	$8 \cdot 10^{-6}$
$8 \cdot 10^{-4}$	57 ± 1	2,0 – 5,0	$5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	59 ± 1	2,0 – 5,0	$4 \cdot 10^{-6}$
катионная функция (ДС-10- Ba^{2+})			
$2 \cdot 10^{-4}$	26 ± 4	2,0 – 4,0	$3 \cdot 10^{-5}$
$4 \cdot 10^{-4}$	32 ± 1	2,0 – 4,5	$1 \cdot 10^{-5}$
$6 \cdot 10^{-4}$	28 ± 1	3,0 – 5,0	$1 \cdot 10^{-6}$
$8 \cdot 10^{-4}$	30 ± 1	2,0 – 5,0	$5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-3}$	31 ± 2	2,0 – 5,0	$3 \cdot 10^{-6}$

$C_{\text{ЭАВ}}$ – концентрация ЭАВ в нитробензоле, моль/л;

S – крутизна электродной функции, мВ/рС;

$E = f(pC)$ – интервал линейности электродной функции, ед. рС;

$C_{\text{пр}}$ – предел обнаружения, моль/л

Разработанные электроды пригодны для определения содержания оксигенированных неионных и катионных ПАВ как ионометрически, так и потенциометрическим титрованием водными растворами ТФБНа. Определение анионных ПАВ с их помощью невозможно.

Время установления равновесного потенциала в растворах ТФБНа составляет около 3-х минут, в растворах НПАВ (в присутствии $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) – около 2-х минут. Дрейф потенциала разработанных ЖИСЭ не превышает 5 – 10 мВ за 1 сутки. Срок эксплуатации ЖИСЭ составляет 2 – 3 месяца. Хранить ИСЭ с жидкостными мембранами рекомендуется в нитробензольном растворе электродно-активного вещества.

Изучено влияние ряда солей (KI , KBr , KCl , KNO_3 , NaCl , NaBr , NaNO_3) на вид электродных функций НПАВ-селективных электродов (рис. 1, 2).

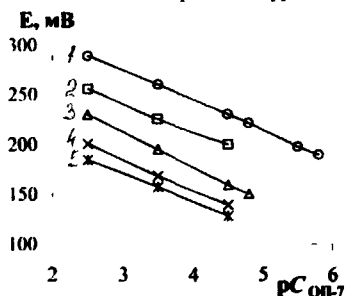


Рис. 1. Электродные функции ИСЭ (ЭАВ-[ОП-7- Ba^{2+} (ТФБ) $_2$]) в присутствии неорганических солей ($C=0,01$ моль/л): 1- без посторонних веществ; 2- KI ($K_{ij}=0,25$); 3- KNO_3 ($K_{ij}=0,21$); 4- KBr ($K_{ij}=0,18$); 5- KCl ($K_{ij}=0,15$). (K_{ij} – коэффициент селективности)

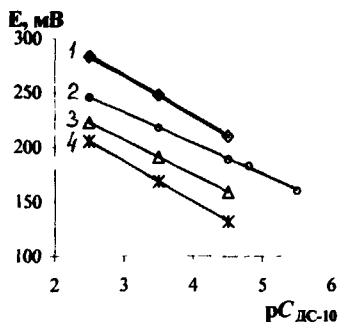


Рис. 2 Влияние анионов Br^- , Cl^- , NO_3^- ($C=0,01 \text{ M}$) на вид электродной функции ЖИСЭ (ЭАВ – $[\text{ДС-10-Ba}^{2+}(\text{ТФБ})_2]$):
 1- NaBr ($K_{ij}=0,024$);
 2- без посторонних веществ;
 3- NaCl ($K_{ij}=0,014$); 4- NaNO_3 ($K_{ij}=0,016$).

Наибольшее влияние на вид электродных функций оказывают соли калия (особенно KI), в присутствии которых несколько снижается их диапазон линейности, крутизна и возрастает предел обнаружения. Это можно объяснить проникновением ионов K^+ через границу “раствор – мембрана” и образованием в приграничном слое мембраны труднорастворимого соединения ТФБК ($\text{ПР}_{\text{ТФБК}} = 3 \cdot 10^{-8}$), что приводит к её отравлению. Остальные рассмотренные соли не оказывают значительного влияния на вид электродных функций жидкостных НПАВ-селективных электродов при концентрации в растворе ниже $0,01 - 0,001$ моль/л.

Изменение кислотности среды в интервале рН от 4 до 10 также не оказывает значительного влияния ни на прямое определение НПАВ, ни на результаты титрования.

Катионы бария, необходимые для связывания неионных ПАВ в комплекс, образуют со многими анионами (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и т.д.) труднорастворимые соли. Установлено, что присутствие этих анионов в анализируемой пробе вызывает систематическое занижение результатов определения оксиэтилированных соединений (таблица 2).

Таблица 2.
Влияние ряда неорганических солей на потенциометрическое определение полиоксиэтилированного эфира третбутилфенола (смачивателя ДБ)

вещество	мешающее влияние
Na_2SO_4	Занижает результаты определения при соотношении концентраций Na_2SO_4 : ДБ > 1:100
Na_2CO_3	Незначительно занижает результаты определения при соотношении концентраций Na_2CO_3 : ДБ > 1:1
Na_3PO_4	Незначительно занижает результаты определения при соотношении концентраций Na_3PO_4 : ДБ > 4:1
Na_2HPO_4	Незначительно занижает результаты определения при соотношении концентраций Na_2HPO_4 : ДБ > 2:1
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Не влияет на результаты определения до 40-кратного избытка соли в пробе НПАВ.

Для устранения мешающего влияния анионов, образующих с ионами бария труднорастворимые соли, целесообразно использовать значительный избыток комплексообразователя неионных ПАВ, например, добавлять в анализируемую пробу $0,1 \text{ M}$ раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Для улучшения условий титрования – увеличения скачка потенциала (ΔE), сокращения времени одного определения, снижения величины минимально определяемой концентрации – использован метод потенциометрического титрования в экстракционной системе (экстрагенты – нитробензол, хлороформ, и их смеси). Введение в систему нитробензола и хлороформа приводит к возрастанию скачка потенциала соответственно на 160 – 170 и 40 – 50 мВ (при концентрации ПАВ в растворе 0,001 моль/л) по сравнению с водным титрованием, и увеличению наклона (крутизны) кривой. Время одного титрования сокращается в среднем на 2 – 4 минуты вследствие ускорения наступления равновесия после подачи в систему очередной порции титранта. Такого же эффекта можно достичь при использовании в качестве органической фазы смесей нитробензол-хлороформ (от 1:4 до 4:1) и нитробензол-толуол (4:1 - 2:3). Кроме того, введение нитробензола в систему позволяет определять содержание НПВ на уровне 10^{-6} моль/л, то есть снижает нижнюю границу определяемых концентраций примерно на порядок. Общее изменение потенциала при титровании в этом случае составляет 40 – 50 мВ. Рекомендуемое соотношение объемов органической и водной фаз – (1:5 - 1:4).

Сочетание титрования в экстракционной системе с обработкой полученных кривых о методом Грана позволяет еще более повысить точность потенциометрического метода определения неионных ПАВ.

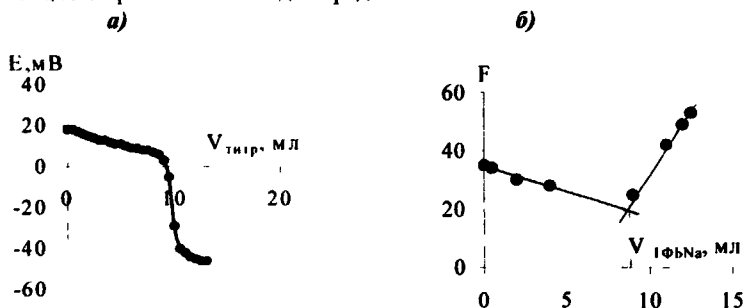


Рис. 3. Кривая титрования синтанола ДС-10 раствором ТФБNa в обычных координатах (а) и обработанная по методу Грана (б).
($C_{ДС-10} = C_{ТФБNa} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Для получения каждой точки на графике Грана требуется довольно много расчетов, однако можно обойтись лишь 2 – 3 точками на каждой прямолинейной ветви кривой. Это позволяет проводить титрование, фиксируя значение потенциала лишь в 5 – 6 точках, что наряду с присутствием экстрагента, еще более уменьшает время одного определения. Точка эквивалентности соответствует точке пересечения экстраполированных участков двух отрезков и поэтому достаточно легко и однозначно определяется (рис. 3).

III. 2. Жидкостные электроды с мембраной на основе ионного ассоциата ЛС⁻·ЦП⁺. Определение анионных и неионных поверхностно-активных веществ при совместном присутствии.

На основании полученных экспериментальных результатов были созданы жидкостные ИСЭ, позволившие проводить одновременное определение содержания анионных и неионных ПАВ. Хорошие эксплуатационные и аналитические характеристики предлагаемых электродов (стабильность потенциала в пределах концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л анализируемых веществ – ± 5 мВ за одни сутки; время отклика в растворах АПАВ – 1 минута, в растворах НПАВ – (2 – 3) минуты; время жизни – не менее 2-х месяцев), и высокая селективность к АПАВ и НПАВ в присутствии некоторых неорганических катионов и анионов позволила разработать методику определения анионных и неионных ПАВ в растворах СМС при совместном их присутствии. Время одного определения, включающего две процедуры титрования, составляет 10 – 15 минут. Результаты определений приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты определения содержания АПАВ и НПАВ при совместном присутствии в объектах (Р=0,95; n=3).

название	содержание АПАВ ω,масс %	S _r	содержание НПAB ω,масс %	S _r
стиральные порошки				
“Дося автомат”	12,11±0,54	0,02	1,26±0,30	0,05
“Дося”	11,26±1,12	0,04	2,18±0,22	0,06
“Ariel”	8,34±0,62	0,03	1,89±0,36	0,12
“Ariel-Gel”	5,00±1,14	0,13	1,71±0,24	0,09
“Tide”	8,04±0,54	0,03	1,65±0,16	0,06
“Tide color”	4,61±0,68	0,06	3,36±0,20	0,04
“Henko”	6,11±0,30	0,03	2,87±0,16	0,04
“Биолан”	4,14±0,29	0,04	1,89±0,26	0,08
“Миф”	5,10±0,32	0,04	3,18±0,22	0,05
“Аист”	5,54±0,44	0,07	1,16±0,28	0,15
шампуни				
Русское поле”	5,75±0,45	0,05	НЕ ОБНАРУЖЕНЫ	
“Кладовые природы”	6,46±0,52	0,05		
“Sun silk”	8,65±0,65	0,05		
“Schauma”	7,84±0,48	0,04		
средства для мытья посуды и т.п.				
“Капля Sorty”	6,43±0,22	0,02	---	--
“Fairy”	18,46±0,42	0,01	---	--
“Comet Gel”	2,93±0,38	0,08	2,85±0,22	0,05

Исследовано изменение содержания анионных и неионных ПАВ в водах после стирки и последующих полосканий при использовании автоматических стиральных машин, а также в моделированном процессе мытья и ополаскивания посуды с применением СМС "Fairy", "Капля Sorty" и др.

Полученные данные свидетельствуют о том, что анионные поверхностно-активные вещества вымываются лучше, чем неионные. Это обусловлено, вероятно, большей химической активностью анионных ПАВ по сравнению с неионными. Следует отметить, что даже после 4-кратного ополаскивания посуды остаточная концентрация и анионных, и неионных поверхностно-активных веществ в образцах сливных вод несколько превышает ПДК ($\text{ПДК}_{\text{ЛС-На}} = \text{ПДК}_{\text{ЛС-10}} = 20 \text{ мг/л}$). В данном случае использовалась ПДК станций биологической очистки вод. Так, при использовании СМС "Fairy" и "Капля Sorty" остаточные концентрации АПАВ составили (30 – 40) мг/л; "Ariel-Gel" – (20– 30) мг/л. Концентрации НПАВ в этих же условиях составляет для СМС "Ariel-Gel" 30 – 40 мг/л.

ГЛАВА IV. ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АНИОННЫХ И НЕИОННЫХ ПАВ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНОЙ ФАЗАМИ

Константы распределения поверхностно-активных веществ между органическим растворителем и водой в общем случае зависят от наличия в их молекулах гидрофобных и гидрофильных фрагментов и от способности последних к сольватации. Установлено, что оксигетилированные неионные ПАВ разного строения примерно одинаково ведут себя в экстракционных системах, что объясняется близостью их строения и свойств. Экстрагирующая способность использованных растворителей по отношению к неионным ПАВ убывает в ряду хлороформ > нитробензол > толуол > CCl_4 ≥ бензол, т.е. с уменьшением полярности растворителя (таблица 4). Стоит отметить, что величины коэффициентов распределения не зависят от абсолютных концентраций НПАВ в растворе, что подтверждает возможность использования предлагаемого метода их определения. Наибольшие коэффициенты распределения (в большинстве случаев составившие величину 0,9 – 1,6) получены при экстракции оксигетилированных соединений из водной фазы хлороформом. Предполагается, что причиной этого является взаимодействие между неподеленными электронными парами атомов кислорода оксигетильных групп молекул НПАВ и активными атомами водорода в молекулах хлороформа по донорно-акцепторному механизму с образованием слабых межмолекулярных связей (т.е. сольватация молекул НПАВ хлороформом). За счет этого значительная часть молекул НПАВ переходит в хлороформ.

Таблица 4.

Коэффициенты распределения неионных ПАВ между органической и водной фазами. ($P=0.95$; $n = 5$)

ПАВ	экстрагент	коэффициент распределения, $D = C_o/C_w$				
		pH = 2	pH = 4	pH = 6	pH = 8	pH = 10
ОП-7	бензол	0,14	0,16	0,10	0,07	0,02
	толуол	0,13	0,23	0,10	0,09	0,04
	хлороформ	1,56	1,05	1,20	0,75	0,08
	нитробензол	0,59	0,43	0,38	0,32	0,03
	CCl_4	0,15	0,22	0,22	0,12	0,01
синтанол ДС-10	бензол	0,05	0,09	0,11	0,06	0
	толуол	0,15	0,29	0,20	0,13	0,06
	хлороформ	1,24	1,13	0,91	0,68	0,08
	нитробензол	0,15	0,41	0,33	0,20	0,02
	CCl_4	0,08	0,22	0,08	0,08	0,03
ОП-10	бензол	0,10	0,25	0,19	0,11	0
	толуол	0,12	0,45	0,22	0,15	0,07
	хлороформ	0,48	1,50	0,90	0,41	0,09
	нитробензол	0,20	0,58	0,28	0,17	0,04
	CCl_4	0,15	0,27	0,14	0,07	0,02
смачиватель ДБ	бензол	0,17	0,09	0,10	0,08	0,01
	толуол	0,15	0,02	0,08	0,06	0,02
	хлороформ	0,70	1,02	1,41	0,70	0,08
	нитробензол	0,31	0,45	0,45	0,28	0,03
	CCl_4	0,05	0,33	0,27	0,09	0,01

Зависимость коэффициентов распределения НПАВ (на примере синтанола ДС-10) от pH среды представлена на рис. 4.

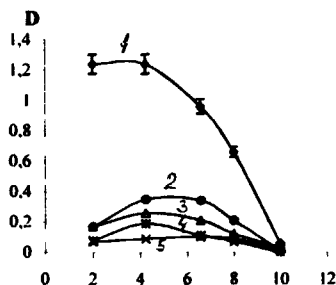


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения синтанола ДС-10 от pH. Экстрагент:

1- хлороформ; 2- нитробензол;
3- толуол; 4- бензол; 5- CCl_4

Для остальных исследованных НПАВ получены аналогичные зависимости. Как показали экспериментальные данные, коэффициенты распределения максимальны в кислых и слабокислых средах для всех исследованных экстрагентов. При использовании неполярных растворителей этот максимум гораздо менее выражен (кривые 3 – 5). Это связано, по всей видимости, с их низкой

экстрагирующей способностью по отношению к НПАВ. Поэтому варьирование pH раствора не может изменить общей картины экстракции.

На основании исследования распределения НПАВ между органической и водной фазами и рассчитанных коэффициентов распределения можно сделать вывод, что абсолютное концентрирование неионных ПАВ возможно лишь в случае проведения нескольких последовательных экстракций в хлороформ при $\text{pH}=4-5$ с последующим выпариванием растворителя.

Для сравнения исследована экстракция анионных ПАВ на примере лаурилсульфата натрия. Лаурилсульфат натрия не переходит ни в полярные (хлороформ, нитробензол), ни в неполярные (бензол, толуол, CCl_4) растворители при исследованных нами условиях. Даже при экстракции хлороформом, который способен сольватировать экстрагируемые гидрофильные ПАВ, коэффициенты распределения составляют всего 0,02 – 0,05. В щелочных средах, где степень диссоциации додецилсульфата натрия увеличивается, величины коэффициентов распределения уменьшаются. Однако, и в сильноокислых средах ($\text{pH} = 2$) их величина не превышает 0,02 при экстракции нитробензолом и 0,05 при экстракции хлороформом.

ГЛАВА V. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ И УСЛОВИЯ РАБОТЫ ЖИДКОСТНЫХ ИОНСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Несмотря на широкое использование метода потенциометрического титрования (в том числе, и для определения ПАВ) и хорошую его теоретическую проработку, до сих пор не предложены критерии, позволяющие без проведения эксперимента установить возможность или невозможность потенциометрического титрования индивидуальных ПАВ и их смесей.

В качестве критерия прогнозирования нами использовано произведение растворимости (ПР) соединений, образующихся в ходе титрования, а также степени протекания реакций в точке эквивалентности.

Рассчитанные величины ПР тетрафенилборатных комплексов неионных ПАВ оказались довольно близки друг другу ($10^{-14} - 10^{-16}$). Этим объясняется невозможность раздельного потенциометрического определения компонентов смеси нескольких неионных ПАВ. В то же время раздельное определение компонентов смеси неионного и катионного ПАВ (например, ЦПСИ) возможно, т.к. их произведения растворимости различаются более, чем на три порядка ($\text{ПР}_{\text{ЦПСИ}} = 6 \cdot 10^{-18}$).

Установлено, что существует взаимосвязь между растворимостью исследуемых соединений (которые являются ЭАВ), нижней границей диапазона линейности электродной функции соответствующего ЖИСЭ, а следовательно, и пределом обнаружения (таблица 5).

Таблица 5.

Связь растворимости в воде соединений состава НПАВ-Ва²⁺-(ТФБ)₂ и тетрафенилборатов катионов четвертичных аммониевых оснований с некоторыми характеристиками ЖИСЭ (P=0,95; n=5)

соединение	растворимость (эксперимент)		E = f(C)*	ΔE**, мВ
	моль/л	мг/100 г Н ₂ O		
ДС-10-Ва-(ТФБ) ₂	$(1,21 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$1,29 \pm 0,02$	$10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	240 ± 10
ОП-7-Ва-(ТФБ) ₂	$(2,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$2,09 \pm 0,03$	$10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	220 ± 10
ОП-10-Ва-(ТФБ) ₂	$(1,48 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$1,72 \pm 0,02$	$10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$	230 ± 10
ДБ-Ва-(ТФБ) ₂	$(7,87 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$	$0,70 \pm 0,01$	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-6}$	270 ± 10
синтаид-5-Ва-(ТФБ) ₂	$(6,17 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	$6,20 \pm 0,05$	—	170 ± 10
ЦП ⁺ -ТФБ ⁻	$(3,1 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$10^{-2} - 3 \cdot 10^{-6}$	420 ± 30

Примечания:

E = f(C)* - диапазон линейности электродной функции, моль/л

ΔE=E_{1,5}-E_{0,5}** - величина скачка потенциала вблизи точки эквивалентности при титровании соответствующего вещества (C=0,001 моль/л) водными растворами ТФБNa (C = 0,005 моль/л).

Установлено существование корреляции между растворимостью образующихся при титровании соединений и логарифмом коэффициентов селективности жидкостных электродов, созданных на основе соединений состава НПАВ-Ва²⁺-(ТФБ)₂ (рис 5).

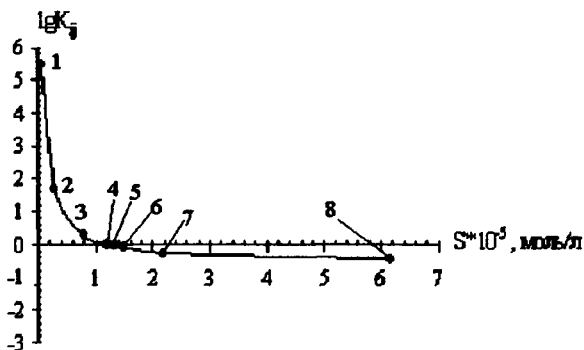


Рис.5 Корреляционная зависимость между величинами растворимости (S) образующихся в ходе титрования соединений и коэффициентами селективности (K_{ij}) ЖИСЭ к соответствующему веществу.

1-ТБАВr; 2- ТЭАВr; 3- ТМАВr; 4- ДБ; 5- ДС-10; 6- ОП-10;
7-ОП-10; 8- синтаид-5.

Полученная зависимость имеет гиперболический характер: при уменьшении растворимости до уровня 10^{-5} моль/л и ниже величины

коэффициентов селективности к соответствующим веществам резко увеличиваются, т.е. значительно возрастает чувствительность электродов.

Таким образом, по величине произведения растворимости образующихся в ходе титрования возможно вполне удовлетворительно оценить величину скачка потенциала на кривых потенциометрического титрования поверхностно-активных веществ, а, следовательно, и точность определения. Кроме того, зная, что при разбавлении на порядок значение скачка титрования уменьшается в среднем на 100 – 120 мВ, можно предсказать, при какой концентрации вещества в растворе исчезнет скачок потенциала вблизи точки эквивалентности. Таким образом, можно, не проводя титрования, установить нижнюю границу определяемых содержаний, то есть оценить возможности потенциометрического титрования.

Степень протекания реакции в момент равновесия показывает, какая часть вещества в процентах вступает в реакцию с титрантом в точке эквивалентности и позволяет оценить возможность титрования любого оксиптированного неионного поверхностно-активного вещества (а также других веществ) тетрафенилборатом натрия. Титрование возможно, если степень протекания реакции достаточно велика, близка к 100%.

На основании данных о растворимости комплексов HПАВ-Ba^{2+} -(ТФБ)₂, ГБА'-ТФБ', ГЭА'-ТФБ', ТМА'-ТФБ' и ЦП'-ТФБ' нами были рассчитаны величины степени протекания реакций, происходящих при титровании растворов соответствующих ПАВ водными растворами тетрафенилбората натрия (таблица 6).

Таблица 6.

Произведения растворимости тетрафенилборатов поверхностно-активных веществ (ПР) и степени протекания реакции в точке эквивалентности (τ).

соединение	ПР (эксперимент)	τ, %	
		10 ⁻² моль/л*	10 ⁻¹ моль/л*
ДС-10-Ba ²⁺ -(ТФБ) ₂	2,0·10 ⁻¹⁵	99,85	98,54
ОП-7-Ba ²⁺ -(ТФБ) ₂	1,0·10 ⁻¹⁴	99,74	97,40
ОП-10-Ba ²⁺ -(ТФБ) ₂	2,5·10 ⁻¹⁵	99,82	98,22
ДБ-Ba ²⁺ -(ТФБ) ₂	3,2·10 ⁻¹⁶	99,91	99,06
ГБА'-ТФБ'	4,0·10 ⁻¹³	99,99	99,92
ГЭА'-ТФБ'	7,9·10 ⁻¹²	99,97	99,67
ТМА'-ТФБ'	1,6·10 ⁻¹⁰	99,85	98,55
ЦП'-ТФБ'	2,8·10 ⁻¹⁷	100	100

Примечание: * - указаны концентрации определяемого вещества

Полученные значения оказались довольно высокими, что позволяет проводить количественное определение с достаточной степенью точности. При уменьшении концентрации титруемого вещества степень протекания реакции несколько снижается (рис. 6), что ведет к уменьшению величины

скачка потенциала на кривых титрования (ΔE), а также к систематическому занижению результатов определения.

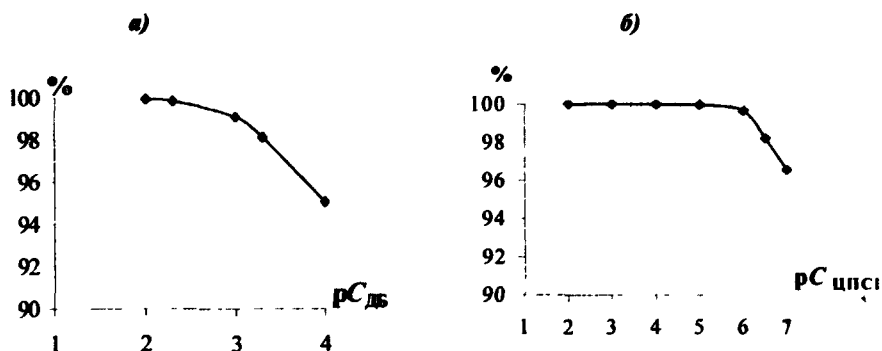


Рис. 6. Зависимость степени протекания реакций образования комплексов ДБ- Ba^{2+} -(ТФБ)₂ (а) и ЦП⁺-ТФБ⁻ (б) от мольной концентрации раствора соответствующего ПАВ.

В результате исследований установлено, что обе рассмотренные величины (произведение растворимости и степень протекания реакции в точке эквивалентности) могут быть использованы в качестве критерия прогнозирования при разработке методик осадительного потенциометрического титрования.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны жидкостные ИСЭ на основе комплексов НПАВ- Ba^{2+} -(ТФБ)₂), обладающие широким концентрационным диапазоном функционирования, высокой стабильностью потенциала и длительным временем эксплуатации, пригодные для определения оксизтилированных неионных ПАВ в режиме как прямой потенциометрии, так и потенциометрического титрования. Установлен оптимальный состав мембран и внутреннего водного раствора сравнения, определены основные характеристики, условия работы и хранения указанных электродов.
2. Предложен состав мембран жидкостных электродов, обладающих чувствительностью к анионным и неионным ПАВ.
3. Исследовано влияние ряда неорганических солей на результаты определения неионных ПАВ в режиме прямой потенциометрии (KI, KBr, KCl, KNO₃, NaBr, NaCl, NaNO₃) и потенциометрического титрования (Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, K₂Cr₂O₇). Показано, что на результаты определения оказывают влияние вещества, образующие труднорастворимые соединения с катионами бария (сульфаты, карбонаты и т.д.) или тетрафенилборат-анионами (ионы калия).

4. Показана возможность существенного увеличения чувствительности и точности определения НПАВ с использованием экстракционного титрования (экстрагенты – нитробензол, хлороформ и смеси нитробензол-хлороформ и нитробензол-толуол) в сочетании с обработкой результатов по методу Грана.
5. Предложен способ определения коэффициентов распределения неионных ПАВ между водной и органической фазами, основанный на обработке кривых титрования до и после экстракции. Рассчитаны коэффициенты распределения некоторых оксипропилированных неионных ПАВ, а также анионного ПАВ лаурилсульфата натрия.
6. Установлена взаимосвязь между параметрами функционирования жидкостных электродов, селективных к неионным ПАВ (селективность, нижний предел чувствительности) и растворимостью ЭАВ в воде. Рассчитаны степени протекания реакций образования тетрафенилборатов некоторых ПАВ в точке эквивалентности. Показано, что произведение растворимости и степень протекания реакции в точке эквивалентности могут служить критериями прогнозирования возможности использования данной реакции для разработки методик потенциометрического титрования и выявления возможных систематических погрешностей.
7. Разработанные методики применены для определения концентраций АПАВ и НПАВ в растворах синтетических моющих средств в варианте осадительного потенциометрического титрования.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лизунова Г.М., Орлова А.О., Зорин А.Д. Жидкостные ионселективные электроды для определения неионных поверхностно-активных веществ.// Журн. аналит. химии. - 2004. - Т.59, №8. - С. 866 – 871.
2. Орлова А.О., Лизунова Г.М., Зорин А.Д. Определение анионных и неионных поверхностно-активных веществ в синтетических моющих средствах при совместном присутствии.// Аналитика и контроль. - 2004. - Т. 8, № 2. - С. 150 – 156.
3. Зорин А.Д., Лизунова Г.М., Орлова А.О., Орешкин Д.В., Богданова Н.А. Химические сенсоры на основе жидких мембран для определения НПАВ.// Тезисы докладов четвертой конференции молодых ученых химиков.-Нижний Новгород: ННГУ, 2001.- С. 36.
4. Зорин А.Д., Лизунова Г.М., Орлова А.О. Жидкостные ионселективные электроды для определения неионных поверхностно-активных веществ.// Тезисы докладов седьмой Нижегородской сессии молодых ученых. (Естественно-научные дисциплины)-Нижний Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2002.- С. 184.
5. Орлова А.О., Зорин А.Д., Лизунова Г.М. Исследование условий работы жидкостных НПАВ-селективных электродов.// Тезисы докладов VIII Нижегородской сессии молодых ученых. (Естественно-научные дисциплины)-Нижний Новгород: Изд. Гладкова О.В., 2003.- С.163.

6. Балюк И.Ю., Орлова А.О. Потенциометрический метод в определении содержания анионных и неионных поверхностно-активных веществ при совместном присутствии.// Тезисы докладов шестой конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода.-Нижний Новгород. ННГУ.2003.- С.8.
7. Власова Е.С., Орлова А.О. Исследование стабильности растворов тетрафенилбората натрия и лаурилсульфата натрия при разных условиях хранения.// Тезисы докладов шестой конференции молодых ученых-химиков г. Нижнего Новгорода.-Нижний Новгород. ННГУ.2003.- С.13.
8. Орлова А.О., Лизунова Г.М., Зорин А.Д. Оценка величины ПР тройных комплексов НПАВ- Ba^{2+} -(ТФБ) $_2$ потенциометрическим методом.//Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии».- Саратов: СГУ, 2003.- С.183.
9. Орлова А.О., Лизунова Г.М., Зорин А.Д. Жидкостные электроды, селективные к неионным и анионным поверхностно-активным веществам.//Тезисы докладов Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России 2004». Москва.27 сентября – 1 октября 2004 г. - С. 250

Подписано в печать 18.11.2004. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1. Зак. 1477. Тир. 100 экз.

Типография Нижегородского госуниверситета.
Лиц. ПД № 18-0099 от 04.05.2001.
603000, Н. Новгород, ул. Б. Покровская, 37.

Р2 6 7 1 9

РНБ Русский фонд

2006-4

481