

УДК 543.554.6 + 544.77.051.62

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСПОЗНАВАНИЯ МИЦЕЛЛЯРНЫХ И ДОМИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ

© 2002 Л.П.Логинова, Е.А.Решетняк, О.Г.Маслий

Для распознавания мицеллярных и домицеллярных растворов анионных ПАВ предложено использовать различие солевых эффектов, вызываемых неорганическими солями при потенциометрических измерениях с электродами, обладающими откликом на мономерные ионы ПАВ. Методика опробована на модельных растворах додецил- и децилсульфатов натрия; приведены численные значения изменений э.д.с. после введения хлорида натрия в исследуемый раствор.

В аналитической химии поверхностно-активных веществ (ПАВ) важное место занимают методы потенциометрического контроля. Для определения ПАВ используются ионоселективные электроды (ИСЭ) промышленного выпуска, а также жидкостные и твердоконтактные ИСЭ лабораторного изготовления, либо серийные ИСЭ, предназначенные для определения неорганических ионов и модифицированные путем экстракции ионов ПАВ в фазу мембраны [1-9].

Вместе с тем, использовать такие электроды чаще всего рекомендуют для потенциометрического титрования [1-7] и даже "исключительно для титрования" [9] – такова рекомендация одной из фирм-изготовителей ИСЭ. Значительно реже соответствующие ИСЭ применяют для прямой потенциометрии [2]. Некоторые из причин такого положения перечислены в монографии [5]: "Эти электроды неудобны для прямых потенциометрических измерений, поскольку после достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) на градуировочных кривых появляются резкие изломы, абсолютное значение потенциала плохо воспроизводится вследствие комплексообразования ПАВ с компонентами сложной матрицы, адсорбции ПАВ на мембране, а также высокого и нестабильного значения жидкостного соединения".

Проблема с потенциалом жидкостного соединения является известным осложнением потенциометрических измерений в гетерогенных или микрогетерогенных средах (т.н. "суспензионный эффект"). Однако при использовании определенных методических приемов измерения в этих средах дают надежные результаты и даже рекомендованы как стандартные методы, например, потенциометрическое определение концентрации компонентов крови [10]. К тому же было показано [11], что потенциал жидкостного соединения в мицеллярных системах стабилен и имеет абсолютное значение не более 3.5 мВ.

Другая, более принципиальная особенность растворов ПАВ – возможность образования мицелл. Они образуются, как только концентрация ПАВ становится выше ККМ. Появление изломов на градуировочных графиках обусловлено изменением химической формы потенциалопределяющих ионов, которыми являются мономерные ионы ПАВ. В мицеллярном растворе концентрация несвязанных ионов ПАВ перестает соответствовать общей концентрации. Следовательно, прямые определения общей концентрации ПАВ становятся невозможными.

В то же время, наличие отклика ИСЭ на мономерные ионы ПАВ позволяет исследовать процессы мицеллообразования и предмицеллярной ассоциации, изменения активностей ионов ПАВ и противоионов, основные характеристики мицелл, такие как ККМ, степень связывания противоионов и др. [1-3].

Необходимо отметить, что потенциометрическое титрование как домицеллярных, так и мицеллярных растворов позволяет определять общую концентрацию ПАВ. Выбирая метод потенциометрического определения ПАВ – потенциометрическое титрование или прямое определение, – необходимо знать, является анализируемый раствор истинным или мицеллярным.

Измеренные в домицеллярных и мицеллярных растворах значения э.д.с. могут оказаться одинаковыми, хотя будут соответствовать различным значениям общей концентрации ПАВ. Эту неопределенность нельзя устранить градуировкой потенциометрической ячейки. Для ее устранения нами предложен потенциометрический метод распознавания домицеллярных и мицеллярных растворов ПАВ, который основан на различии в этих средах солевых эффектов, вызываемых неорганическими солями, содержащими противоионы.

Рассмотрим принцип метода на примере растворов додецилсульфата натрия (NaDS) и ИСЭ с откликом на DS^- – ионы.

В истинных растворах NaDS при отсутствии мешающих влияний, связанных с селективностью ИСЭ, электродная функция соответствует уравнению:

$$E = E^\ominus - k \lg a(\text{DS}^-) = E^\ominus - k \lg c - k \lg \gamma, \quad (1)$$

где E^\ominus – постоянная составляющая э.д.с. ячейки; k — угловой коэффициент электродной функции; $a(\text{DS}^-)$, c , γ – активность, общая концентрация и коэффициент активности додецилсульфата, соответственно.

Зависимость коэффициентов активности потенциалопределяющего иона от ионной силы раствора (I) описывается уравнением следующего вида [12]:

$$\lg \gamma = b_1 I^{1/3} + b_2 I. \quad (2)$$

Если ионная сила истинного раствора ПАВ поддерживается добавками неорганической соли, например, NaCl , то

$$I = c(\text{NaCl}) = c_{\text{salt}}. \quad (3)$$

После подстановки равенств (2) и (3) в уравнение (1) получаем уравнение, описывающее солевой эффект в домицеллярных растворах NaDS :

$$E = E^\ominus - k \lg c - k (b_1 c_{\text{salt}}^{1/3} + b_2 c_{\text{salt}}). \quad (4)$$

В мицеллярном растворе концентрация ионов-мономеров ПАВ равна ККМ и связана с концентрацией противоионов соотношением [8,14]:

$$\lg [\text{DS}^-] = \text{const} - \beta \lg [\text{Na}^+], \quad (5)$$

где β – степень связывания противоионов.

При высоких концентрациях ПАВ или в присутствии натриевых солей градуировочная характеристика начинает соответствовать отклику на противоионы:

$$E = E^{\ominus'} + \beta k \lg [\text{Na}^+], \quad (6)$$

где $E^{\ominus'}$ – постоянная составляющая э.д.с. при фиксированной ионной силе;

$$[\text{Na}^+] = c_{\text{mc}} + (1-\beta)(c - c_{\text{mc}}) + c_{\text{salt}}; \quad (7)$$

c_{mc} – критическая концентрация мицеллообразования.

Если концентрация неорганической соли превышает концентрацию ПАВ и

$$c_{\text{salt}} \gg c_{\text{mc}} + (1-\beta)(c - c_{\text{mc}}), \quad (8)$$

то из уравнения (6) получается уравнение (9), описывающее солевые эффекты в мицеллярной среде:

$$E = E^{\ominus'} + \beta k \lg c_{\text{salt}}. \quad (9)$$

Экспериментальная часть

Электроды с откликом на децилсульфат- и додецилсульфат-ионы были получены модификацией мембранного электрода ЭМ- $\text{NO}_3\text{-01}$ согласно [8, 12]. Использовали алкилсульфаты натрия (C_{10} , C_{12}) производства “Sigma” с массовой долей основного вещества не менее 98% и остальные реактивы квалификации «х.ч.». Измерения э.д.с. проводили по компенсационной схеме с погрешностью ± 0.3 мВ, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ- 1МЗ.

Результаты и обсуждение

Для всех электродов, селективных к анионам ПАВ, сохранялся линейный отклик с наклоном, близким к нернстовскому значению, в диапазоне концентраций ПАВ от $(1-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л до значений ККМ (табл.1).

Количество фонового электролита для стабилизации ионной силы (см. уравнения (3) и (8)) выбирали таким образом, чтобы мешающее влияние Cl^- -ионов на электродную функцию ИСЭ не превышало инструментальную погрешность измерения э.д.с. [13].

**Потенциометрический метод распознавания мицеллярных и домицеллярных растворов
алкилсульфатов натрия**

Значения параметров b_1 и b_2 уравнения (2), полученные по методике [12], приведены в табл. 2.

Таблица 1. Значения углового коэффициента электродной функции ИСЭ
($I = 1.0$ моль/ л; NaCl)

| Ион | Диапазон линейности $c(\text{ПАВ})$, моль/ л | k , В |
|--|---|-------------------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ | $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ | 0.058 ± 0.002 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3^-$ | $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ | 0.059 ± 0.001 |

Таблица 2. Параметры уравнения (2) для расчета коэффициентов активности анионов ПАВ

| Ион | $c(\text{ПАВ})$, моль/ л | Диапазон значений I , моль/ л | b_1 | s_{b1} | b_2 | s_{b2} |
|---|---------------------------|---------------------------------|-------|----------|-------|----------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$ [12] | $1 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3} - 1.0$ | -0.26 | 0.03 | 0.38 | 0.05 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3^-$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3} - 1.0$ | -0.25 | 0.06 | 0.35 | 0.06 |

В домицеллярные и мицеллярные растворы ПАВ вводили добавки NaCl, равные 0.1 и 1.0 моль/ л. Согласно уравнению (4), изменение э.д.с. в домицеллярных растворах должно составить:

$E = k [b_1 (c_{\text{salt},1}^{1/3} - c_{\text{salt},2}^{1/3}) + b_2 (c_{\text{salt},1} - c_{\text{salt},2})] = k (0.536 b_1 + 0.9 b_2)$, (10)
и э.д.с. должна уменьшиться в растворах NaDS на 12 мВ, а в растворах децилсульфата натрия – на 11 мВ. В мицеллярных растворах, согласно уравнению (9), э.д.с. должна увеличиться на величину

$$\Delta E = \beta k (\lg c_{\text{salt},2} - \lg c_{\text{salt},1}) = \beta k \lg 10 = \beta k, \quad (11)$$

составляющую около 50 мВ (при $\beta = 0.74$ для NaDS [8]).

Методика распознавания мицеллярных и домицеллярных растворов. В две мерные колбы вместимостью 50 мл внести по 25 мл анализируемого раствора ПАВ. В одну колбу внести 1 мл, во вторую – 10 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 5 моль/ л, довести до метки дистиллированной водой. Измерить значение э.д.с. ячейки в первом растворе (E_1), затем во втором (E_2). Если при переходе от первого раствора ко второму э.д.с. уменьшится на 10–12 мВ, то анализируемый раствор является домицеллярным. Если э.д.с. увеличится на 40–50 мВ – раствор мицеллярный.

Если анализируемый раствор оказался мицеллярным, то для определения общей концентрации ПАВ методом прямой потенциометрии этот раствор необходимо разбавлять до уровня, при котором контроль по предложенному методу не подтвердит отсутствие мицелл.

Результаты испытаний модельных растворов додецилсульфата натрия приведены в табл. 3. Значения ΔE хорошо согласуются с рассчитанными по уравнениям (10) и (11).

Таблица 3. Результаты испытаний модельных растворов NaDS

| Раствор $c(\text{NaDS})$, моль/ л | $\Delta E_{\text{расч.}}$, мВ | $\Delta E_{\text{эксп.}}$, мВ | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----|-------------|-----|----|-------------|----|
| | | электрод №1 | | электрод №2 | | | электрод №3 | |
| $1 \cdot 10^{-4}$ (домицеллярный) | -12 | -11 | -9 | -3 | -11 | - | - | - |
| $1 \cdot 10^{-2}$ (мицеллярный) | 50 | 75 | 67 | 69 | 59 | 36 | 45 | 67 |

Литература

1. Байулеску Г., Кошофрец В. Применение ион-селективных мембранных электродов в органическом анализе: Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 232 с.

2. Барт Т.Я., Юринская В.Е. Ионселективные электроды с функцией поверхностно-активных веществ. Ионный обмен и ионометрия. 1988. №6. С.110-132.
3. Корыта И., Штулик К. Ионселективные электроды: Пер. с чешск. М.: Мир, 1989. 272 с.
4. Чернова Р.К., Кулапина А.И., Юрова Л.А. Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. №8. С.855-858.
5. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. Кальвода Р., Зыка Я., Штулик К. и др. Под ред. Неймана Е.Я. Пер. с англ. М.: Химия, 1960. 240 с.
6. Хмельницкая Е.Ю., Горбунова И.В. Журн. аналит. химии. 1995. Т.50. №7. С.1-10.
7. Логинова Л.П., Чернышева О.С., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В. Вестник ХГУ. Химия. 1997. №1. С.77-85.
8. Логинова Л.П., Маслий О.Г., Решетняк Е.А., Евсюкова Л.В., Коцюр И.Н., Дементьева Т.А., Шумахер А.С., Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник ХГУ. Химия. 1998. №2. С.223-229.
9. Grantham C. International Laboratory. 1999. V.29. 3A. P.6-7.
10. Maas A.H.J., Covington A.K., Kelly P.M. Proc. 5th Symp. "Ion-Select. Electrode.", Matrafured. Oxford, New York, Budapest. 1989. P.481-489.
11. Loginova L.P., Chernysheva O.S. J. Mol. Liquids. 2000. V.85. P. 351-359.
12. Логинова Л.П., Маслий О.Г. Вопросы химии и химической технологии. 1999. №1. С.216-218.
13. Логинова Л.П., Решетняк Е.А., Маслий О.Г., Чернышева О.С. Вестник ХГУ. Химия. 1999. №4. С.47-57.
14. Sasaki T., Hattori M., Sasaki J., Nukina K. Bull. Chem. Soc. Jap. 1975. V.48. No.5. P.1397-1403.

Поступила в редакцию 10 августа 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). L.P.Loginova, E.A.Reshetnyak, O.G.Masliy. Potentiometric method of recognition of micellar and pre-micellar solutions of sodium alkylsulphates.

The possibility is shown to distinguish between micellar and pre-micellar solutions of anionic surfactants using different salt effects caused by inorganic salts in potentiometric measurements using electrodes responsive to monomeric surfactant ions. The method is examined with model solutions of sodium dodecyl- and decylsulphate; changes in emf values after adding sodium chloride to examined solutions are given.