

NOVÝ PŘÍSPĚVEK K POTENCIOMERICKÝM TITRACÍM ANIONTOVÝCH TENZIDŮ

Tomáš Mikysek, Luboš Ďatko a Karel Vytrás

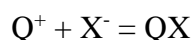
Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, e-mail: karel.vytras@upce.cz

Souhrn

V článku jsou popsány možnosti potenciometrické indikace titrace aniontových tenzidů pomocí uhlíkových pastových elektrod (CPEs) a elektrod typu coated-wire (CWEs), zejména pak je doloženo atraktivní využití chloridu didecyldimethylammonia (DDAC) coby nově testovaného titrantu. Ukázalo se, že tvar potenciometrických titračních křivek není ovlivněn volbou indikační elektrody, pokud se při jejich přípravě použije stejný mediátor (pastová kapalina u CPEs, resp. plastifikátor u CWEs). Výška potenciometrického titračního skoku je předurčena především volbou titračního činidla, jehož kation tvoří aniontem stanovovaného tenzidu dobře extrahovatelný iontový pár.

Úvod

Na posledních dvou seminářích (Jetřichovice 2014, Velké Bílovice 2015, viz^{1,2}) jsme se z popudu účastníků vrátili k odměrným stanovením iontových tenzidů. Ta jsou založena na tvorbě iontových párů, který se v průběhu titrace tvoří mezi stanovovanou sloučeninou obsahující buď lipofilní anion, nebo lipofilní kation, a titračním činidlem, které obsahuje opačně nabitý lipofilní ion. Vzniklé iontové asociáty jsou omezeně rozpustné ve vodě a jejich vznik lze popsat jednoduchou rovnicí¹



Naše elektroanalytická skupina se touto problematikou zabývala již na sklonku minulého století³⁻⁵, informace lze čerpat zejména z přehledových článků⁶⁻⁸. 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

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

kde $K_{\text{ex}}(\text{QX})$ je stechiometrická extrakční konstanta a $K_{\text{s}}(\text{QX})$ produkt rozpustnosti QX. Rovnovážná koncentrace $[\text{QX}]_{\text{org}}$ vyjadřuje počet iontově výměnných míst v membráně. Primární role extrakčních rovnováh na iontové výměně na mezifázi roztok/membrána byla mnohokrát experimentálně doložena (viz sdělení⁹ a v něm citované odkazy), studován byl také stérický efekt substituentů v molekulách stanovovaných látek¹⁰.

Nejjednodušší přípravou takového senzoru (elektrody) je nanesení polymerní membrány s plastifikátorem na povrch vhodného vodiče. Takovéto elektrody (CWEs) byly svého času vzhledem k jejich snadné přípravě velmi populární¹¹⁻¹³. Jedinou podmínkou je, že zvolený substrát nesmí reagovat se stanovovanou látkou nebo se složkami použitého roztoku¹⁴. Takovýmto substrátem může být například běžný hliníkový drát s PVC izolací^{3,15}. Jediným problémem těchto elektrod byl jejich vysoký ohmický odpor (řádově až v megaohmech), který znesnadňoval měření. Z tohoto důvodu se později pozornost obrátila k uhlíkovým pastovým elektrodám (CPEs s odporem do 10 ohmů), které se uplatňují spíše ve voltometrii a ampérometrii¹⁶⁻¹⁸, ale pro tyto účely jsou rovnocennou náhradou. Pastovou kapalinou může být v tomto případě stejná sloučenina, která se používá jako plastifikátor polymerních membrán¹⁹. Nicméně ve srovnání s přípravou CWEs vyžaduje příprava uhlíkových past určité zkušenosti

V tomto příspěvku se zabýváme titracemi aniontových tenzidů a představujeme další dílčí krok vedoucí ke zlepšení potenciometrické indikace. Inspirací byl příspěvek přednesený na jetřichovickém semináři²⁰, v němž byly prezentovány tenzidy Akzo Nobel. Z hlediska struktury nás zaujal přípravek prodáváný pod značkou Arquad 2.10-50, což je 50%ní roztok chloridu didecyldimethylamonia v n-propanolu, a hned jsme vyzkoušeli, zda a jak by mohl konkurovat stávajícím kationtovým titračním činidlům.

Experimentální část

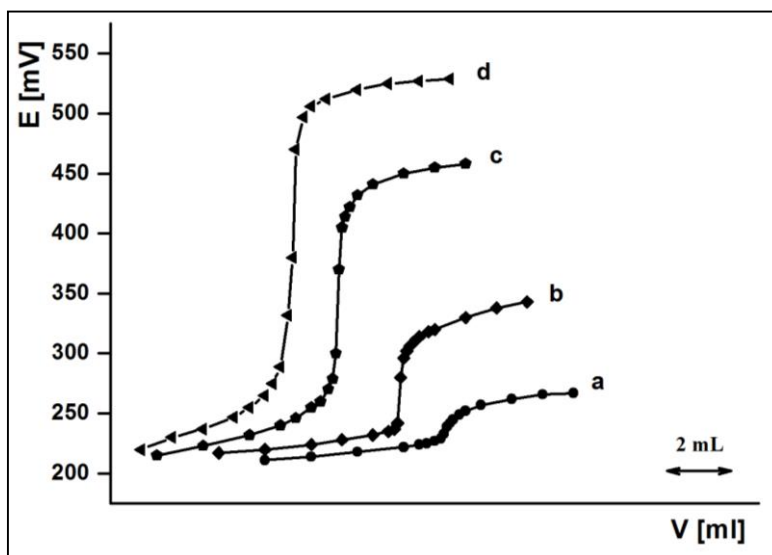
Potenciometrický článek byl sestaven z indikační CPE anebo CWE (jejich příprava byla popsána ve sděleních na předchozích seminářích^{1,2}; pastovou kapalinou, respektive plastifikátorem byl *o*-nitrofenyloktyléter) a srovnávací chloridostříbrné ($\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid 3\text{M KCl}$) elektrody. 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 (diisobutylfenoxyetoxyetyl)-

dimetylbenzylamonium (Hyamine 1622, HYA), a chlorid didecyldimethylamonium (DDAC). Jako modelový aniontový tenzid byl použit 0,01 M roztok dodecylsírany sodného (SDS). Kromě DDAC (Akzo Nobel) byly všechny chemikálie (p. a.) zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich, při přípravě roztoků a při měřeních byla používána výhradně deionizovaná voda.

Výsledky, diskuse a závěry

Při testování byl modelový 0,01 M roztok SDS titrován stejně koncentrovanými roztoky kationtových činidel, které jsou uvedeny výše. Opravdu jsme byli velmi potěšeni, že nejvyšší napěťový skok v okolí ekvivalentní spotřeby titrantu byl získán právě s nově testovanou sloučeninou, DDAC. Jak je doloženo na obrázku, potenciálový skok se postupně snižoval v pořadí

DDAC (300-310 mV) > TGT (210-260 mV) > CPC (90-140 mV) > HYA (40-60 mV).



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

Ve studii prezentované před dvěma lety¹ jsme uvedli podobnou posloupnost s TGT v čele. Konstatovali jsme ale také, že praktickému využití TGT v kontrolních laboratořích brání jeho vysoká tržní cena a že vzhledem ke strmosti potenciálového skoku může být nahrazen dalším titrantem, CPC, s nímž byly dosaženy stejně přesné hodnoty. Na základě této studie dnes rádi uvádíme, že DDAC jako nově testovaná sloučenina může být doporučena k přípravě odměrných roztoků pro potenciometrické titrace aniontových tenzidů, a to navíc i z ekonomického hlediska. Jak na to zareagují kontrolní laboratoře? Poněkud upravený a rozšířený článek byl coby krátké sdělení přijat k uveřejnění v odborné literatuře²¹.

Literatura

1. K. Vytřas, T. Mikysek, M. Němcová, in: K. Vytřas, J. Šmidrkal (Eds.): *Stanovení obsahu abiontových tenzidů potenciometrickou titrací s iontově-selektivní elektrodou na bázi uhlíkové pasty*, XLVII. seminář o tenzidech a detergentech, Sb. předn., str. 29-36. Univerzita Pardubice, Pardubice 2014.
2. S. Muratoğlu, T. Mikysek, K. Vytřas, A. D. Ozel, in: K. Vytřas, J. Šmidrkal (Eds.): *Advances in Potentiometric Ion-Pair Formation-Based Titrations of Surfactants*, XLVIII. seminář o tenzidech a detergentech, Sb. předn., str. 79-84. Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.
3. K. Vytřas, M. Dajková, V. Mach: *Anal. Chim. Acta* 127 (1981) 165-172.
4. K. Vytřas, J. Kalous, J. Symerský: *Anal. Chim. Acta* 177 (1985) 219-223.
5. K. Vytřas, V. Dvořáková, I. Zeman: *Analyst* 114 (1989) 1435-1441.
6. K. Vytřas: *Ion-Sel. Electrode Rev.*, 7 (1985) 77-164.
7. K. Vytřas: *Electroanalysis* 3 (1991) 343-347.
8. K. Vytřas, J. Kalous, J. Ježková: *Egypt J. Anal. Chem.* 6 (1995) 107-123.
9. K. Vytřas, T. Čapoun, E. Haláček, J. Souček, B. Štajerová: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55 (1990) 941-950.
10. K. Vytřas, H. Baťová, V. Janoušek: *Analyst* 114 (1989) 479-483.
11. R. W. Cattrall, H. Freiser: *Anal. Chem.* 43 (1972) 1905-1906.
12. H. James, G. Carmack, H. Freiser: *Anal. Chem.* 44 (1972) 856-857.
13. R. W. Cattrall, I. C. Hamilton: *Ion-Sel. Electrode Rev.* 6 (1984) 125-172.
14. K. Vytřas, M. Dajková, M. Remeš: *Česk. Farm.* 30 (1981) 61-67.
15. K. Vytřas: *Mikrochim. Acta* 1984 III, 139-148.
16. T. Mikysek, I. Švancara, K. Kalcher, M. Bartoš, K. Vytřas, J. Ludvík: *Anal. Chem.* 81 (2009) 6327-6333.
17. T. Mikysek, M. Stočes, I. Švancara, K. Vytřas: *Chem. Listy* 108 (2014) 513-518.
18. I. Švancara, K. Kalcher, A. Walcarius, K. Vytřas: *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton (FL, USA) 2012.
19. I. Švancara, K. Vytřas: *Anal. Chim. Acta* 273 (1993) 195-204
20. S. Součková, in: K. Vytřas, J. Šmidrkal (Eds.): *Tenzidy Akzo Nobel*, XLVII. seminář o tenzidech a detergentech, Sb. předn., str. 99-103. Univerzita Pardubice, Pardubice 2014.
21. T. Mikysek, M. Stočes, K. Vytřas: *Electroanalysis* 28 (2016), v tisku.