

ELECTROD CU MATRICE POLIMERICĂ, SELECTIV LA SURFACTANTUL ANIONIC LAURILSULFAT

*Mihail REVENCO, Mariana DÎRU, Waell A.A. DAYYIH**

Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică

**University Petra, Amman, Jordan*

A new anionic surfactant sensor has been prepared, based on trinuclear chromium(III) pivalate as sensing material incorporated into the plasticized PVC-membrane. The sensor exhibited Nernstian response (59-61mV/decade) in the region between 10^{-3} - 10^{-5} mol/l for dodecylsulfate. The potentiometric selectivity coefficients were determined by fixed interferential method. Application of these electrodes to the analysis of some products containing anionic surfactants has been realized and results have been compared with the two-phase titration method.

Introducere

Datorită utilizării pe scară largă, detergenții și produsele de curățat au fost încadrate în categoria produselor chimice folosite în cantități mari (HPV/high production volume), produse supuse unei legislații specifice ca urmare a influenței asupra mediului. După utilizare, detergenții – preparate complexe, reunind peste 20 de componente din diferite clase de substanțe organice și anorganice – sunt eliminați în apele menajere fără să sufere modificări structurale majore, astfel afectând mediul înconjurător. Surfactanții constituie grupul cel mai important de componente ale unui detergent. Aceștia sunt substanțe cu molecula relativ mare. Molecula surfactanților este asimetrică, fiind compusă din două părți:

- 1) partea hidrofobă (lipofilă) constituită dintr-un radical hidrocarbonat, parte insolubilă în apă, dar solubilă în lichide nepolare;
- 2) partea hidrofilă (lipofobă) solubilă în apă și în lichide polare.

Surfactanții sunt clase de compuși chimici care, datorită structurii moleculare specifice, au o comportare complet diferită de a altor specii, ce constă în adsorbția preferențială la interfețe și în formarea micelilor – agregate de molecule. Ele se formează în soluțiile surfactantului la concentrația critică micelară ($8 \cdot 10^{-3}$ M în soluții pure, $5 \cdot 10^{-3}$ M în soluții ce conțin și Na_2SO_4 în concentrație de 0,01M).

Determinarea concentrației surfactanților anionici este o etapă importantă atât în laboratoarele de control al calității din cadrul fabricilor producătoare de detergenți, cât și în laboratoarele de control și monitorizare a factorilor de mediu. Printre metodele de determinare a concentrației detergenților anionici elaborate și perfecționate în ultimii ani se numără și cea potențiomtrică. Astfel, au fost realizați electrozi selectivi față de surfactanți anionici atât în variantă cu membrană lichidă, cât și sub formă de electrozi cu matrice polimerică [1-5]. Substanța activă a acestor electrozi, materialul electroactiv, care le conferă selectivitate față de surfactanții anionici, este, în general, un compus de tip pereche ionică ce are un cation voluminos și anionul tensioactiv.

În această lucrare au fost prezentați senzori cu membrană PVC (clorură de polivinil) având ca ionofor laurilsulfatul pivalatului trinuclear al cromului(III). La prepararea membranelor au fost utilizați diferiți plastifiante – dioctilftalat (DOF) și 2-nitrofeniloctileter (NE), urmărindu-se influența naturii acestora asupra parametrilor caracteristici electrozilor ion-selectivi. Senzorii confecționați au fost aplicați la determinarea surfactanților anionici în diferite produse prin titrare potențiomtrică.

Partea experimentală

Reactivi

Toți reactivii folosiți au fost de puritate analitică. La calibrarea electrozilor au fost utilizate soluții de laurilsulfat de sodiu (dodecilsulfat de sodiu). La prepararea ionoforului a fost utilizat pivalatul trinuclear al cromului(III), iar ca agent de titrare a surfactanților anionici a fost folosită clorura de cetilpiridină (Fluka).

Aparatură și accesorii

Măsurarea potențialului s-a efectuat cu ajutorul unui pH-metru-milivoltmetru 3310 JENWAY. Ca electrod de referință a fost utilizat electrodul de Ag/AgCl. Pe parcursul măsurărilor soluțiile au fost agitate magnetic. Măsurările de pH au fost efectuate cu un electrod de sticlă combinat JENWAY.

Prepararea ionoforului

Pentru sinteză a fost folosit produsul $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. O probă cu masa de 1,0 g a fost dizolvată în 20 ml de acetonă, la ea fiind adăugate 0,3 g de laurilsulfat de sodiu. Soluția formată a fost agitată 30 de minute la temperatura de 60-70°C, apoi a fost lăsată pentru răcire lentă la temperatura camerei. Produsul de culoare verde a fost separat prin filtrare, spălat cu soluție apoasă alcoolică și recristalizat din acetonă. Randamentul constituie 0,8 g.

Pivalatul obținut este solubil în tetrahidrofuran, nitrobenzen, acetonă, alcool; parțial solubil în eter și insolubil în apă.

Prepararea membranei polimerice și a senzorului

O probă de clorură de polivinil (PVC) cu masa de 0,3 g se dizolvă prin agitare în tetrahidrofuran și spre sfârșit se adaugă 0,3 g plastifiant (DOF sau NE). După omogenizarea amestecului se adaugă 0,9 g de nitrobenzen, care conține nu mai mult de 0,03-0,05 g de material electroactiv plus 4,4'-biperidil (sinteza *in situ* [6]), și se agită bine. Sistemul obținut se toarnă într-o capsulă Petri și se lasă pentru 24 ore, timp suficient pentru evaporarea tetrahidrofuranului. Raportul de masă a componentelor polimer : plastifiant : nitrobenzen a fost păstrat pentru toate membranele 1:1:3. Partea de masă a ionoforului în membrană nu a depășit 5%. La expirarea acestui timp se formează un film subțire din care se taie discuri cu diametrul 12 mm, care se încheie cu o soluție de polimer în tetrahidrofuran la capătul tubului polimeric pregătit anterior. Electrozii au fost condiționați în soluție de laurilsulfat de sodiu cu concentrația $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l timp de 48 ore.

Titarea potențiometrică [7]

Titarea potențiometrică a soluțiilor de surfactanți anionici s-a efectuat sub agitare magnetică, folosind ca agent de titrare clorura de cetilpiridină ($1,02 \cdot 10^{-3}$ mol/l). 1 g din detergentul comercial a fost dizolvat în apă într-un balon cotat de 250 ml și completat cu apă distilată până la semn. Din fiecare soluție s-au luat 20 ml, care au fost titrate cu surfactant cationic sub agitare magnetică.

Titarea în sistem bifazic [8]

La soluția de surfactant anionic (10 ml) s-a adăugat 15 ml de cloroform și apă distilată până la volumul de 100 ml. Ca indicator a fost folosit un amestec dintr-un colorant cationic (Albastrul de metilen) și un colorant anionic (Eozina). Ca agent de titrare a fost folosită clorura de cetilpiridină ($1,02 \cdot 10^{-3}$ mol/l). În punctul de echivalență faza organică își modifică culoarea din albastru în roz-gri.

Rezultate și discuții

Funcțiile de electrod, pentru senzorii confecționați, au fost stabilite în soluții de laurilsulfat de sodiu în intervalul de concentrații $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 1. Electrocul cu membrana PVC plastifiată cu DOF prezintă un răspuns nernstian (59 mV/pC) în intervalul de concentrații $5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ M, iar cel cu NE în filmul polimeric – 60 mV/pC în același domeniu de concentrații.

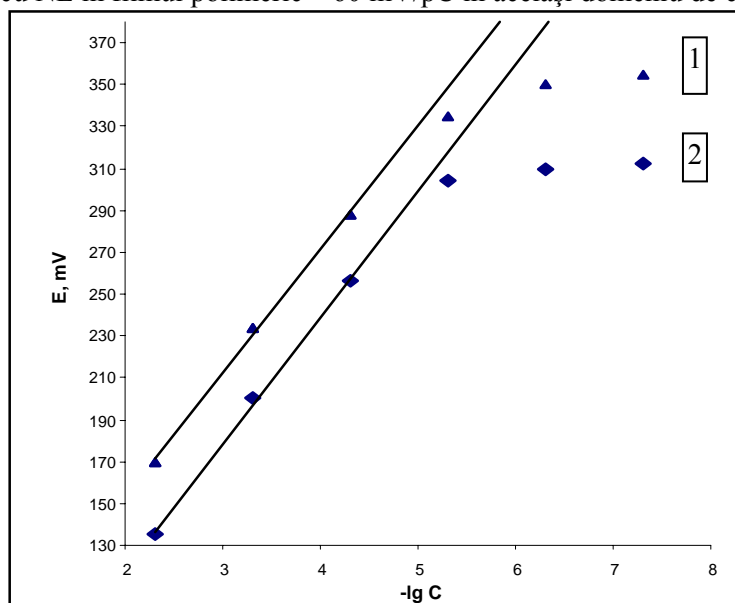


Fig.1. Influența naturii plastifiantului asupra funcției de răspuns a senzorilor confecționați: 1 – SP-DOF; 2 – SP-NE.

$$\text{DOF } y = 59x + 35,967$$

$$\text{NE } y = 60,5x - 2,65$$

Efectul pH-ului asupra potențialului senzorilor laurilsulfat-sensibili a fost determinat prin adăugarea a mici cantități de acid sulfuric și de hidroxid de sodiu (0,5 M) la soluția de laurilsulfat de sodiu cu concentrația 10^{-4} M. Funcțiile potențial - pH pentru electrozii confecționați sunt prezentate în figurile 2 și 3. Pentru ambii, valoarea potențialului în același domeniu (4 - 9) nu este practic influențată de pH.

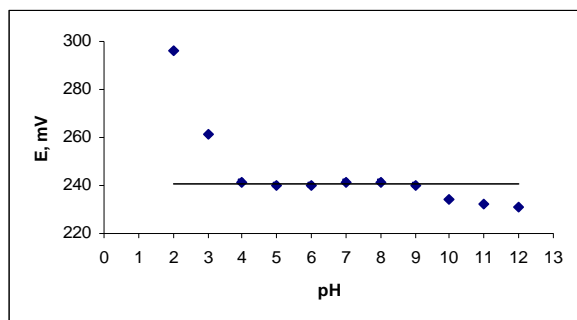


Fig.2. Domeniul optim de pH de funcționare a SP-NE.

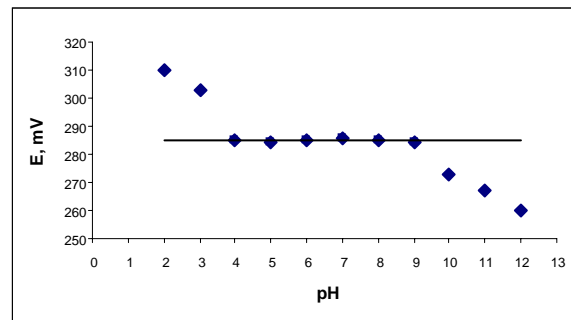


Fig.3. Domeniul optim de pH de funcționare a SP-DOF.

Coefficienții de selectivitate ai senzorilor au fost determinați prin metoda soluțiilor mixte, menținând constantă concentrația ionului interferent și variind concentrația laurilsulfatului [9].

Tabelul 1

Coefficienții de selectivitate (-lg K LS/X) ai electrozilor confecționați

Interferenți X	I ⁻	NO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	CH ₃ COO ⁻	C ₆ H ₅ COO ⁻	Cl ⁻	EDTA	SO ₄ ²⁻
-lgK LS/X DOF	3,3	3,9	3,9	4,2	4,3	4,5	4,8	4,9
-lgK LS/X NE	3,0	3,6	3,7	4,4	4,4	4,6	4,9	4,8

Din rezultatele prezentate pot fi formulate următoarele concluzii: efecte genante prezintă iodurile, nitrații, hidrogenofosfații; clorurile și sulfatii practic nu vor afecta analizele potențimetrice ale laurilsulfatilor cu acești senzori. Din datele prezentate în Tabelul 1 și în figurile 1-3 de asemenea rezultă că natura celor doi plastifianți nu influențează parametrii caracteristici ai senzorilor și, astfel, ei pot fi utilizați, în egală măsură, pentru confecționarea senzorilor laurilsulfat-sensibili ce au ca material electroactiv pivalații trinucleari ai cromului(III).

Parametrii senzorilor confecționați au fost comparați cu parametrii senzorilor dodecilsulfat-senzitivi cunoscuți deja (Tab.2).

Tabelul 2

Parametrii de bază ai unei selecții de senzori de tip film PVC pentru laurilsulfat

Contraionul	Domeniul de concentrații, mol/l	S, mV/pa	LD, mol/l	Domeniul de pH	Durata de exploatare	Sursa
Laurilsulfat de tricaprilmetilamoniu	$5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-7}$	57,7		3-11		[2]
Benzoat trinuclear al cromului(III)	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$	50	$5 \cdot 10^{-7}$	1-9,5	6 luni	[3]
Tetrafenilborat de 1,3-dodecil-2-metilimidazol	$1 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-6}$	59		2,5-11		[4]
Dodecilsulfat de dodeciltrimetilamoniu	$6 \cdot 10^{-3} - 3,5 \cdot 10^{-6}$	57	$2,2 \cdot 10^{-6}$	3-13	4 luni	[5]
Dodecilsulfat de N-cetil, N,N,N-trimetilamoniu	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$	52	$3 \cdot 10^{-6}$			[6]
Clorură de tridodecilmetilamoniu	$5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-7}$	58,5	$1,5 \cdot 10^{-7}$			[7]
Bromură de tetrahexadecilamoniu	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$	56,6		3-10		[8]

Electrozii cu pivalați trinucleari ai cromului ca material electroactiv (studiați în această lucrare) au un domeniu de concentrații, în care se respectă funcția Nernst, mai restrâns cu un ordin decât cei specificați în literatura de specialitate, dar sensibilitatea lor e foarte apropiată de cea teoretică.

Senzorul potențiomtric ce are ca plastifiant în membrana polimerică NE a fost testat la determinarea prin titrare potențiomtrică a surfactanților anionici în diferite produse (Tab.3).

Tabelul 3

Rezultate comparative ale metodelor de titrare utilizate pentru determinarea cantitativă a surfactanților anionici

m(Produs)/250 ml	Titrare potențiomtrică			Titrare în sistem bifazic		
	V(SC), ml	C(SA), mol/l	n(SA), mol/g	V(SC), ml	C(SA), mol/l	n(SA), mol/g
Praf de spălat BINGO, 1,001 g	12,5	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	12,8	0,00128	$3,20 \cdot 10^{-4}$
Șampon CISTAIA LINIA, 0,9993 g	10,3	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$	10,5	0,00105	$2,63 \cdot 10^{-4}$
Gel de veselă FAIRE, 0,9890 g	14,2	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$	14,5	0,00145	$3,66 \cdot 10^{-4}$

Notă: V(SC) – volumul de surfactant cationic consumat pentru titrare;
 C(SA) – concentrația surfactanților anionici;
 n(SA) – cantitatea de surfactanți anionici într-un gram de produs;
 în toate cazurile pentru analiză s-au luat 10 ml soluție de probă;
 concentrația surfactantului cationic (clorura de cetilpiridină) – 10^{-3} mol/l.

Concluzii

Au fost confecționați electrozi cu membrană polimerică laurilsulfat-senzitivi pe baza pivalaților trinucleari ai cromului(III). Membranele electrozilor au fost plastifiate cu dioctilftalat și 2-nitrofeniloctileter. Electrozii au o pantă nernstiană în domeniul de concentrații 10^{-3} - 10^{-5} mol/l care nu depinde de natura plastifiantului utilizat.

A fost studiată selectivitatea electrozilor în raport cu unii anioni, fiind constatat că ei manifestă o bună selectivitate față de sulfați, cloruri.

Pentru senzorii confecționați au fost elaborate metode de determinare a surfactanților anionici în diferite produse comerciale. Rezultatele au fost comparate cu cele obținute prin titrare în sistem bifazic, obținându-se o bună concordanță.

Referințe:

- Mihail C., Oprea G., Hopîrtean E. Electrode cu matrice PVC, selectiv la surfactantul anionic laurilsulfat de sodiu // Catalogue de documents pour le chercheur, 2003, vol.40, p.19-20.
- Revenco M., Ursu A., Timco G. Compoziție pentru membrana electrodului senzitiv la prezența ionilor de dodecilsulfat. Brevet de invenție C.I.I.B. G 01 N 27/333.
- Matesic-Puac R. et al. A new sensitive potentiometric sensor for anionic surfactants // Proceedings, 2006, vol.4, p.199-208.
- Gavan S., Anghel D. Investigation of micellar properties of anionic surfactants with the aid of PVC-membrane dodecyl sulfate electrode // Studia Universitatis, Babes-Bolyai, 2007, L II, 3, p.87-94.
- Gamal A. PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of dodecylsulfate // International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2008, vol.88, p.435-446.
- Revenco M., Martin M., Wael A.A.D. Nitrate-selective electrodes based on the trinuclear chromium(III) pivalates // Chemistry Journal of Moldova, 2008, vol.3, no.1, p.44-47.
- Saad S., Hassan M., Badr I. Potentiometric Flow Injection Analysis of Anionic Surfactants in Industrial Products and Wastes // Microchimica Acta, 2004, vol.144, no.4, p.263-269.
- Masadome T. et al. Polymer chip incorporated with anionic surfactant-ISFET for micro flow analysis of anionic surfactants // Sensor and Actuators B: Chemical, 2005, vol.108, Issue 1-2, p.888-892.
- Schmitt T. Analysis of Surfactant. - New York, 1992, p.218.

Prezentat la 21.12.2011