

## روش نوین برای اندازه گیری سورفاکتانت با استفاده از الکترو

### گزینشگر پتانسیومتری گزینشگر سولفوسالیسیلیک اسید

عبدالله طاقانی

دانشگاه صنعتی شریف - دانشکده شیمی

e-mail [taghani@mehr.sharif.edu](mailto:taghani@mehr.sharif.edu)

#### چکیده

اکسو- زیرکونیوم فتالوسیانین به عنوان حامل برای تهیه الکترو گزینشگر سولفوسالیسیلیک اسید (SSA) بکار گرفته شد. این الکترو منحنی تنظیم با شیب ۲۹/۵ میلی ولت با گزینش پذیری بالایی نسبت به سولفوسالیسیلیک اسید نشان داد. پرکلرات، تیوسیانات، سالیسیلات و یدید آنیونهای مزاحم بودند. الکترو برای تیتراسیون پتانسیومتری آهن در نمونه مگنتیت بکار برده شد.

#### کلمات کلیدی: سورفاکتانت، الکترو گزینشگر، سولفوسالیسیلیک اسید، پتانسیومتری

#### مقدمه

امروزه بکارگیری روشهای تجزیه ای سریع و ارزان و ساده برای تعیین و تشخیص گزینشی ترکیبات مهم بیولوژیکی و شیمیایی بسیار مورد توجه بوده است. حسگرهای پتانسیومتری برای کاربرد جهت تعیین ترکیبات مهم بیولوژیکی در نمونه های مختلف مانند آب آشامیدنی، پس آبها، شوینده ها و مواد غذایی رفتار بسیار مناسب نشان داده اند. به دلیل مزایای زیادی چون سادگی تهیه، قابلیت استفاده در یک گستره خطی وسیع با پاسخ سریع، کاربرد آن به طور قابل ملاحظه ای رو به گسترش است.

با توجه به اینکه اندازه گیری فعال کننده های سطحی<sup>۱</sup> یکی از موارد اصلی در صنعت شوینده ها و کنترل آلاینده های محیطی است، و نظر به اهمیت تعیین خواص فیزیکی فعال کننده های سطحی از جمله غلظت بحرانی تشکیل مایسل، تعداد زیادی از الکترودهای یون گزین برای فعال کننده های کاتیونی و آنیونی گزارش شده است [۱-۳]، با این وجود تعداد الکترودهای گزینشگر فعال کننده های سطحی بر پایه حامل های یونی بسیار محدود است. تعدادی حامل یون برای تعیین آمونیم ( $\text{NH}_4^+$ )، یونهای آمونیم آلی ( $\text{R-NH}_3^+$ ) و

<sup>۱</sup> - Surfactants

PVC به میله گرافیت اتصال داده شد. سطح الکتروده بوسیله خمیر آلومین با مش بسیار ریز صیقل داده شد. الکتروده گرافیت صیقل شده با آب مقطر شسته شده و به مدت چند دقیقه در یک محلول رقیق اسید نیتریک قرار داده شد. الکتروده پس از شستشو با متانول و خشک کردن در دمای اتاق، مورد استفاده قرار گرفت.

### تهیه محلول غشاء پوشش در سطح الکتروده گرافیت

محلول های غشاء از حل نمودن مخلوط PVC نرم کننده، حامل یون و افزودنی یونی مورد نظر در حلال که به تازگی تقطیر شده، تهیه شدند. در صدهای اجزاء طوری انتخاب شده اند که مجموع کل وزن آنها حدود ۰/۴ گرم باشد. این مقدار در ۴ میلی لیتر، THF حل گردید و چند بار با فرو بردن الکتروده گرافیت در این محلول و سپس تبخیر حلال در هوای آزاد و دمای اتاق، یک لایه غشاء بسیار به ضخامت نزدیک به ۰/۳ میلی متر در سطح گرافیت تشکیل شد. هر الکتروده حداقل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق خشک شده و سپس در محلول ۰/۱ مولار گونه مورد اندازه گیری به مدت ۲۴ ساعت جهت آماده شدن غشاء سطح الکتروده قرار داده شد.

### اندازه گیری های دستگاهی

اندازه گیری های پتانسیومتری بوسیله دستگاه  $\frac{pH}{mV}$  متر ساخت شرکت Euotect مدل Syberscan 2500 و Coming دیجیتالی مدل ۱۲۵ در سلی شامل الکتروده مرجع (sat) KCl, Ag/AgCl (از شرکت آذر الکتروده-ارومیه) و الکتروده غشایی یون گزین انجام گردید.

### نتایج

خصوصیات پاسخ پتانسیومتری الکتروده گزینشگر SSA  
تاثیر افزودنی

نیز برای تشخیص فعال کننده های سطحی حاوی گروه های  $SO_3^-$  استفاده شده است [۲].

در این کار تحقیقی، الکتروده غشایی پلیمری شامل حامل یون اکسو-زیرکونیوم (IV) فتالوسیانین (ZrOPc) (برای تشخیص و تعیین سولفوسالیسیلیک اسید تهیه شده است. این ترکیب در صنایع رنگ، پتروشیمی، به عنوان نرم کننده و فعال کننده سطحی وهم به عنوان معرف رنگی در تعیین مقدار آلومین استفاده می شود.

شکل (۱) شمای یک سل الکتروشیمیایی شامل یک الکتروده غشایی را برای سنجش های پتانسیومتری نشان می دهد.

### مواد مورد استفاده

کمپلکس اکسوزیرکونیوم (IV) فتالوسیانین (ZrOPc) به عنوان حامل در حسگر پتانسیومتری سولفوسالیسیلیک اسید طبق روش گزارش شده در مرجع [۴] خالص سازی شد. ساختار کمپلکس فتالوسیانین مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است.

بافت پلیمری پلی وینیل کلرید (PVC) با جرم مولکولی بالا و ۲- نیترو فنیل اکتیل اتر (O-NPOE) به عنوان حلال (نرم کننده) غشاء از شرکت Fluka تهیه شدند.

بیس اتیل هگزیل فتالات (BEHP)، دی بوتیل فتالات (DBP) به عنوان حلال، متیل تری اکتیل آمونیم کلرید ( $MTOA^+Cl^-$ )، سدیم تترافنیل بورات ( $Na^+TPB^-$ ) از شرکت Merck تهیه شدند.

### تهیه الکتروده

برای تهیه الکتروده میله های گرافیتی (به قطر ۳ میلی متر و طول ۲۰ میلی متر) از استفاده شد. میله گرافیت در انتهای یک لوله PVC به قطر تقریباً یکسان و طول حدود ۱۵ سانتی متر به کمک چسب اپوکسی تعبیه گردید. یک سیم مسی پوشش دار از انتهای دیگر لوله

دیده می شود حد تشخیص پائین این الکتروود با افزایش pH، کاهش می یابد. در این مورد حد تشخیص پائین الکتروود بوسیله مزاحمت  $\text{OH}^-$  (که با افزایش pH محلول بافری غلظت آن افزایش می یابد) محدود می شود. از طرف دیگر نسبت  $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$  با بالا رفتن pH محلول افزایش می یابد. بنابراین اثر مزاحمت یون  $\text{HPO}_4^{2-}$  بر پاسخ الکتروود افزایش یافته و شیب منحنی های تنظیم کاهش می یابد.

### زمان و پایداری الکتروود

زمان پاسخ یک الکتروود یکی از ویژگیهای مهم پاسخ آن محسوب می شود. این فاکتور با اندازه گیری زمان لازم برای رسیدن به حالت پایدار (۹۰٪ پتانسیل حد) سنجیده می شود. این زمان برای الکتروودهای گزینشگر SSA کمتر از یک دقیقه بدست آمده و پایداری بسیار خوبی را در پاسخ پتانسیومتری در طی زمان نشان داده است.

شکل (۱۸-۱) پایداری پاسخ الکتروود را بعد از ۲ ماه نشان می دهد. این سیستم بسیار پایدار بوده و حساسیت تنظیم در این مدت تنها ۱/۵ میلی ولت بدون هر گونه تغییر در گستره خطی کاهش یافته است.

### گزینش پذیری الکتروودها

به طور آشکار یکی از بهترین خصوصیات هر الکتروود یون - گزین، گزینش پذیری آن الکتروود نسبت به یک یون خاص است این ویژگی کارآیی الکتروود را برای پاسخ انتخابی به یون اولیه در حضور یونهای مزاحم بیان می دارد. ضرایب گزینش پذیری برای الکتروودهای مختلف در جدول (۲) آورده شده است. به دلیل اینکه الکتروودها پاسخ غیر نرنستی برای یونهای مزاحم نشان می دهند لذا روش محلولهای مجزای اصلاح شده برای

پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای یون گزین بر پایه حامل تحت تاثیر افزودنی یونی در فاز غشاء قرار می گیرد. جدول ۱ نتایج مربوط به پاسخ الکتروودهای غشایی شامل ZrOPc و مقادیر مختلفی از افزودنی کاتیونی متیل تری اکتیل آمونیم کلراید  $\text{MTOA}^+\text{Cl}^-$  را نشان میدهد.

شکل (۳) پاسخ های پتانسیومتری برای الکتروودهای تهیه شده مطابق جدول (۱) را نسبت به SSA در محلول بافر شده (بافر فسفات  $\text{pH}=4/0$ ) نشان می دهد. وارد نمودن افزودنی کاتیونی در غشاء حساسیت پاسخ را تقویت نموده و حد تشخیص پاسخ الکتروودها را کاهش می دهد. الکتروود غشایی E با  $3/9\%$  افزودنی کاتیونی پاسخ پتانسیومتری خطی در یک گستره غلظتی وسیع از SSA ( $10^{-1}$  تا  $10^{-6}$  مولار) با شیب نرنستی  $29/3$  میلی ولت بر هر واحد لگاریتمی غلظت نشان می دهد. نتایج جدول (۱) و شکل (۳) نشان می دهد که الکتروودهای A، B بدون افزودنی کاتیونی پاسخ پتانسیومتری مطلوبی را نسبت به SSA نشان نمی دهند. علاوه براینکه حساسیت این دو الکتروود بسیار پائین است (به ترتیب  $12/5$  و  $10/9$  میلی ولت)، گستره خطی محدود و حد تشخیص بالاتری نسبت به الکتروودهای حاوی افزودنی کاتیونی دارند.

### تاثیر pH بر پاسخ پتانسیومتری الکتروود

پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای گزینشگر SSA با تغییر pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داده است که پاسخ الکتروودها شدیداً به pH محیط بستگی دارد و حساسیت پاسخ الکتروودها با تغییر pH، تغییر محسوسی نشان می دهد.

منحنی های پتانسیومتری برای الکتروود E در محلولهای شامل  $0/01$  مولار بافر فسفاتی با pHهای مختلف، در شکل (۴) نشان داده شده است همانطوریکه

محاسبه ضرایب گزینش پذیری استفاده شد [۴]. در این روش ابتدا برای هر یک از یونهای مزاحم و یون اولیه منحنی تنظیم در محدوده  $10^{-1}$  تا  $10^{-7}$  مولار هر یک از یونها، بدست آمده و مقادیر  $E_j^0, E_i^0$  با امتداد منحنیهای پاسخ تا غلظت ۱ مولار مطابق با شیب نرنستی محاسبه شده اند. در این روش گزینش پذیری هر الکتروود برای یونهای مزاحم بدون در نظر گرفتن بار الکتریکی یون محاسبه می شود. نتایج بدست آمده نشان می دهند که الکتروودهای بدون افزودنی پاسخ نرنستی خوبی نسبت به  $SSA^{2-}$  نشان نمی دهند، غلظت بهینه جایگاههای یونی که برای بدست آوردن پاسخ پتانسیومتری نرنستی و بهبود گزینش پذیری لازم است به نسبت استوکیومتری و بارهای یون اولیه و مزاحم بستگی دارد. افزودنیهای کاتیونی چربی دوست، تبادلگرهای یونی هستند که گزینش پذیری بالائی را برای آنیونهای بسیار چربی دوست از جمله پرکلرات، تیوسیانات و سالیسیلات قائل می شوند.

### کاربرد تجزیه ای الکتروود گزینشگر سولفوسالیسیلیک اسید

الکتروود ساخته شده بر مبنای ZrOPc برای کاربرد تجزیه ای در آزمایشگاه به کار گرفته شد. از آنجایی که SSA یک معرف اندازه گیری کاتیونهای از جمله آهن (III) و مس (II) با ثابت تشکیل بسیار بالا (به ترتیب  $10^{31}$  و  $10^{16}$ ) است، لذا تیتراسیون پتانسیومتری آهن (III) با الکتروود گزینش گر SSA انجام شد. هم چنین الکتروود برای تعیین مقدار آهن (III) در سنگ معدن آهن (مگنتیت) بکار برده شد.

ابتدا الکتروود E به عنوان شناساگر برای تیتراسیون کمپلکسومتری ۵۰ میلی متر از محلول  $FeCl_3$  به غلظت  $10^{-3}$  مولار بوسیله محلول  $6 \times 10^{-3}$  مولار SSA

مورد استفاده قرار گرفت. شکل (۵ الف) نتایج تیتراسیون پتانسیومتری را نشان می دهد. در این منحنی نقطه اکی والان با یک شکست کاملاً واضح (با تغییر پتانسیل بیشتر از ۴۰ میلی ولت) دیده می شود.

درصد بازیابی آهن با استفاده از این الکتروود ۹۶/۵٪ با انحراف استاندارد ۲/۲٪ بدست آمد. این الکتروود برای تعیین آهن در نمونه مگنتیت به روش پتانسیومتری (با حل کردن نمونه مگنتیت در اسید کلریدریک) بکار گرفته شد. شکل (۵ ب) نتایج این تیتراسیون را که در  $pH = 4$  انجام گرفت نشان می دهد.

### نتیجه گیری

با توجه به گزینش پذیری بالای الکتروود غشایی بر پایه ZrOPc نسبت به SSA، این الکتروود برای تعیین SSA در بافت های پیچیده از جمله مواد شوینده، پس آنها، قابل کاربرد می باشد. با توجه به اینکه تنها مزاحمت آنیونی جدی برای این الکتروود، پرکلرات و تیوسیانات هستند و از آنجا که غلظت این گونه ها در شوینده ها بسیار پائین است قابلیت کاربرد این حسگرها برای اندازه گیری مستقیم بیشتر می شود. این الکتروود برای تعیین مقدار کاتیونهای از جمله آهن (III) و مس (II) به روش تیتراسیون پتانسیومتری میتواند بکاربرده شود. این الکتروودها به راحتی تهیه می شوند و در محدوده غلظتی  $10^{-6}$  تا  $10^{-1}$  مولار نسبت به SSA پاسخ نرنستی با گزینش پذیری قابل قبول می دهد. زمان پاسخ این الکتروودها بسیار کوتاه بوده واز پایداری و عمر طولانی (حدود ۲ ماه) برخوردار هستند.

Potentiometric ...” Chem. Rev 1998,,  
98, 1593-1687.

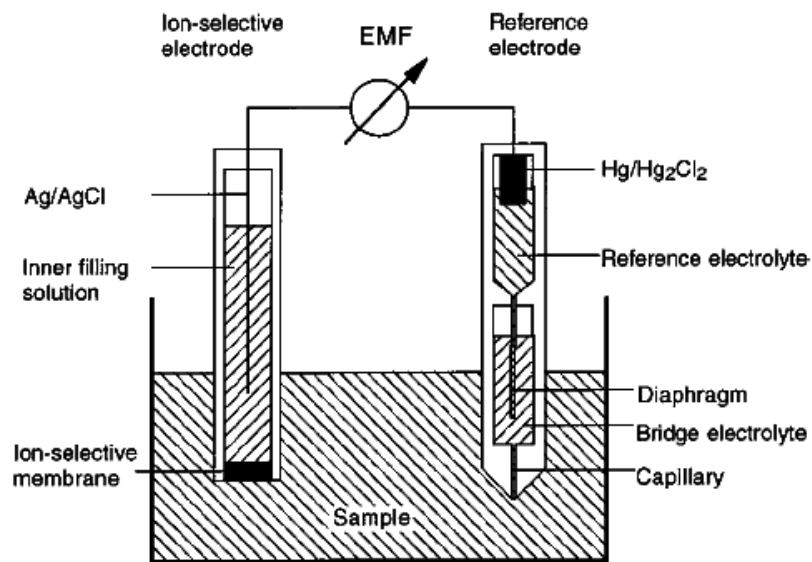
[٣] Umezawa, Y. “CRC Handbook  
of Ion-Selective Electrodes:  
Selectivity Coefficients”; CRC  
Press: Boca Raton, aAnn  
Arbor, Boston, 1990.

[4] Moser, F.M. Thomas A.L. the  
phthalocyanines, Vol 2, Manufacture,  
and Applications, CRC Press :Boca  
Raton , F. 1. 33431, 1983

مراجع:

[١] Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E.,  
“Carreir-Based Ion-Selective  
Electrodes And Bulk  
Optodes 1. general  
characteristic...”, *Chem. Rev*, 1997, 97, 308  
3.

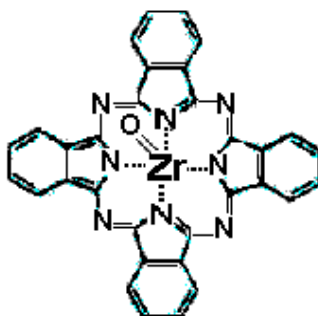
[٢] Buhlmann, P. Pretsch, E. Bakker, E  
“Carreir-Based Ion-Selective Electrodes  
And. Bulk Optodes. 2. Ionophores for



شکل (۱) شمای یک سل شامل الکتروود غشایی

Ag/ AgCl, KCl (Sat) / محلول داخلی / محلول نمونه/غشاء مایع / KCl(sat)/ AgCl/Ag

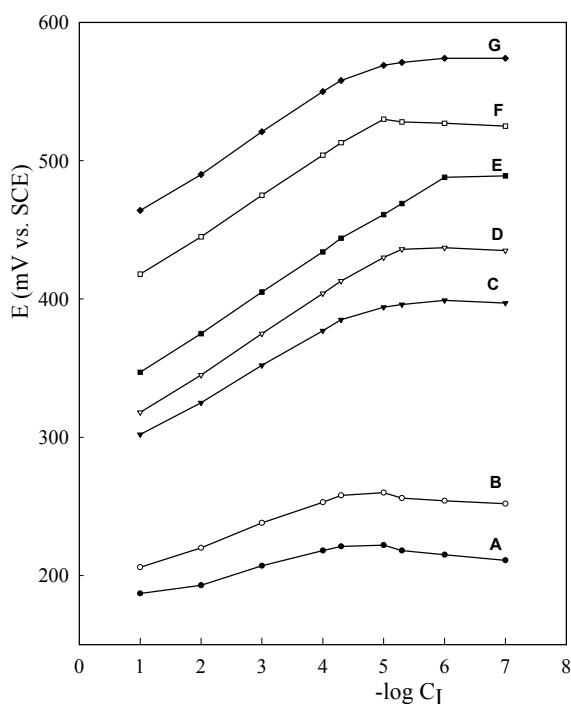
$$E_M = E^\circ + \frac{RT}{Z_I F} \text{Lna}_{I(aq)}$$



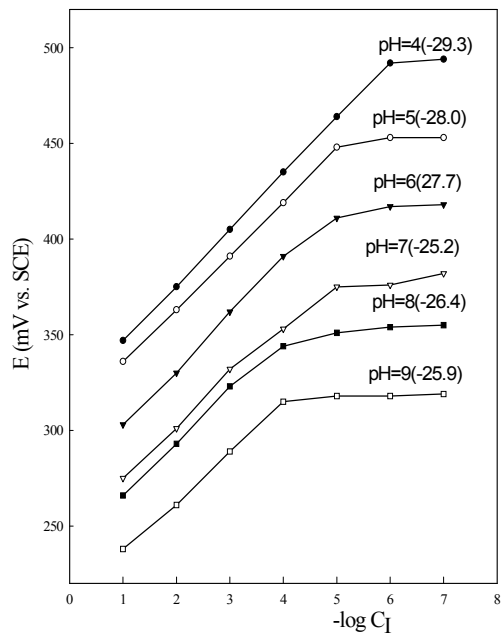
شکل (۲) ساختار کمپلکس ZrOPc

جدول (1) ترکیب درصد اجزاء تشکیل دهنده غشاء گزینشگر SSA و خصوصیات پاسخ پتانسیومتری آنها

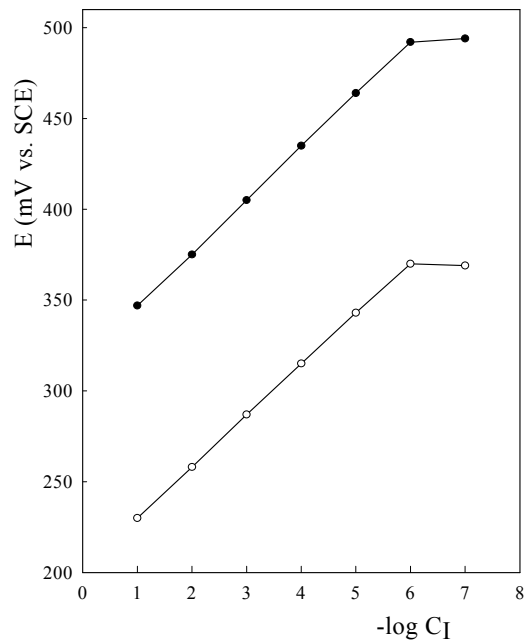
الکتروود	ترکیب درصد اجزاء تشکیل دهنده غشاء				شیب	رنج خطی (M)	حد تشخیص (M)
	PVC	حلال	ZrOPc	TOMACl			
A	33.3	65.1	1.6	-	-12.5 ( $\pm 1.4$ )	$1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$	$6.3 \times 10^{-5}$
B	31.6	64.9	3.5	-	-15.9 ( $\pm 1.4$ )	$5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-5}$
C	31.0	62.5	4.0	1.5	-24.0 ( $\pm 1.6$ )	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	$6.6 \times 10^{-6}$
D	31.4	62.1	4.2	2.8	-28.0 ( $\pm 1.6$ )	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	$3.1 \times 10^{-6}$
E	30.6	61.5	4.0	3.9	-29.3 ( $\pm 1.7$ )	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	$8.9 \times 10^{-7}$
F	31.4	60.7	4.1	4.5	-28.5 ( $\pm 1.5$ )	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^{-5}$
G	31.6	61.0	2.8	4.5	-27.4 ( $\pm 1.5$ )	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^{-5}$



شکل (۳) منحنی های پاسخ پتانسیومتری الکترودهای گزینشگر SSA بر مبنای ZrOPc



شکل (۴) تاثیر pH بر منحنی های تنظیم پتانسیومتری



شکل (۵) پاسخ پتانسیومتری الکتروود E بعد از تعدیل به مدت

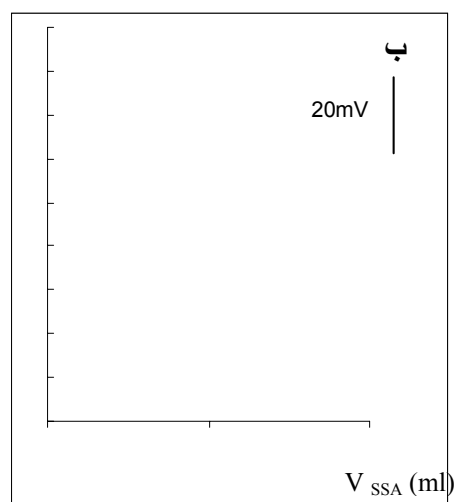
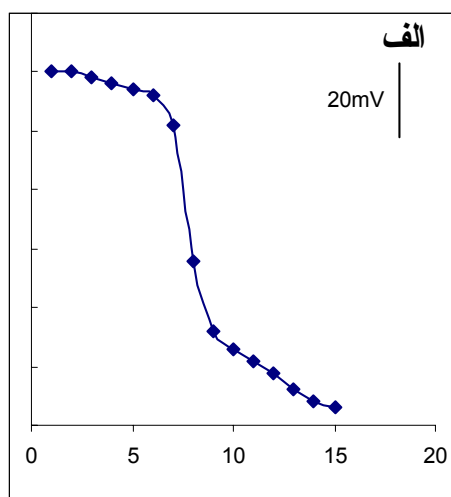
(۲) ۲ ماه

(۱) ۲۴ ساعت



جدول (۲) ضرایب گزینش پذیری الکترودهای گزینشگر SSA

Interferent, J	$\log k_{I,J}^{\text{pot}} \leq$			
	D	E	F	G
F <sup>-</sup>	-1.3	-1.5	-1.4	-1.1
Cl <sup>-</sup>	-1.1	-1.1	-1.0	-0.78
Br <sup>-</sup>	-0.95	-0.78	-0.44	-0.10
I <sup>-</sup>	-0.66	-0.25	0.45	1.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.5	-0.50	0.26	0.58
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.8	-1.24	0.65	-0.49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-2.7	-2.4	-2.2	-2.1
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1.3	-1.5	-1.3	-1.0
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-2.5	-2.2	-1.8	-2.1
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.32	1.9	3.1	3.0
SCN <sup>-</sup>	-0.36	1.2	1.9	2.4
OAc <sup>-</sup>	-1.6	-1.4	-1.4	-1.3
Salicylate	-0.37	0.60	0.85	1.7
Phthalate	-2.4	-2.1	-1.9	-1.4
Oxalate	-2.1	-2.0	-2.2	-1.6



شکل (۵) منحنی های تیتراسیون پتانسیومتری

(الف) نمونه آهن استاندارد (ب) نمونه آهن در مگنتیت