

Julia HERNET

IŁOŚCIOWE OZNACZANIE DODECYLOSIARCZANU SODU ZMODYFIKOWANĄ METODĄ MIARECZKOWANIA FOTOMETRYCZNEGO

Streszczenie: Znana procedura wyznaczania krzywych wzorcowych do ilościowego oznaczania dodecylosiarczanu sodu (SDS) wykorzystuje powolne miareczkowanie roztworów SDS błękitem toluidynowym do momentu osiągnięcia zdefiniowanej wartości absorbancji. Podstawą proponowanej zmodyfikowanej metody wyznaczania krzywych wzorcowych jest wprowadzenie do roztworu analitu dawki titranta i pomiar absorbancji. Modyfikacja ta ma skrócić czas analizy surfaktanta. Surfaktanty należą do grupy związków chemicznych szeroko stosowanych do produkcji środków czystości i kosmetyków, a także środków chemicznych stosowanych w przemyśle spożywczym, maszynowym i motoryzacyjnym. Celem badań było wyznaczanie krzywych wzorcowych do oznaczania SDS wg standardowej oraz zmodyfikowanej procedury miareczkowej i porównanie oraz analiza uzyskanych wyników.

Słowa kluczowe: dodecylosiarczan sodu, titrant, miareczkowanie fotometryczne

1. WSTĘP

Surfaktanty to powszechnie stosowana grupa związków chemicznych przydatnych w bardzo wielu dziedzinach życia. Można je znaleźć w składzie produktów zaliczanych do chemii gospodarczej (głównie w środkach czystości), w kosmetykach i produktach spożywczych. Znajdują również zastosowanie podczas wytwarzania i eksploatacji elementów maszyn i pojazdów. Wchodzą w skład detergentów oraz środków pianotwórczych wykorzystywanych w produktach kosmetycznych i środkach czyszczących wysokiej jakości używanych do czyszczenia pojazdów; są także składnikami substancji stosowanych w procesie formułacji do natryskowego czyszczenia metali. Rozpatrywane związki chemiczne z grupy powierzchniowo czynnych to również substancje emulgujące, używane do produkcji farb i olejów stosowanych w przemyśle maszynowym i samochodowym.

2. METODA MBAS

Zazwyczaj do oznaczania stężenia anionowego środka powierzchniowo czynnego w roztworze wodnym stosuje się metodę indeksu błękitu metylenowego (BM), oznaczaną skrótem MBAS, pochodzącym od angielskiego sformułowania **Methylene Blue Active Substances assay**. Błękit metylenowy jest barwnikiem kationowym, który rozpuszcza się w wodzie, ale jest praktycznie nierozpuszczalny w cieczach organicznych, takich jak np. chloroform. Rozpuszczanie BM w cieczach organicznych obserwuje się jednak w obecności anionowego środka powierzchniowo czynnego. Środek powierzchniowo czynny i barwnik łączą się

w pary jonów, a ten kompleks można łatwo wyekstrahować do fazy organicznej. Opisane zjawisko umożliwia oznaczanie stężenia środka powierzchniowo czynnego techniką spektrofotometryczną poprzez pomiar absorbancji błękitu metylenowego wyekstrahowanego z fazy wodnej rozpuszczalnikiem organicznym [1]. W celu oznaczenia stężenia anionowego środka powierzchniowo czynnego w roztworze wodnym próbkę alkalinizuje się za pomocą roztworu buforowego. Kolejnym etapem jest ekstrakcja błękitu metylenowego chloroformem. Następnie ekstrakt chloroformowy oddziela się i przemywa zakwaszonym roztworem błękitu metylenowego. Absorbancję mierzy się przy długości fali 650 nm. Indeks MBAS odczytuje się z krzywej wzorcowej. Procedura MBAS jest bardzo pracochłonna i wymaga użycia toksycznego rozpuszczalnika – chloroformu lub dichlorometanu [3, 4]. Z tego powodu poszukuje się nowych, wygodniejszych i bezpieczniejszych metod oznaczania anionowych SPC. Uproszczenie metody MBAS polega na zmniejszeniu objętości rozpuszczalnika i eliminacji kolejnych etapów ekstrakcji, a także eliminacji filtracji [4].

3. MIARECZKOWANIE BARWNIKAMI TIAZYNOWYMI

Metoda ilościowego oznaczania środków powierzchniowo czynnych za pomocą barwnika tiazynowego polega na miareczkowaniu roztworu analitu standaryzowanym roztworem barwnika, z jednoczesnym pomiarem absorbancji. Pomiar prowadzi się przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji barwnika (dla błękitu metylenowego 660 nm), a jako detektor można wykorzystać sondę zanurzeniową. Podstawą oznaczenia jest tworzenie się par jonowych surfaktant–barwnik. Zjawisko to powoduje, że podczas miareczkowania ilość promieniowania zaabsorbowanego przez wolne cząsteczki barwnika zależy od ilości surfaktanta w próbce. Stężenie analitu odczytuje się z krzywej wzorcowej, która jest zależnością stężenia od ilości titranta potrzebnej do uzyskania pewnej zdefiniowanej wartości absorbancji [3, 4].

Metoda miareczkowa jest dużo szybsza niż metoda MBAS. Główną jej zaletą jest nieużywanie toksycznego rozpuszczalnika organicznego. Dodatkowo proces analizy może być przeprowadzony przy użyciu automatycznego titratora. Metoda wymaga minimalnego wysiłku ze strony analityka ze względu na brak konieczności przygotowywania próbek do miareczkowania. Zakres oznaczenia zależy od wartości absorbancji w punkcie końcowym miareczkowania [3, 4].

Wynik miareczkowania zależy od różnych czynników, np. pH i siły jonowej roztworu analitu oraz rodzaju analitu. Przy wyborze barwnika ważny jest jego współczynnik molowej ekstynkcji. Barwnik dobiera się w zależności od stężenia analizowanego surfaktanta [5].

4. METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano krzywe miareczkowania dodecylosiarczanu sodu (SDS) roztworem błękitu orto-toluidynowego (BT). Oba odczynniki pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Automatyczne miareczkowanie przeprowadzono za pomocą biurety Titronic 500 (SI Analytics). Analit w ilości zależnej od jego stężenia

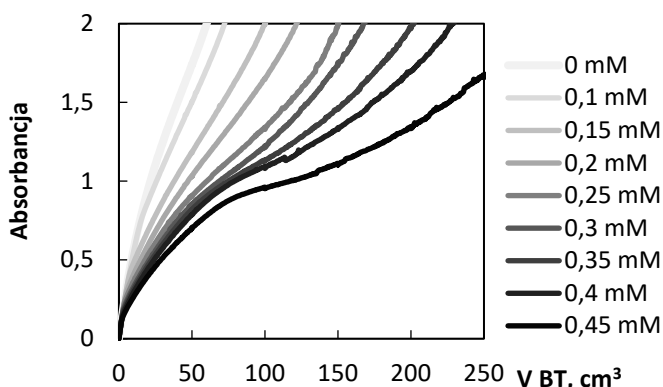
(tabela 1) wprowadzano do naczynia reakcyjnego umieszczonego na mieszadle magnetycznym. Barwnik dozowano porcjami o objętości $0,5 \text{ cm}^3$, co 10 sekund. Absorbancję roztworu mierzono przy długości fali 640 nm , stosując sondę zanurzeniową Optrode® (Metrohm) o długości drogi optycznej 10 mm . Do sterowania pomiarem i rejestracji wyników zastosowano dedykowane oprogramowanie ChemiON.

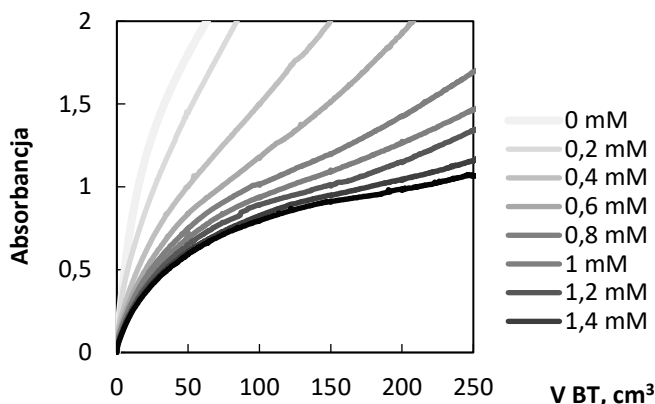
Tabela 1. Charakterystyka układów pomiarowych

Table 1. Characteristics of measuring systems

Seria pomiarowa	Objętość analitu, cm^3	Zakres stężeń analitu, $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Stężenie barwnika, $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$
A	50	0,1–0,45	0,035
B	20	0,2–1,6	0,025
C	10	0,2–1,8	0,02

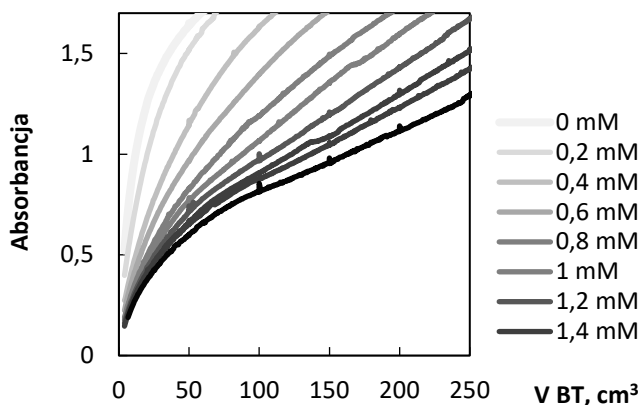
Analizie poddano sześć zestawów krzywych miareczkowania roztworów SDS standardowym roztworem BT. Krzywe miareczkowania pod względem kształtu różnią się w zależności od stężenia analitu. W obszarze małych stężeń SDS (serie A i B) posiadają punkt przegięcia pomiędzy odcinkami wypukłym i wklęsłym (rys. 1 i 2). Wraz ze wzrostem stężeń SDS (serie C) krzywa miareczkowania w całym zakresie jest krzywą wypukłą (rys. 3). Na wszystkich wykresach można natomiast zaobserwować, że wraz ze wzrostem objętości błękitu toluidynowego następuje wzrost absorbancji. Jednocześnie widać, że im większe stężenie środka powierzchniowo czynnego, tym większy jest kąt nachylenia krzywych miareczkowania. Kształt krzywych miareczkowania SDS roztworem błękitu toluidynowego jest specyficzny, tzn. charakteryzuje się brakiem charakterystycznych miejsc pozwalających na wskazanie punktu końcowego miareczkowania. Jednakże z uwagi na wyżej opisaną zależność nachylenia krzywej od stężenia SDS w celu ilościowego oznaczenia analitu można posłużyć się metodą krzywej wzorcowej.

Rys. 1. Zestaw krzywych miareczkowania A; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)Fig. 1. A set of titration curves A; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)



Rys. 2. Zestaw krzywych miareczkowania B; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Fig. 2. A set of titration curves B; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)



Rys. 3. Zestaw krzywych miareczkowania C; w legendzie podano stężenia roztworów SDS ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

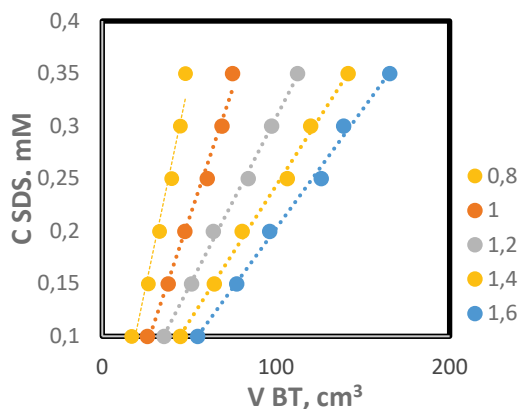
Fig. 3. A set of titration curves C; the legend gives concentrations of SDS solutions ($\text{mM} \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

5. KRZYWE KALIBRACYJNE OTRZYMANE PRZY ZDEFINIOWANEJ WSRTOŚCI ABSORBANCJI

Na podstawie krzywych miareczkowania wykreślono zależności stężenia analitu od objętości titranta potrzebnej do uzyskania pewnej zadanej wartości absorbancji. W tabelach 2–4 podano równania opisujące wyznaczone zależności oraz dokładność interpolacji, R^2 . Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że zależności stężenia SDS od objętości barwnika potrzebnej do uzyskania pewnej zadanej wartości absorbancji są liniami prostymi. Korelacja pomiędzy danymi doświadczalnymi i równaniami regresji jest bardzo dobra – na ogół wartość współczynnika R^2 przekracza 0,99. Dzięki temu równania zamieszczone

w tabelach, jak również równania dla pośrednich wartości absorbancji w poszczególnych seriach pomiarowych mogą służyć jako linie kalibracyjne do ilościowego oznaczania SDS w roztworach. Jak widać, dobrej jakości linie kalibracyjne można uzyskać w szerokim zakresie zadanych wartości absorbancji, jednak na ogół najlepsze wyniki uzyskuje się dla absorbancji równej od 1,2 do 1,5. Przedstawione rezultaty są zgodne z danymi literaturowymi [3].

Równania linii kalibracyjnych poddano dodatkowej analizie, polegającej na zbadaniu zależności pomiędzy wartością współczynnika kierunkowego linii kalibracyjnej aadaną wartością absorbancji. Na podstawie otrzymanych wykresów można stwierdzić, że we wszystkich badanych seriach pomiarowych współczynnik kierunkowy maleje wraz ze wzrostem zadanej wartości absorbancji (rys. 4–6). Zależność z dobrą dokładnością opisuje równanie potęgowe. Istnienie zdefiniowanej zależności pomiędzy współczynnikiem kierunkowym a wartością absorbancji pozwala na optymalizację krzywej kalibracyjnej do oznaczania stężeń SDS.



Rys. 4. Krzywe wzorcowe do oznaczania stężeń SDS na podstawie zadanych wartości absorbancji podanych w legendzie, wyznaczone na podstawie serii pomiarowej A

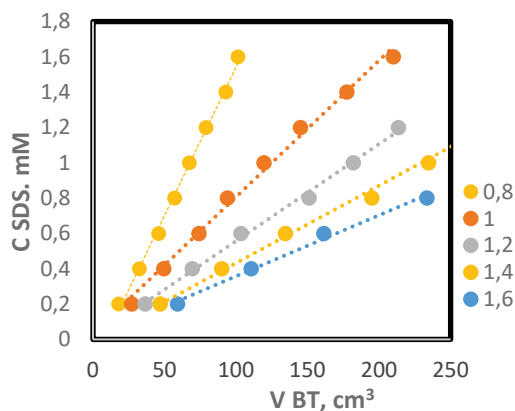
Fig. 4. Calibration curves for determining SDS concentration based on the absorbance values given, in the legend determined on the basis of measurement series A

Tabela 2. Charakterystyka krzywych wzorcowych wyznaczonych na podstawie zadanych wartości absorbancji w serii pomiarowej A

Table 2. Characteristics of standard curves determined on the basis of the absorbance values given in the measurement series A

Abs	Równanie linii kalibracyjnej	R ²
1,1	$y = 0,0078x - 0,485$	0,9735
1,3	$y = 0,0049x - 0,0347$	0,9889
1,5	$y = 0,0032x - 0,0134$	0,9975
1,7	$y = 0,0026x - 0,0151$	0,9959
1,9	$y = 0,0023x - 0,0245$	0,9944

y – stężenie analitu w mM, x – objętość titranta w cm³



Rys. 5. Krzywe wzorcowe do oznaczania stężeń SDS na podstawie zadanych wartości absorbancji podanych w legendzie, wyznaczone na podstawie serii pomiarowej B

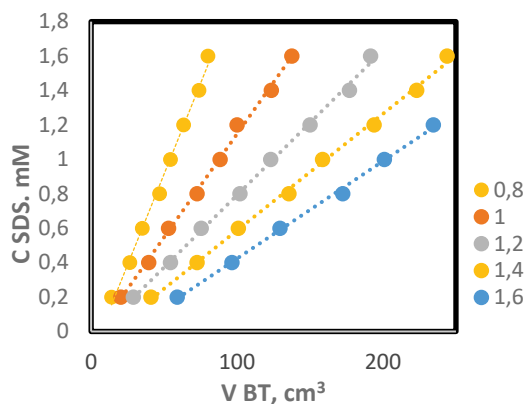
Fig. 5. Calibration curves for determining SDS concentration based on the absorbance values given, in the legend determined on the basis of measurement series B

Tabela 3. Charakterystyka krzywych wzorcowych wyznaczonych na podstawie zadanych wartości absorbancji w serii pomiarowej B

Table 3. Characteristics of standard curves determined on the basis of the absorbance values given in the measurement series B

Abs	Równanie linii kalibracyjnej	R ²
0,8	$y = 0,0211x - 0,1402$	0,9951
1	$y = 0,012x - 0,525$	0,9971
1,2	$y = 0,0084x - 0,0478$	0,9977
1,4	$y = 0,0068x - 0,09$	0,9978
1,6	$y = 0,0057x - 0,1424$	0,9977

y – stężenie analitu w mM, x – objętość titranta w cm³



Rys. 6. Krzywe wzorcowe do oznaczania stężeń SDS na podstawie zadanych wartości absorbancji podanych w legendzie, wyznaczone na podstawie serii pomiarowej C

Fig. 6. Calibration curves for determining SDS concentration based on the absorbance values given, in the legend determined on the basis of measurement series C

Tabela 4. Charakterystyka krzywych wzorcowych wyznaczonych na podstawie zadanych wartości absorbancji w serii pomiarowej C

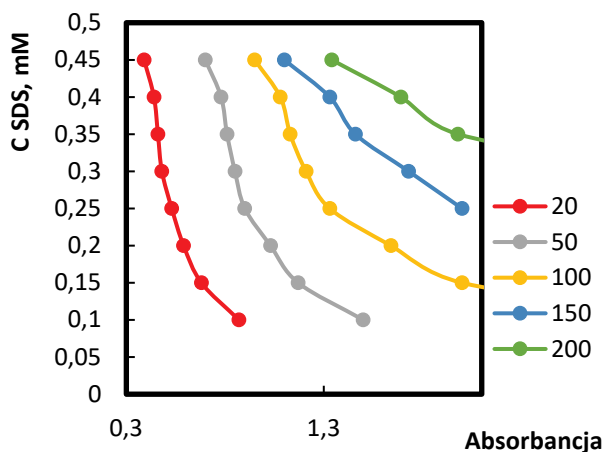
Table 4. Characteristics of standard curves determined on the basis of the absorbance values given in the measurement series C

Abs	Równanie linii kalibracyjnej	R ²
0,8	$y = 0,0168x - 0,1392$	0,9972
1	$y = 0,0077x - 0,0338$	0,9936
1,2	$y = 0,0055x - 0,0081$	0,9963
1,4	$y = 0,0044x - 0,0062$	0,9925
1,6	$y = 0,0035x - 0,0125$	0,9923

y – stężenie analitu w mM, x – objętość titranta w cm³

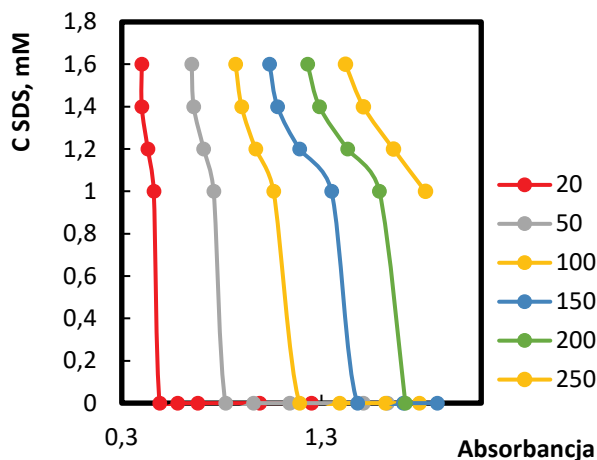
6. KRZYWE KALIBRACYJNE OTRZYMANE PRZY ZADANEJ OBJĘTOŚCI TITRANTA

Alternatywną metodą analizy krzywych miareczkowania może być wykorzystanie zależności stężenia analitu od absorbancji mieszaniny analit–barwnik, oznaczonej po jednorazowym wprowadzeniu określonej dawki barwnika. W celu sprawdzenia słuszności tej tezy z krzywych miareczkowania odczytano odpowiednie wartości absorbancji w sposób pokazany przykładowo dla dwóch wybranych wartości objętości titranta. Na tej podstawie wykreślono zależności stężenia SDS od absorbancji dla kilku wybranych objętości BT (rys. 7–9).



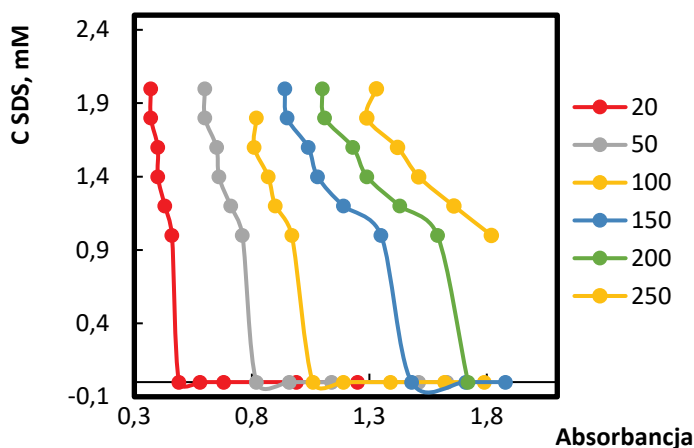
Rys. 7. Zależności stężenia SDS od wartości absorbancji oznaczonej po dodaniu określonej objętości barwnika, uzyskane na podstawie serii pomiarowej A; objętości barwnika wyrażono w cm³

Fig. 7. Dependence of SDS concentration on absorbance value determined after adding a specific dye volume obtained on the basis of measurement series A; dye volumes are expressed in cm³



Rys. 8. Zależności stężenia SDS od wartości absorancji oznaczonej po dodaniu określonej objętości barwnika, uzyskane na podstawie serii pomiarowej B; objętości barwnika wyrażono w cm^3

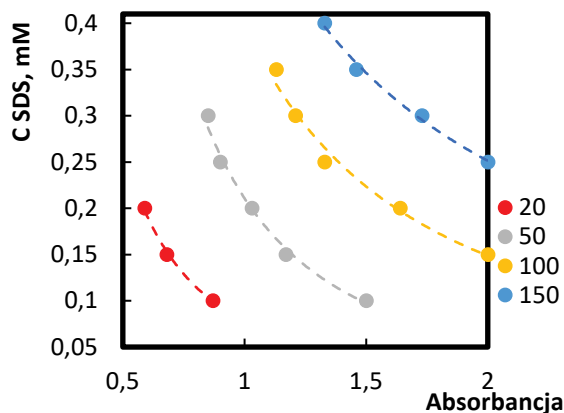
Fig. 8. Dependence of SDS concentration on absorbance value determined after adding a specific dye volume obtained on the basis of measurement series B; dye volumes are expressed in cm^3



Rys. 9. Zależności stężenia SDS od wartości absorancji oznaczonej po dodaniu określonej objętości barwnika, uzyskane na podstawie serii pomiarowej C; objętości barwnika wyrażono w cm^3

Fig. 9. Dependence of SDS concentration on absorbance value determined after adding a specific dye volume obtained on the basis of measurement series C; dye volumes are expressed in cm^3

Otrzymane wykresy we wszystkich przypadkach są krzywoliniowe. Dodatkowo niektóre z nich w pewnych zakresach stężeń są niemal równoległe do osi wykresu, co uniemożliwia zastosowanie ich jako linii kalibracyjnych. Z tego względu, na podstawie zależności pokazanych na rysunkach 7–9, wyznaczono krzywe kalibracyjne do ilościowego oznaczania SDS poprzez wyselekcjonowanie z rysunków tych części wykresów, dla których istnieje wyraźna zależność pomiędzy absorancją a stężeniem analitu (rys. 10–12). Równania linii kalibracyjnych i dokładność ich dopasowania do punktów doświadczalnych zebrano w tabelach 5–7.



Rys. 10. Krzywe wzorcowe do oznaczania stężeń SDS na podstawie zdefiniowanej objętości barwnika, wyznaczone na podstawie serii pomiarowej A

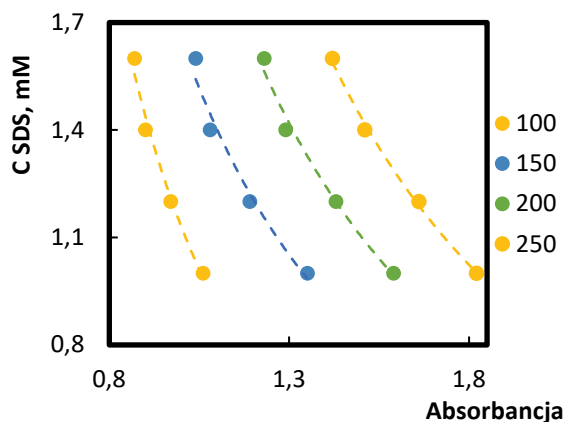
Fig. 10. Standard curves for determining SDS concentrations based on a defined dye volume, determined on the basis of measurement series A

Tabela 5. Charakterystyka krzywych wzorcowych wyznaczonych na podstawie zadanych objętości barwnika w serii pomiarowej A

Table 5. Characteristics of the calibration curves determined on the basis of the dye volume set points in measurement series A

Objętość barwnika, cm ³	Równanie linii kalibracyjnej	R ²
20	$y = 0,0775x^{-1,769}$	0,9968
50	$y = 0,2109x^{-1,903}$	0,9931
100	$y = 0,3973x^{-1,417}$	0,9865
150	$y = 0,5444x^{-1,115}$	0,9939

y – stężenie analitu w mM, x – absorbancja



Rys. 11. Krzywe wzorcowe do oznaczania stężeń SDS na podstawie zdefiniowanej objętości barwnika, wyznaczone na podstawie serii pomiarowej B

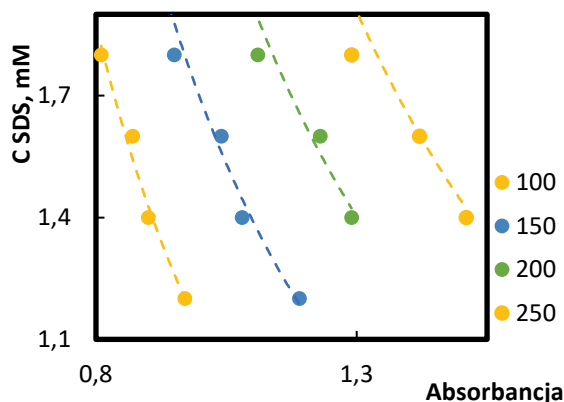
Fig. 11. Standard curves for determining SDS concentrations based on a defined dye volume, determined on the basis of measurement series B

Tabela 6. Charakterystyka krzywych wzorcowych wyznaczonych na podstawie zadanych objętości barwnika w serii pomiarowej B

Table 6. Characteristics of the calibration curves determined on the basis of the dye volume set points in measurement series B

Objętość barwnika, cm ³	Równanie linii kalibracyjnej	R ²
100	$y = 1,1309x^{-2,292}$	0,9855
150	$y = 1,2088x^{-2,552}$	0,9971
200	$y = 1,5259x^{-1,84}$	0,9975
250	$y = 3,0502x^{-1,858}$	0,9976

y – stężenie analitu w mM, x – absorbancja



Rys. 12. Krzywe wzorcowe do oznaczania stężeń SDS na podstawie zdefiniowanej objętości barwnika, wyznaczone na podstawie serii pomiarowej C

Fig. 12. Standard curves for determining SDS concentrations based on a defined dye volume, determined on the basis of measurement series C

Tabela 7. Charakterystyka krzywych wzorcowych wyznaczonych na podstawie zadanych objętości barwnika w serii pomiarowej C

Table 7. Characteristics of the calibration curves determined on the basis of the dye volume set points in measurement series C

Objętość barwnika, cm ³	Równanie linii kalibracyjnej	R ²
100	$y = 1,1309x^{-2,292}$	0,9855
150	$y = 1,6496x^{-1,717}$	0,9758
200	$y = 2,2545x^{-1,764}$	0,9897
250	$y = 3,0502x^{-1,858}$	0,9976

y – stężenie analitu w mM, x – absorbancja

7. PODSUMOWANIE

Zmodyfikowana metoda ilościowego oznaczania surfaktantów, polegająca na wprowadzeniu do określonej objętości roztworu analitu zdefiniowanej ilości barwnika i pomiarze absorbancji tej mieszaniny, w znaczny sposób przyspiesza

i ułatwia analizę. W celu otrzymania dobrej jakości krzywej wzorcowej do ilościowego oznaczania surfaktanta należy właściwie dobrać dawki analitu i barwnika. Dawki te są uzależnione od zakresu oznaczanych stężeń surfaktanta oraz stężenia barwnika. Właściwy dobór parametrów oznaczenia pozwala uzyskać bardzo dobrą korelację pomiędzy punktami krzywej wzorcowej i równaniem regresji, mieszczącą się w zakresie 0,98–0,99. Wadą zmodyfikowanej metody ilościowego oznaczania surfaktantów, w porównaniu ze standardową metodą miareczkowania analitu do uzyskania zdefiniowanej wartości absorbancji, jest mniejszy zakres stężeń krzywych kalibracyjnych.

Stosowane skróty:

- MBAS – **M**ethylene **B**lue **A**ctive **S**ubstances assay, metoda indeksu błękitu metylenowego (BM)
BT – **B**łękit **T**oluidynowy
SDS – **D**odecylosiarczan **S**odu, organiczny związek chemiczny

LITERATURA

- [1] GEORGE A., WHITE G.: Optimization of the methylene blue assay for anionic surfactants added to estuarine and marine water. School of Biosciences, Cardiff University, 1999.
- [2] WĄSIK A.: Oznaczanie zawartości surfaktantu anionowych metodą pomiaru indeksu błękitu metylenowego. Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Gdańska, 2017.
- [3] ZIÓŁKOWSKA D., LAMKIEWICZ J., SHYICHUK A.: Determination of Sodium Dodecyl Sulfate by Means of Photometric Titration with o-Totuidine Blue Bye. Journal of Surfactants and Detergents, 2018.
- [4] ZIÓŁKOWSKA D., SHYICHUK A.: Determination of Anionic Surfactants by Means of Photometric Titration with Methelene Blue Dye. Journal of Surfactants and Detergents, 21, 2016, 751–756.
- [5] ZIÓŁKOWSKA D., SHYICHUK A., SYROTYŃSKA I.: Sposób ilościowego oznaczania surfaktantów anionowych w roztworach wodnych, zgłoszenie patentowe, UTP Bydgoszcz.

THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF SODIUM DODECYL SULPHATE BY MODIFIED PHOTOMETRIC TITRATION METHOD

Summary: The aim of this thesis was to develop a modified method for photometric determination of anionic surfactant (SDS) as well as to compare this new method with the standard procedure. In the practical part presented are results of the analysis of the photometric titration curves obtained in the system: surfactant – thiazine dye. The modified method of surfactant determination consists of introducing into the analyte solution a large dose of the dye, measuring the absorbance and reading the concentration from the calibration curve. Such procedure accelerates considerably the quantitative determination of SDS while maintaining the accuracy characteristic of the standard titrimetric method.

Key words: anionic surfactant, SDS, titration, titrimetric method