

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246800 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438848**

(22) Data zgłoszenia: **2021.08.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.03.06 BUP 10/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.10 WUP 10/2025**

(51) MKP:

G01N 21/82 (2006.01)

G01N 31/16 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
**POLITECHNIKA BYDGOSKA IM. JANA
I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH, Bydgoszcz, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
**DOROTA ZIÓLKOWSKA, Bydgoszcz, PL
JAN LAMKIEWICZ, Bydgoszcz, PL
OLEKSANDR SHYICHUK, Bydgoszcz, PL**
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Piotr Jankowski, Bydgoszcz, PL

(54) Tytuł:

**Sposób wyznaczania punktu końcowego w miareczkowej metodzie oznaczania stężeń
dodecylosiarczanu sodu**

PL 246800 B1

Opis wynalazku

Sposób wyznaczania punktu końcowego w miareczkowej metodzie oznaczania stężeń dodecylosiarczanu sodu metodą miareczkowania roztworem polimeru kationowego (np. poli(chloroku diallilodimetyloamonowego)), przeznaczony do zastosowania w przemyśle chemicznym, kosmetycznym oraz farmaceutycznym.

Do powszechnie stosowanych technik analizy surfaktantów jonowych należy miareczkowanie potencjometryczne lub nefelometryczne. Procedura miareczkowania potencjometrycznego, opisana w notatce technicznej [1], jest przeznaczona do oznaczania surfaktantów anionowych i polega na miareczkowaniu próbki analitu mianowanym roztworem surfaktanta kationowego. Rejestracja punktu końcowego następuje za pośrednictwem elektrody jonoselektywnej (ISE). Niedogodnością takiego rozwiązania jest powolna zmiana sygnału oraz czułość ISE na substancje organiczne z grupy amin alifatycznych. Z kolei procedury analizy surfaktantów anionowych za pomocą surfaktanta kationowego, opisane w notatkach technicznych [2,3] do rejestracji punktu końcowego wykorzystują pomiary nefelometryczne [2,3]. Ten tryb pomiaru jest odpowiedni także w przypadku zastosowania jako titranta roztworu polimeru kationowego [4,5]. Do rejestracji zmian zmętnienia mieszaniny analit-titrant stosuje się różnego rodzaju detektory optyczne. Należą do nich między innymi sondy zanurzeniowe [2-4,6].

Przykład 1 [2,3]

Miareczkowanie roztworu surfaktanta anionowego przeprowadza się surfaktantem kationowym (handlowy odczynnik mianowany TEGO trant A100). Ciągły pomiar absorbancji przy długości fali 610 nm wykonuje się za pomocą optycznego miernika zanurzeniowego Spektrode. Punktem końcowym miareczkowania jest określona wartość sygnału (ok. 69 mV). Wadą opisanej metody jest ograniczony zakres stężeń oznaczanych próbek, spowodowany małymi wartościami stałych oddziaływania surfaktant-surfaktant.

Przykład 2 [6]

Roztwory dodecylosiarczanu sodu miareczkuje się mianowanym roztworem poli(chloroku diallilodimetyloamonowego) o stężeniu 1 mM. Absorbancja mieszaniny jest rejestrowana w trybie ciągłym za pomocą sondy zanurzeniowej Optrode, przy długości fali 574, 610 lub 660 nm. Możliwe jest stosowanie alternatywnych sposobów wyznaczania punktu końcowego miareczkowania. Stężenie analitu wyznacza się na podstawie krzywej wzorcowej. Wadą procedury jest mały zakres stężeń analitu, ograniczony adhezją cząstek asocjatu surfaktant – polimer do ścianek okienka pomiarowego sondy.

Aby zapobiec zanieczyszczeniu układu optycznego powstającym w trakcie miareczkowania osadem stosuje się zewnętrzne czujniki optyczne. Zaproponowano wykorzystanie czujników światłowodowych, emitujących wiązkę światła białego i pracujących w trybie transmisji [6] lub odbicia promieniowania [5]. W obu przypadkach wada metody polega na konieczności precyzyjnego doboru parametrów geometrycznych układu pomiarowego oraz czułość na zmiany poziomu oświetlenia zewnętrznego.

Przykład 3 [5]

Miareczkowanie roztworu surfaktanta anionowego przeprowadza się polimerem kationowym (poli(chlorek diallilodimetyloamonowy)). Ciągły pomiar zmętnienia wykonuje się za pomocą czujnika światłowodowego CR100. Punktem końcowym miareczkowania jest pojawienie się oscylacji sygnału czujnika.

W celu uproszczenia konstrukcji układu pomiarowego jako detektor zewnętrzny z powodzeniem zastosowano czujnik CCD do monitorowania zmian zmętnienia mieszaniny surfaktant – polimer. [7]

Przykład 4 [7]

Sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania surfaktanta polimerem obejmuje szereg kroków. Pierwszy z nich polega na rejestrowaniu obrazu naczynia analitycznego przez kamerę w trakcie miareczkowania. Następne obejmują procedurę analizy zarejestrowanych obrazów, zmierzającą do wyznaczenia wymiaru fraktalnego. Punktem końcowym miareczkowania jest objętość titranta, przy której następuje gwałtowny wzrost wymiaru fraktalnego. Wadą rozwiązania jest rozbudowany aparat obliczeniowy.

Wspólną cechą pomiarów zmętnienia prowadzonych za pomocą zewnętrznych czujników optycznych w zakresie promieniowania widzialnego jest podatność na zniekształcenie wyników pod wpływem zmian natężenia oświetlenia układu pomiarowego. Stąd w niniejszym rozwiązaniu zaproponowano pomiar za pomocą czujnika pracującego w zakresie promieniowania podczerwonego.

- [1] Potentiometric determination of anionic and cationic surfactants with surfactant electrodes. Metrohm Application Bulletin 233/4 e
- [2] Lauryl sulphate by photometric/turbidimetric titration. Ti Application Note No. T-55. Metrohm.
- [3] Lauryl ether sulphate by photometric/turbidimetric titration. Ti Application Note No. T-56. Metrohm.
- [4] zgłoszenie patentowe P.431025 z dn. 3-09-2019
- [5] zgłoszenie patentowe P.432392 z dn. 24-12-2019
- [6] D. Ziółkowska, J. Lamkiewicz, A. Shyichuk, Determination of Sodium Dodecyl Sulfate via Turbidimetric Titration with Poly(Diallyldimethylammonium Chloride), J. Surfact. Deterg. 2020, 23, 913–920.
- [7] zgłoszenie patentowe P.435505 z dn. 28-09-2020

W sposobie według wynalazku zastosowano układ pomiarowy pracujący w bliskiej podczerwieni do rejestracji postępu reakcji podczas oznaczania stężeń dodecylosiarczanu sodu metodą miareczkowania roztworem polimeru kationowego (np. poli(chloroku diallilodimetyloamonowego)) w roztworach wodnych metodą miareczkowanie roztworem polimeru kationowego (np. poli(chlorkiem diallilodimetyloamonowym) – PDDA).

Oznaczenie sprowadza się do miareczkowania roztworu surfaktanta anionowego roztworem polimeru kationowego o określonym stężeniu, z jednoczesnym pomiarem natężenia promieniowania podczerwonego przechodzącego przez badany roztwór. Błąd oznaczenia nie przekracza 3%.

Układ pomiarowy złożony jest ze źródła promieniowania elektromagnetycznego o mocy 1–5 W, emitującego fale o długości 800–1000 nm (promieniowanie IR) oraz z detektora promieniowania. Źródło umieszcza się naprzeciw detektora, na zewnątrz naczynia reakcyjnego.

Istota sposobu detekcji punktu końcowego w miareczkowej metodzie oznaczania stężeń dodecylosiarczanu sodu, polega na tym, że w trakcie miareczkowania wyznacza się objętość titranta odpowiadającą osiągnięciu najmniejszej wartości sygnału detektora podczerwieni.

Detektor podczerwieni mierzy natężenie promieniowania emitowanego ze źródła umieszczonego na zewnątrz naczynia reakcyjnego, naprzeciw detektora. Długość fali promieniowania emitowanego ze źródła podczerwieni mieści się w zakresie od 800–1000 nm, a moc diody IR wynosi od 1–5 W.

Miareczkowanie prowadzi się do momentu uformowania cząstek osadu, będącego trudno rozpuszczalnym asocjatem surfaktant-polimer, czemu towarzyszy pojawienie się oscylacji sygnału detektora. Punktem końcowym miareczkowania jest objętość titranta, przy której zarejestrowano najmniejszą wartość sygnału detektora. Wartość ta odpowiada związaniu wszystkich cząsteczek surfaktanta przez polimer.

Sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania pokazano na fig. 1.

Stężenie analitu odczytuje się z krzywej kalibracyjnej, będącej zależnością stężenia surfaktanta od objętości titranta w punkcie końcowym miareczkowania.

Krzywą kalibracyjną z bardzo dobrą dokładnością opisuje równanie linii prostej.

Sposób wyznaczania krzywej kalibracyjnej ilustruje fig. 2.

Korzystne skutki wynalazku

- Procedura analizy jest nieskomplikowana. Nie wymaga stosowania dodatkowych odczynników, np. wskaźników.
- Analizie można poddać roztwór barwny.
- Zakres oznaczenia jest bardzo szeroki.
- Układ pomiarowy charakteryzuje się prostą konstrukcją i niewielkimi wymaganiami sprzętowymi.
- Naczynie reakcyjne może mieć dowolną średnicę.
- Mierzony sygnał nie ulega zniekształceniu na skutek zanieczyszczenia układu optycznego (brak kontaktu detektora z analitem), jak również pod wpływem zmian natężenia oświetlenia stanowiska pomiarowego (pomiar w zakresie promieniowania IR).

Wynalazek przedstawiono bliżej w przykładzie realizacji.

Analizie poddano roztwór dodecylosiarczanu sodu (SDS), który miareczkowano mianowanym roztworem poli(chloroku diallilodimetyloamonowego) (PDDA) o stężeniu 50 mmoli meru/dm³. Roztwór PDDA otrzymano przez rozcieńczenie handlowego poli(chloroku diallilodimetyloamonowego) ($M_{cz} =$

100.000–200.000, $M_{\text{meru}} = 161,5 \text{ g/mol}$, $C = 20\%$, $d = 1,04 \text{ g/cm}^3$) wodą destylowaną. Roztwory SDS otrzymano przez rozpuszczenie naważki dodecylosiarczanu sodu w wodzie destylowanej.

Do rejestracji zmian zmętnienia zastosowano układ pomiarowy złożony ze źródła promieniowania elektromagnetycznego w postaci diody Power LED o mocy 1 W, emitującej falę o długości 850 nm, oraz detektora promieniowania, którym był bardzo czuły konwerter przekształcający natężenie światła do postaci cyfrowej. Detektor rejestrował dane z rozdzielczością 16 bitów.

Oznaczenia wykonano w następujący sposób:

Do zlewki o objętości 200 cm^3 i średnicy 60 mm umieszczonej na mieszadle magnetycznym odmierzano 50 cm^3 roztworu SDS. Źródło promieniowania IR oraz detektor umieszczano na zewnątrz zlewki, przeciwległe i prostopadłe do ścianek zlewki. Próbkę miareczkowano roztworem PDDA, który dozowano co 10 sekund porcjami o objętości od 0,01 do $0,50 \text{ cm}^3$, zależnie od stężenia analitu, stosując umiarkowaną szybkość mieszania. Na podstawie wyników uzyskanych dla serii roztworów wzorcowych wyznaczono krzywą kalibracyjną (tabela 1). Cztery badane roztwory wodne SDS o znanej zawartości analitu zmiareczkowano analogicznie, jak roztwory wzorcowe. Następnie z krzywych miareczkowania odczytano objętości titranta w punkcie końcowym, a stężenia roztworów badanych wyliczono z równania krzywej kalibracyjnej (tabela 2).

Względny błąd oznaczenia stężeń roztworów badanych (bł.,%) obliczano ze wzoru:

$$\text{bł.} = (C_o - C_{\text{exp}}) \cdot 100 / C_o$$

gdzie: C_o , mg/dm^3 – rzeczywiste stężenie surfaktanta w roztworze analitu,

C_{exp} , mg/dm^3 – stężenie surfaktanta wyznaczone doświadczalnie.

Wyniki oznaczenia:

Tab. 1. Parametry krzywej wzorcowej do oznaczania stężeń SDS (r^2 – dokładność wyznaczenia krzywej kalibracyjnej)

Równanie krzywej kalibracyjnej:	r^2
$C[\text{mmol/dm}^3] = 0,9415 \cdot V_{\text{PDDA}}[\text{cm}^3]$	1,0000

Tab. 2. Wyniki oznaczenia stężeń roztworów SDS

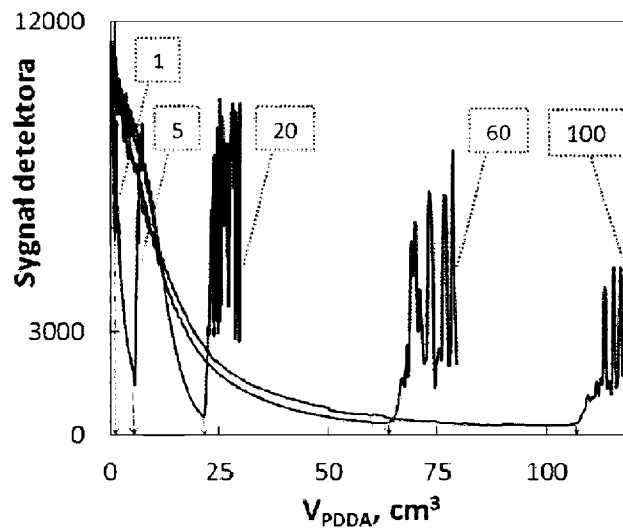
C_o , mmol/dm^3	V_{PDDA} , cm^3	C_{exp} , mmol/dm^3	δ , %
2	2,1	1,98	1,14
10	10,9	10,26	-2,62
40	42,6	40,11	-0,27
80	84,5	79,56	0,55

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób detekcji punktu końcowego w metodzie oznaczania stężeń dodecylosiarczanu sodu na drodze miareczkowania wodnym roztworem polimeru poli(chlorku diallilodimetyloamonoowego), **znamienny tym**, że w trakcie miareczkowania wyznacza się objętość titranta odpowiadającą osiągnięciu najmniejszej wartości sygnału detektora podczerwieni.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że detektor podczerwieni mierzy natężenie promieniowania emitowanego ze źródła umieszczonego na zewnątrz naczynia reakcyjnego, naprzeciw detektora.
3. Sposób wg zastrz. 2, **znamienny tym**, że długość fali promieniowania emitowanego ze źródła podczerwieni mieści się w zakresie od 800 do 1000 nm, a moc diody IR wynosi od 1 do 5 W.

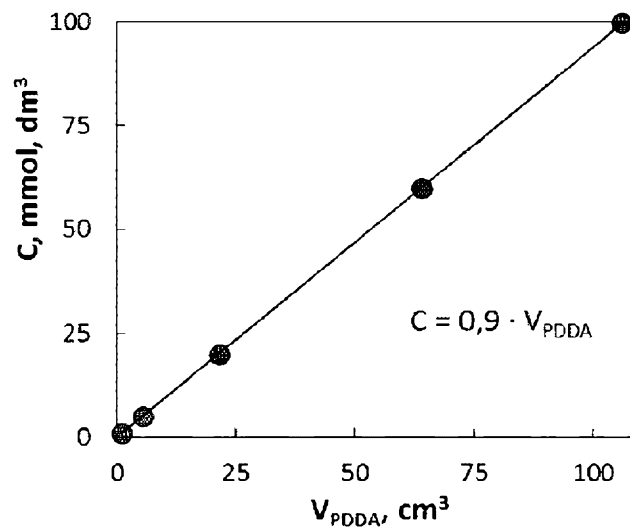
Rysunki

Fig.1



Krzywe miareczkowania roztworów dodecylsiarczanu sodu o podanych stężeniach [mmol/dm³] roztworem poli(chlorku diallilodimetyloamonowego). Strzałki wskazują objętości titranta w punkcie końcowym miareczkowania.

Fig.2



Krzywa kalibracyjna do oznaczania stężeń dodecylsiarczanu sodu (C), wyznaczona na podstawie wyników miareczkowania wzorców (rysunek 1). V_{PDDA} – objętość titranta w punkcie końcowym miareczkowania.