

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240648**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **431025**

(22) Data zgłoszenia: **03.09.2019**

(51) Int.Cl.

G01N 31/16 (2006.01)

G01N 21/83 (2006.01)

(54) **Sposób oznaczania stężenia surfaktantów anionowych w roztworach wodnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.03.2021 BUP 05/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

16.05.2022 WUP 20/22

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA BYDGOSKA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH,
Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DOROTA ZIÓŁKOWSKA, Bydgoszcz, PL
JAN LAMKIEWICZ, Bydgoszcz, PL
OLEKSANDR SHYICHUK, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Jankowski

PL 240648 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania stężenia surfaktantów anionowych w roztworach wodnych, który ma zastosowanie w szczególności do kontroli roztworów technologicznych.

Surfaktanty (związki powierzchniowo-czynne, ZPC) są powszechnie stosowane jako komponenty do produkcji środków do prania, czyszczenia i pielęgnacji ciała, jak również w rozmaitych dziedzinach techniki [1, 2].

Wiele z nich charakteryzuje się niekorzystnym wpływem na zdrowie człowieka oraz środowisko. Stąd wynika potrzeba monitorowania stężenia surfaktantów, zarówno w próbkach środowiskowych, jak i roztworach technologicznych.

Metody stosowane do analizy surfaktantów zostały opisane w podręcznikach, artykułach naukowych oraz dokumentach technicznych [3–10]. Zalicza się do nich chromatografię (SFC, TLC), spektroskopię (NMR, IR, UV-VIS, NIR, MS) oraz miareczkowanie potencjometryczne.

W praktyce przemysłowej najchętniej wykorzystuje się procedury niezawodne, o niewielkich wymaganiach sprzętowych. W grupie metod kolorymetrycznych najbardziej znana jest procedura MBAS (Methylene Blue Active Substances), która obejmuje kompleksowanie surfaktanta anionowego z barwnikiem Błękitem Metylenowym, a następnie ekstrakcję i pomiar spektrofotometryczny [5, 6]. Wadą metody MBAS jest stosowanie toksycznego rozpuszczalnika organicznego (chloroformu) do ekstrakcji kompleksu. Inne metody kolorymetryczne zaproponowane dla ilościowego oznaczania surfaktantów anionowych ([9, 10]) wykorzystują technikę miareczkowania analitu barwnikami kationowymi z ciągłą rejestracją absorbancji przy określonej długości fali. W tych rozwiązaniach za niedogodność można uznać brak możliwości analizy roztworów barwnych, szczególnie niebieskich i fioletowych.

Przykład 1 [5]

Wg metody MBAS kompleks surfaktanta z barwnikiem Błękitem Metylenowym zostaje wyekstrahowany do warstwy chloroformu. Zabarwienie ekstraktu jest proporcjonalne do zawartości surfaktanta. Metoda przewiduje ekstrakcję trójstopniową, z następującym po niej pomiarem absorbancji ekstraktu przy długości fali 652 nm. Procedura nadaje się do oznaczania sulfonianów, siarczanów oraz sulfoestrów alkilowych. Metodą MBAS nie można oznaczać soli kwasów tłuszczowych (mydeł). Do celów standaryzacji metodyki MBAS stosowane są liniowe alkilobenzenosulfoniany. W oznaczeniu przeszkadzają: organiczne sulfoniany, siarczany, karboksylany, fenole oraz nieorganiczne tiocyjanki, cyjaniany, azotany i chlorki, które mogą wspomagać przeniesienie Błękitu Metylenowego do fazy chloroformu. Przeszkadzają też surfaktanty kationowe oraz aminy.

Przykład 2 [9]

Do spektrofotometrycznego oznaczania stężeń surfaktantów anionowych w roztworach wodnych zastosowano Błękit Metylenowy. Wg procedury porcję analitu o znanej objętości miareczkuje się roztworem barwnika, rejestrując w sposób ciągły absorbancję mieszaniny roztworów przy długości fali z zakresu od 660 do 670 nm. Miareczkowanie prowadzi się do momentu osiągnięcia zadanej wartości absorbancji. Stężenie surfaktanta odczytuje się z krzywej kalibracyjnej, tj. zależności stężenia surfaktanta od objętości roztworu barwnika w punkcie końcowym miareczkowania.

Do analizy surfaktantów jonowych wykorzystuje się też metody miareczkowania potencjometrycznego lub nefelometrycznego. Procedura z notatki technicznej [11] polega na miareczkowaniu surfaktanta anionowego mianowanym roztworem surfaktanta kationowego z rejestracją punktu końcowego za pomocą elektrody jonoselektywnej (ISE). Niedogodnością takiego rozwiązania jest czułość ISE na substancje organiczne z grupy amin alifatycznych. Z kolei procedury opisane w notatkach technicznych [7, 8] są oparte na miareczkowaniu surfaktanta anionowego mianowanym roztworem surfaktanta kationowego z rejestracją punktu końcowego poprzez pomiary nefelometryczne [7, 8].

Przykład 3 [7, 8]

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 do oznaczania na skutek niskich stałych oddziaływania surfaktant-surfaktant.

W niniejszym rozwiązaniu proponuje się oznaczenie surfaktanta anionowego poprzez miareczkowanie roztworem kationowego polimeru. Polimer kationowy posiada większą gęstość ładunku niż kationowy surfaktant, co zapewnia większą stałą oddziaływania, a w konsekwencji – szerszy zakres oznaczania

oraz lepszą odporność na zmiany pH i siły jonowej. Dotąd stosowanie polimerów kationowych jako titrantów było ograniczone do oznaczania polimerów anionowych, przy czym procedura wymagała użycia barwnika Błękitu Toluidynowego jako wskaźnika [12].

1. Tadros T. F. *Applied Surfactants. Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2005.
2. *Chemistry and Technology of Surfactants*. Edited by Farn R.J. Blackwell Publishing Ltd, 2006.
3. Olkowska E., Ruman M., Kowalska A., Polkowska Ż., Determination of Surfactants in Environmental Samples. Part II. Anionic Compounds. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 2013, 20, 2, 331–342.
4. Olkowska E., Polkowska Ż., Namieśnik J., Analytical procedures for the determination of surfactants in environmental samples. *Talanta* 2012, 88, 1–13.
5. APHA Method 5540: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. ISBN 0-87553-207-1.
6. Regulation (EC) No. 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on Detergents
7. Lauryl sulphate by photometric/turbidimetric titration. Ti Application Note No. T-55. Metrohm.
8. Lauryl ether sulphate by photometric/turbidimetric titration. Ti Application Note No. T-56. Metrohm.
9. Shyichuk A., Ziółkowska D., Quantitative determination of anionic surfactants by means of photometric titration with Methylene Blue dye. *J. Surfact. Deterg.* 2016, 19, 2, 425–429.
10. Ziółkowska D., Lamkiewicz J., Shyichuk A., Determination of sodium dodecyl sulphate by means of photometric titration with o-Toluidine Blue dye. *J. Surfact. Deterg.* 2018, 21, 5, 751–756.
11. Potentiometric determination of anionic and cationic surfactants with surfactant electrodes. *Metrohm Application Bulletin* 233/4 e.
12. Mocchiutti P., Zanuttini M. A., Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method, *BioResources* 2007, 2(3), 399–407.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest sposób oznaczania stężeń surfaktantów anionowych w roztworach wodnych poprzez zastosowanie wodnego roztworu polimeru kationowego – PDDA, przy czym kontrolę zmętnienia prowadzi się za pomocą zanurzeniowej sondy fotometrycznej. Porcję analitu o znanej objętości miareczkuje się roztworem polimeru, rejestrując w sposób ciągły sygnał sondy dla mieszaniny roztworów. Miareczkowanie prowadzi się do momentu uformowania cząstek osadu. Stężenie surfaktanta (C) odczytuje się z krzywej kalibracyjnej w postaci $C = f(V)$ (gdzie V – objętość polimeru w ekstremum krzywej miareczkowania).

Roztwór surfaktanta miareczkuje się wodnym roztworem poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) z ciągłą rejestracją natężenia sygnału sondy fotometrycznej umieszczonej w analizowanym roztworze, która emituje promieniowanie o określonej długości fali, tak aby nie zachodziła absorpcja promieniowania przez roztwór analitu, przy czym sygnał sondy fotometrycznej wykorzystuje się w postaci napięcia lub absorbancji. Z krzywej miareczkowania w postaci zależności rejestrowanego sygnału od objętości poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) odczytuje się objętość titranta odpowiadającą wystąpieniu ekstremum na tej krzywej, a stężenie (C) surfaktanta odczytuje się z krzywej wzorcowej w postaci $C_{\text{surfaktanta}} = f(V_{\text{PDDA}})$, gdzie „V PDDA” jest objętością titranta odpowiadającą wystąpieniu ekstremum na krzywej miareczkowania.

Wodo-rozpuszczalny polimer, polichlorku dallilodimetyloamonowego (PDDA), tworzy z surfaktantem trudno rozpuszczalne asocjaty, w wyniku czego wraz ze wzrostem stężenia polimeru w roztworze surfaktanta następuje stopniowy wzrost zmętnienia mieszaniny, a następnie wytrącenie asocjatu surfaktant-PDDA w postaci gruboziarnistego osadu.

Podstawę oznaczenia stanowi miareczkowanie roztworu surfaktanta anionowego roztworem PDDA o określonym stężeniu, z jednoczesnym pomiarem absorbancji mieszaniny w zakresie światła widzialnego, np. za pomocą sondy zanurzeniowej Optrode (optrody), która w odróżnieniu od innych sond zanurzeniowych, ma możliwość wyboru długości fali w zakresie 470–660 nm, co pozwala optymalizować pomiar turbidymetryczny w roztworach barwnych.

W przypadku barwnych roztworów analitu wybiera się taką długość fali, której nie absorbuje barwny roztwór. Dodatkowym atutem sondy Optrode jest szklana obudowa, zapewniająca odporność na rozpuszczalniki organiczne.

Miareczkowanie prowadzi się do momentu uformowania cząstek osadu, któremu odpowiada ekstremum na krzywej fotometrycznego miareczkowania.

Sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania ilustruje fig.1. – krzywe miareczkowania roztworów surfaktanta anionowego o różnych stężeniach (C_i) roztworem PDDA. Strzałki wskazują objętości titranta w punkcie końcowym miareczkowania.

Sposób wyznaczania krzywej kalibracyjnej ilustruje fig.2. – krzywa kalibracyjna do oznaczania stężeń surfaktanta anionowego, wyznaczona na podstawie wyników miareczkowania wzorców o różnych stężeniach. Oznaczenia: C – stężenie surfaktanta, V – objętość PDDA w punkcie końcowym miareczkowania, a , b – współczynniki równania linii kalibracyjnej.

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

Zalety sposobu według wynalazku

- Procedura analizy jest nieskomplikowana i nie wymaga stosowania agresywnych rozpuszczalników organicznych.
- Procedura analizy nie wymaga stosowania dodatkowych wskaźników.
- Pomiar można prowadzić w roztworach barwnych, w szerokim zakresie długości fali.
- Krzywą kalibracyjną w szerokim zakresie stężeń opisuje równanie linii prostej.
- Niewielkie wymagania sprzętowe.

Sposób według wynalazku przedstawiono bliżej w przykładzie wykonania

Wodny roztwór PDDA o stężeniu 1 mmol meru/dm³ otrzymano przez rozcieńczenie handlowego poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) ($M = 161,5$ g/mol, $C = 20\%$, $d = 1,04$ g/cm³) wodą destylowaną. Podstawowy roztwór surfaktanta – dodecylosiarczanu sodu (SDS) o stężeniu 10 mmoli/dm³ otrzymano przez rozpuszczenie naważki SDS w wodzie destylowanej. Roztwory wzorcowe analitu do wyznaczenia linii kalibracyjnej uzyskano przez rozcieńczenie roztworu podstawowego wodą destylowaną.

Oznaczenia wykonano w następujący sposób: do zlewki umieszczonej na mieszadle magnetycznym odmierzano 45 cm³ roztworu surfaktanta. W roztworze umieszczano sondę zanurzeniową – Optrode. Próbkę miareczkowano roztworem PDDA, który dozowano co 10 sekund porcjami po 0,1 cm³, przy długości fali 510 nm, stosując delikatne mieszanie.

Na podstawie wyników uzyskanych dla serii roztworów wzorcowych wyznaczono krzywą kalibracyjną Tab. 1.

Pięć roztworów wodnych SDS o znanej zawartości analitu zmiareczkowano analogicznie, jak roztwory wzorcowe.

Następnie stężenia roztworów badanych odczytywano z krzywej kalibracyjnej Tab. 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/dm³] – rzeczywiste stężenie surfaktanta w roztworze analitu, C_{exp} [mg/dm³] – stężenie surfaktanta wyznaczone doświadczalnie.

Wyniki oznaczenia:

T a b e l a 1. Parametry krzywej wzorcowej do oznaczania stężeń SDS

Równanie krzywej kalibracyjnej:	$C[\text{mmol/dm}^3] = 0,0258 \cdot V \text{ PDDA}[\text{cm}^3] + 0,1265$
Zakres stężeń analitu (C):	0,2-4 mmol/dm ³
Dokładność wyznaczenia krzywej kalibracyjnej (R^2):	0,9977

T a b e l a 2. Wyniki oznaczeń stężeń roztworów SDS za pomocą standardowego roztworu PDDA

C_o , mmol/dm ³	V_{PDDA} , cm ³	C_{exp} , mmol/dm ³	bł., %
0,4	9,6	0,37	-6,5
0,6	18	0,59	-1,5
1	34	1,00	0,4
2	71	1,96	-2,1
4	151	4,02	0,6

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania stężeń surfaktantów anionowych w roztworach wodnych, **znamienny tym**, że roztwór surfaktanta miareczkuje się wodnym roztworem poli(chlorku diallilodimetyloamonoowego) z ciągłą rejestracją natężenia sygnału sondy fotometrycznej umieszczonej w analizowanym roztworze, która emituje promieniowanie o określonej długości fali, tak aby nie zachodziła absorpcja promieniowania przez roztwór analitu, przy czym sygnał sondy fotometrycznej wykorzystuje się w postaci napięcia lub absorbancji.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że z krzywej miareczkowania w postaci zależności rejestrowanego sygnału od objętości poli(chlorku diallilodimetyloamonoowego) odczytuje się objętość titranta odpowiadającą wystąpieniu ekstremum na tej krzywej.
3. Sposób wg zastrz. 1, 2, **znamienny tym**, że stężenie (C) surfaktanta odczytuje się z krzywej wzorcowej w postaci $C \text{ surfaktanta} = f(V \text{ PDDA})$, gdzie „V PDDA” jest objętością titranta odpowiadającą wystąpieniu ekstremum na krzywej miareczkowania.

Rysunki

Fig.1

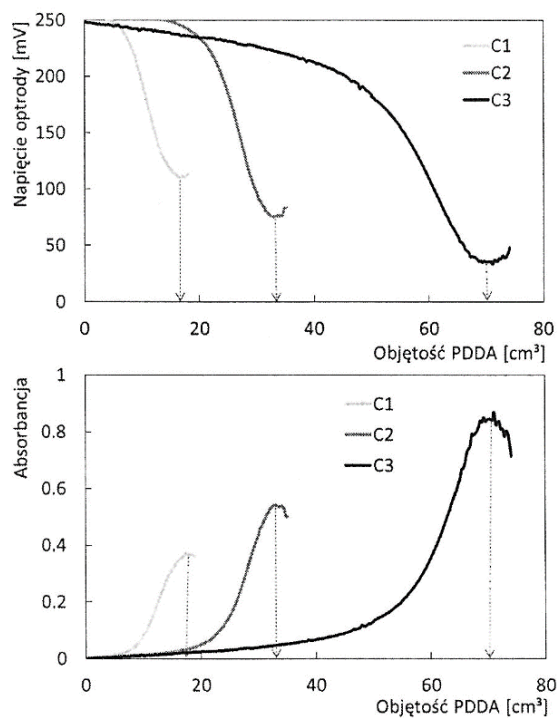


Fig.2

