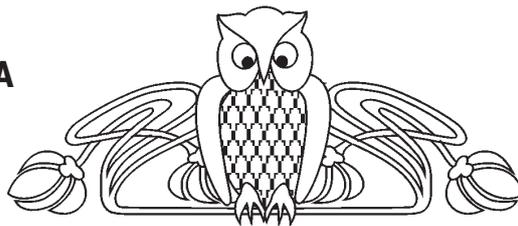




УДК 543.554.6:661.185

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С СОЛЯМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ



Е. С. Погорелова, Н. М. Макарова, Д. С. Иванов

Саратовский государственный университет
E-mail: jewel89@mail.ru

Исследованы физико-химические характеристики электродно-активных соединений тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония: стехиометрическое соотношение компонентов, растворимость, констант мембранного равновесия, экстракции и диссоциации органических ионообменников в фазе мембраны.

Ключевые слова: соли тетраалкиламмония, произведение растворимости, константа мембранного равновесия, константа диссоциации.

Physical and Chemical Parameters of Ion Associates of Sodium Tetraphenylborate and Dodecylsulfate with Tetraalkylammonium Salts

E. S. Pogorelova, N. M. Makarova, D. S. Ivanov

The physico-chemical characteristics of the electrode-active compounds of sodium tetraphenylborate and dodecylsulfate with tetraalkylammonium salts: stoichiometric ratio of components, solubility, equilibrium constants of the membrane, extraction and dissociation of organic ion exchangers in the membrane phase.

Keywords: tetraalkylammonium salts, solubility, equilibrium constants of the membrane, dissociation constant.

Введение

Катионные синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в производстве косметико-гигиенических препаратов, антистатиков и кондиционеров для тканей, бумажных изделий и т.д. Кроме того, благодаря своим антисептическим способностям они применяются в различных лекарственных средствах [1,2]. Наиболее широкоприменяемыми катионными ПАВ являются четвертичные аммониевые и алкилпиридиниевые соли [3].

Благодаря широкому применению катионных ПАВ важным аспектом является их экспрессное определение в различных объектах. Потенциометрические сенсоры с полимерными пластифицированными мембранами позволяют детектировать индивидуальные гомологи различных типов ПАВ или их суммарное содержание [3].

Для определения катионных ПАВ предложены электродно-активные соединения (ЭАС) цетилпиридиния и четвертичных аммониевых ос-

нований с анионными поверхностно-активными веществами [4], тетрафенилборатом [5, 6]. Такие потенциометрические электроды применимы для определения солей алкилпиридиния и тетраалкиламмония в фармацевтических препаратах, технологических объектах, сточных водах, а также для исследования процессов комплексообразования, оценки ККМ и других физико-химических величин [3].

Направленный выбор ионных пар, обеспечивающих оптимальные электрохимические аналитические характеристики электродов, на соответствующий тип ионных ПАВ возможен при наличии данных, раскрывающих природу возникновения электродного потенциала в таких системах и влияние на его формирование различных факторов. На основании таких исследований можно построить прогностическую модель выбора ЭАС для получения электродов с заданными электрохимическими характеристиками [3].

В настоящей работе были рассчитаны физико-химические характеристики (произведение растворимости, константы мембранного равновесия, константы диссоциации) органических ионообменников тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония в фазе мембраны, а также установлено стехиометрическое соотношение компонентов.

Материалы и методы исследования

В работе использовали соли тетраалкиламмония (бензилдиметилдодецил-, бензилдиметилтетрадециламмоний, диметилдистеарил-аммоний хлориды) с содержанием основного вещества 96–98%.

Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) М растворы КПАВ готовили по точным навескам препаратов; рабочие растворы $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М – последующим разбавлением.

Синтез электродно-активных соединений проводили по следующим методикам [3].

Синтез тетрафенилборатов тетраалкиламмония (ТФБ-ТАА). 50 мл 0,2%-ного раствора



тетрафенилбората натрия стабилизируют добавлением к нему гидроксида натрия до pH 9–10. В стакан ёмкостью 100 мл помещают 5 мл 2%-ного водного раствора КПАВ, подкисляют двумя каплями ледяной уксусной кислоты и порциями прибавляют 2 мл раствора тетрафенилбората натрия. Выпавший белый осадок растворяют при добавлении 10 мл этилового спирта и 2 мл раствора ацетона. Раствор нагревают до 70 °С на водяной бане, затем приливают дистиллированной воды до появления слабого помутнения. Выпавший белый творожистый осадок отфильтровывают на пористом фильтре с помощью вакуумного насоса. Высушивают осадок при температуре 50–60 °С в сушильном шкафу в течение 5–6 ч.

Синтез додецилсульфатов тетраалкиламмония (ДДС-ТАА). В стакан ёмкостью 200 мл вносили 50 мл $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) М раствора додецилсульфата натрия, добавляли 50 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соответствующего КПАВ. Образовавшийся осадок белого цвета отстаивали в течение 8 ч, затем отфильтровывали на фильтре Шотта (размер пор 40 нм), промывая осадок несколько раз дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов. Полноту удаления хлорид-ионов контролировали качественной реакцией с нитратом серебра. Конечный продукт представляет собой порошок белого цвета.

Плёночные селективные мембраны с поливинилхлоридной матрицей на основе ионных ассоциатов ЭАС изготавливают по следующей методике: в бюкс помещают навеску дибутилфталата, 3–5 мл тетрагидрофурана и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и небольшом нагревании (50–60 °С) добавляют навеску ЭАС и поливинилхлорид. $C_{\text{ЭАС}} = 0,1; 1; 3; 5\%$. Соотношение ПВХ:ДФ = 1:3. Перемешивание продолжают до полной гомогенизации смеси.

Мембранную композицию выливают в чашку Петри диаметром 95 мм и оставляют на воздухе до полного удаления растворителя [7,8]. Перед работой КПАВ-электроды кондиционировали 24 ч в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе определяемого иона.

Исследования объёмных свойств мембран при постоянном токе проводились с использованием четырехэлектродной схемы, состоящей из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрирующих) электродов. Напряжение на мембране при прохождении тока регистрировали с помощью двух электродов сравнения подключенных к высокоомному вольтметру В7-26. Источником поляризации служил гальваностат. Для контроля величины силы тока в цепи (5 мкА) нами использовался микроамперметр М244.

Потенциометрические измерения проводили на иономере универсальном И-160, с погрешностью ± 1 мВ; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3; индикаторный электрод – твердоконтактный (электронный проводник – графит) КПАВ-сенсор.

Результаты и их обсуждение

Состав электродно-активных соединений определяли методом осадительного потенциометрического титрования $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов хлоридов тетраалкиламмония растворами додецилсульфата или тетрафенилбората натрия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 1). Соотношение реагирующих компонентов находили по формуле:

$$\frac{n}{m} = \frac{C_{\text{ТАА}}}{C_{\text{титр}}} \cdot \frac{V_{\text{т.э.}}}{V_{\text{ал}}},$$

где $C_{\text{ТАА}}$ – концентрация ТАА, моль/л; $C_{\text{титр}}$ – концентрация титранта ДДСNa, ТФБNa, моль/л; $V_{\text{т.э.}}$ – объём титранта в точке эквивалентности, мл; $V_{\text{ал}}$ – объём аликвотной части ТАА, мл.

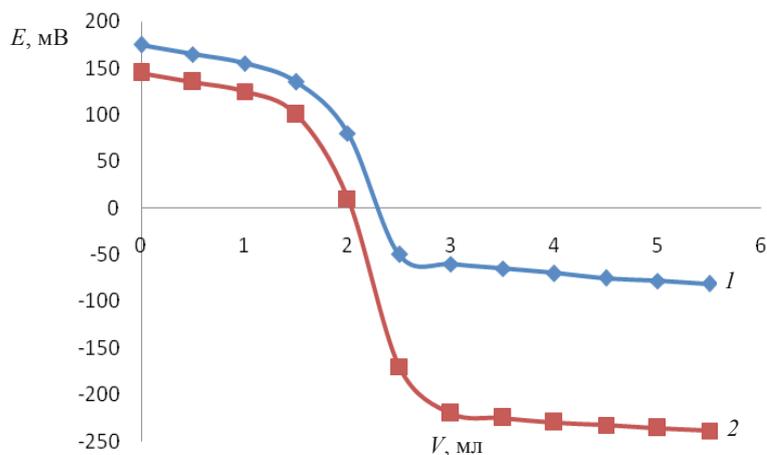


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ДМДСА додецилсульфатом (1) и тетрафенилборатом (2) натрия; $V_{\text{ДМДСА}} = 2,0$ мл; $C_{\text{ДМДСА}} = C_{\text{ДДС}} = C_{\text{ТФБ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л



Установлено что стехиометрическое соотношение компонентов в ионных ассоциатах ДДС-ТАА, ТФБ-ТАА составляет 1:1.

Условные значения произведений растворимости K_S труднорастворимых соединений определяли обработкой кривых осадительного потенциометрического титрования катионов тетраалкиламмония ($V_{ал}=1,2,3$ мл) додецилсульфатом или тетрафенилборатом натрия ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М). По кривой титрования определяли точку эквивалентности и значения соответствующих потенциалов электрода в точке после момента эквивалентности [9]. Все расчёты проводили исходя из предположения, что после точки эквивалентности электрод сохраняет функцию на додецилсульфат-анионы (тетрафенилборат-анионы), и концентрация свободных анионов титранта равна их аналитической концентрации. Формула для расчёта K_S с учётом вышеизложенных допущений имеет вид [9]:

$$K_S = 10^{\frac{E-E^0}{S}} \cdot \frac{C_{титр} (V - V_{тэ})}{V_{ал} + V}$$

где E – значение потенциала, найденное по кривой титрования после конечной точки титрования (КТТ), мВ; E^0 – стандартный потенциал, мВ; S – угловой коэффициент электродной функции, мВ/рС; $C_{титр}$ – концентрация титранта, М; $V_{тэ}$ – объём титранта в точке эквивалентности, мл; $V_{ал}$ – объём аликвотной части ТАА, мл; V – объём додецилсульфата (тетрафенилбората) натрия после конечной точки титрования, мл.

Величины условных произведений растворимости ионных ассоциатов тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония представлены в табл. 1. С увеличением длины углеводородного радикала и молекулярной массы соединений K_S уменьшается. Тетрафенилбораты и додецилсульфаты тетраалкиламмония обладают необходимыми для их использования в качестве ЭАС потенциометрических сенсоров свойствами: достаточно малорастворимы в воде, отличаются простотой получения, устойчивой агрегатной формой (выдерживают нагревание до 60 °С).

Таблица 1

Произведения растворимости электродно-активных веществ КПАВ-селективных мембран.

$$C_{ТАА} = C_{ДДС} = C_{ТФБ} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М } (n = 3, p = 0,95)$$

Органический ионообменник	pK_S	Растворимость, моль/л
БДМТДА-ДДС	9,67±0,13	$1,5 \cdot 10^{-5}$
БДМДДА-ДДС	7,65±0,09	$1,5 \cdot 10^{-4}$
ДМДСА-ДДС	9,34±0,18	$2,1 \cdot 10^{-5}$
БДМТДА-ТФБ	13,28±0,12	$2,3 \cdot 10^{-7}$
БДМДДА-ТФБ	11,35±0,24	$2,1 \cdot 10^{-6}$
ДМДСА-ТФБ	9,80±0,21	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Оценка констант мембранного равновесия. Исследуемые мембраны представляют собой поливинилхлоридную матрицу, пластифицированную дибутилфталатом и включающую диспергированную водную фазу. Органические ионообменники имеют ограниченную растворимость в воде, однако, находясь в органической фазе, могут переходить в водную фазу или анализируемый раствор при функционировании электродов.

Равновесие на границе раздела фаз мембрана – раствор характеризуется константой мембранного равновесия, объединяющей константу ассоциации ионообменника в органической фазе, константу экстракции, константу, обратную произведению активностей ионов ЭАС в насыщенном растворе [3].

Константа мембранного равновесия рассчитывается по формуле:

$$K_{м.р.} = \frac{C_{ЭАС}^м}{K_S}$$

где $C_{ЭАС}^м$ – концентрация ионного ассоциата в фазе мембраны; K_S – произведение растворимости ЭАС.

Условные константы экстракции органических ионообменников характеризуют равновесие в системе вода/дибутилфталат в фазе мембран и рассчитываются по формуле:

$$K_{эк} = K_{м.р.} \cdot C_{ЭАС}^м \cdot 10^{\frac{E_{H_2O}^0}{S}}$$

где $E_{H_2O}^0$ – величина потенциала электрода в воде, мВ; S – угловой коэффициент электродной функции, мВ/рС [3].

В ряду гомологов солей тетраалкиламмония константы мембранного равновесия и экстракции возрастают с увеличением длины углеводородного радикала гомологов (табл. 2).

Таблица 2

Константы мембранного равновесия, условные константы экстракции и кажущиеся константы диссоциации ионных ассоциатов тетрафенилборатов и алкилсульфатов тетраалкиламмония ($C_{ЭАС} = 3\%$)

Органический ионообменник	$K_{м.р.}$	$K_{эк}$	K_d
БДМТДА-ДДС	$1,4 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
БДМДДА-ДДС	$1,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
ДМДСА-ДДС	$6,6 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
БДМТДА-ТФБ	$5,7 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
БДМДДА-ТФБ	$6,8 \cdot 10^9$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
ДМДСА-ТФБ	$1,9 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

Сопротивление мембран. Изучение сопротивления мембраны в условиях постоянного тока является основой в формировании представле-



ний о механизме переноса иона внутри нее и на границе раздела мембрана–раствор, позволяет объяснить ионную селективность мембран и закономерности функционирования селективных электродов на их основе.

Для получения информации о закономерностях функционирования мембран на основе ионообменников – ионных ассоциатов солей тетраалкиламмония с додецилсульфатом или/и тетрафенилборатом натрия нами проведены исследования процессов переноса ионов ПАВ в условиях постоянного тока методом приложенного потенциала.

Метод приложенного потенциала, применимый к мембранным системам, дает информацию об ионах – основных переносчиках заряда, об обратимости ионообменных процессов на границе мембрана – раствор, о скоростях протекания в мембранах элементарных процессов и о лимитирующей стадии процесса переноса ионов.

С целью получения некоторых данных о транспорте ионов в мембранах на основе изучаемых ионных ассоциатов были определены зависимости сопротивления мембран от времени и концентрации внешнего раствора, контактирующего с мембраной.

Пример зависимости сопротивления мембраны от времени эксперимента представлен на рис. 2. Значение падения напряжения на мембране не изменяется по величине при смене направления тока. Это свидетельствует о том, что происходит обратимый ионный обмен между мембраной и внешним раствором. Ход зависимости сопротивления мембран от времени практически идентичен для всех исследуемых мембран. После смены направления тока сопротивление изменяется в течение 30–40 мин, затем достигает стационарного значения, которое характеризует наступление равновесия обменных процессов на границе мембрана – раствор.

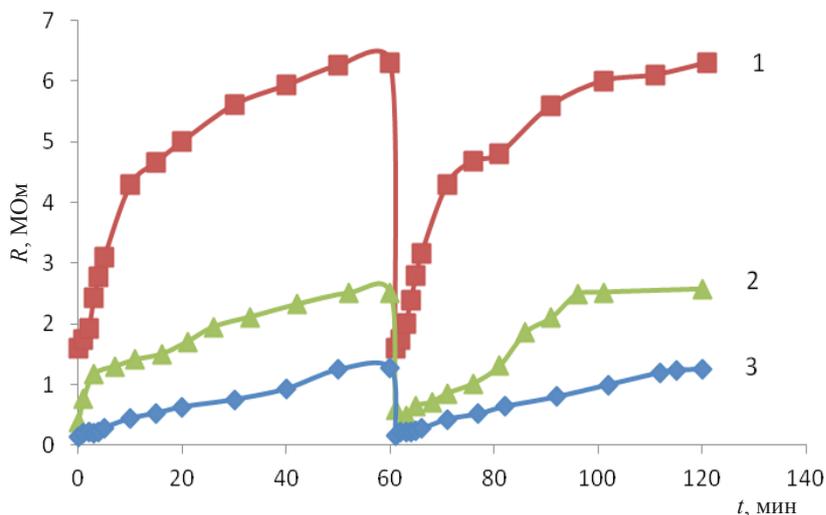


Рис. 2. Зависимость сопротивления ионообменной мембраны на основе БДМДДА-ДДС от времени; пропускаемое вещество БДМДДА; $C_{\text{ЭАС}}$: 0,1% (1), 1% (2), 5% (3)

Для всех исследуемых мембран наблюдается уменьшение стационарного сопротивления с увеличением концентрации ПАВ, контактирующих с мембраной (рис. 3, табл. 3). Это объясняется возрастанием количества поглощенных мембраной ионов из раствора и, следовательно, увеличением концентрации подвижных носителей заряда в мембранной фазе, которые при неизменной концентрации ионообменника определяют ее электрическую проводимость.

С увеличением длины алкильного радикала молекул КПАВ, входящих в состав ЭАС мембраны, стационарное сопротивление незначительно возрастает (см. табл. 3). Это свидетельствует о том, что с увеличением числа атомов углерода в

молекуле тетраалкиламмония подвижность его в фазе мембраны незначительно уменьшается.

Значение стационарного сопротивления для фоновых мембран гораздо больше, чем для мембран с ЭАС, что связано с малой скоростью проникновения подвижных переносчиков в фазу мембраны из-за больших энергетических барьеров на границе мембрана – раствор (см. табл. 3). Количество собственных ионообменных центров в мембране без ЭАС настолько мало, что практически не оказывает влияния на скорость установления обменных процессов на границе мембрана – раствор. Накопление подвижных носителей заряда в мембране без ЭАС происходит за счет поглощения мембраной ионов из раствора.

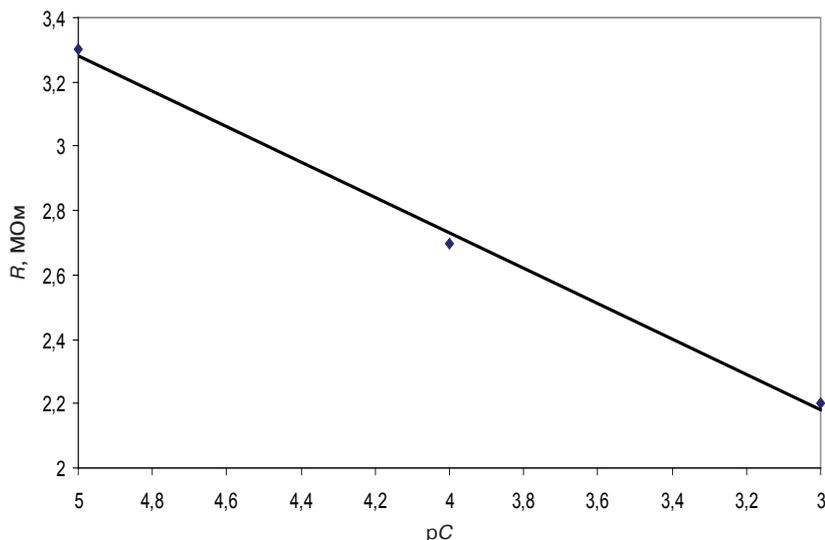


Рис. 3. Зависимости сопротивления ионообменной мембраны на основе БДМТДА-ДДС от концентрации внешнего раствора БДМТДА

Таблица 3
Электрическое сопротивление полимерных пластифицированных мембран ($n = 3, p = 0,95$)

ЭАС	Внешний раствор	C, M	$R_{нач}$, MOhm	$R_{стац}$, MOhm
БДМТДА-ДДС	БДМТДА	$1 \cdot 10^{-3}$	0,30	$2,2 \pm 0,2$
		$1 \cdot 10^{-4}$	0,58	$2,7 \pm 0,2$
		$1 \cdot 10^{-5}$	0,89	$3,3 \pm 0,3$
БДМДДА-ДДС	БДМДДА	$1 \cdot 10^{-3}$	0,58	$2,6 \pm 0,1$
		$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	$2,7 \pm 0,3$
БДМДДА-ДДС	БДМТДА	$1 \cdot 10^{-3}$	0,41	$2,4 \pm 0,1$
		$1 \cdot 10^{-3}$	4,60	$11,4 \pm 0,5$
Фоновая мембрана	ЦП	$1 \cdot 10^{-3}$	4,60	$11,4 \pm 0,5$

По стационарному значению сопротивления можно сделать вывод об оптимальной концентрации ионообменника в фазе мембраны (см. рис. 2). При содержании ЭАС в фазе мембраны менее 1% происходит резкое увеличение сопротивления мембраны, т.е. оно стремится к значению, характерному для фоновой мембраны, следовательно, в таком случае носителей заряда в мембране не достаточно для быстрого ионообменного процесса. При концентрации ЭАС более 1% сопротивление мембраны изменяется незначительно.

Оценка кажущихся констант диссоциации органических ионообменников в фазе мембраны. Удельная электропроводность мембран рассчитывается по формуле

$$\chi = \frac{l}{R\pi r^2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

где l – толщина мембраны, см; R – стационарное сопротивление мембраны, Ом; r – радиус мембраны, см.

Общей тенденцией для мембран с различной концентрацией ЭАС является уменьшение удельной электропроводности в первые 3–4 суток контакта с раствором ПАВ, после чего она достигает постоянного значения [10, 11]. Удельная электропроводность исследуемых мембран в стационарных условиях возрастает с увеличением концентрации ионообменника в фазе мембраны (рис. 4). Такая зависимость свидетельствует о диссоциации электродно-активного компонента.

Расчет кажущихся констант диссоциации ионных ассоциатов тетрафенилбората и додецилсульфата с солями тетраалкиламмония в фазе мембраны рассчитывали графическим методом Краусса–Брея [12]. При этом полагали, что равновесие между ионами и ассоциатами при низких концентрациях подчиняется закону разбавления Оствальда: $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$, где C – общая молярная концентрация соединения, α – степень диссоциации [13]. Выражая α через относительную эквивалентную электропроводность λ/λ_0 (λ – эквивалентная электропроводность, λ_0 – предельная электропроводность), получаем следующее выражение для константы диссоциации: $K_d = \frac{C\lambda^2}{\lambda_0^2(1 - \lambda/\lambda_0)}$. Константы диссоциации исследуемых соединений оценивали с помощью метода Фуосса–Краусса, преобразуя последнее выражение как: $1/\lambda = 1/\lambda_0 + (\lambda C) / K_d \lambda_0^2$ [12]. Зависимость $1/\lambda$ от λC выражается прямой с угловым коэффициентом, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/\lambda_0$. По полу-

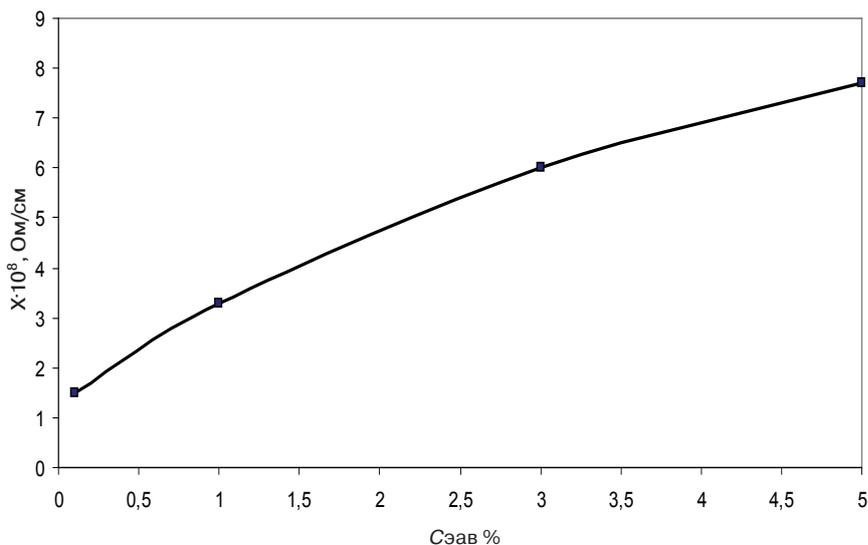


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности мембран на основе БДМДДА-ДДС от концентрации ЭАС в фазе мембраны

ченным величинам $1/\lambda_0$ и тангенса угла наклона рассчитаны величины констант диссоциации (см. табл. 2).

Рассчитанные значения констант диссоциации ионообменников показали, что все исследуемые ионные ассоциаты находятся в фазе мембраны в диссоциированном состоянии. С увеличением числа атомов углерода в гидрофобном радикале катионов тетраалкиламмония, входящего в состав ЭАС, константа диссоциации уменьшается, что, по-видимому, обусловлено усилением гидрофобных свойств ПАВ.

Выводы

Установлено, что стехиометрическое соотношение компонентов в электродно-активных соединениях тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония составляет 1:1. Рассчитаны условные значения произведений растворимости, растворимость, константы мембранного равновесия, экстракции и диссоциации органических ионообменников в фазе мембран и установлена их зависимость от гидрофобности катиона поверхностно-активного вещества. Установлено сопротивление мембран в зависимости от времени, концентрации внешнего раствора ПАВ, длины углеводородного радикала переносимого ПАВ и концентрации ЭАС в фазе мембраны. Показано, что оптимальной концентрацией ионообменника является 1–5% от общей массы компонентов мембраны.

Список литературы

1. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.

2. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980. 598 с.
3. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Наука, 2008. 179 с.
4. А.с. 1557508 Россия. Состав мембраны пленочного ионоселективного электрода для определения катионов гетероциклических четвертичных аммониевых оснований / К. Н. Михельсон, В. А. Засорина, А. М. Пинчук, А. В. Подгорный, А. С. Штепанет // Бюл. изобр. 1990. № 14.
5. Vytras K., Dajkova M. Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation // Anal. Chim. Acta. 1982. Vol. 141. P. 377–382.
6. Пат. 214110 Рос. Федерация, 6G01 №27/42. Способ раздельного определения анионных, катионных и неионогенных ПАВ / Кулапин А. И., Аринушкина Т. В. // Бюл. изобр. 1999. № 31.
7. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Науч. мир. 1989. 272 с.
8. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
9. Марьянов Б. М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2001. 158 с.
10. Кулапин А. И., Михайлова А. М., Матерова Е. А. Селективные твердоконтактные электроды для определения ионогенных поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 4. С. 421–426.
11. Кулапин А. И., Михайлова А. М., Кулапина Е. Г. Стабилизация потенциала твердоконтактных сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 5. С. 651–656.
12. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
13. Omar M. A., Abdelmageed O. H., Attia T. Z. Kinetic spectrophotometric determination of certain cephalosporins in pharmaceutical formulations // Intern. J. Anal. Chem. 2009. Vol. 12, № 7. P. 645–656.