

WSPÓŁCZESNE METODY STOSOWANE W ANALIZIE CHEMICZNEJ

I rok II stopień Chemia, semestr letni

Ćwiczenie: Zastosowanie środków powierzchniowo czynnych w analizach elektrochemicznych

Środki powierzchniowo czynne (surfaktanty) to rodzaj cząsteczek organicznych z hydrofilową głową oraz hydrofobowym ogonem. Zastosowania surfaktantów są bardzo zróżnicowane i mają ogromne znaczenie praktyczne. Z przeglądu literatury wynika, że środki powierzchniowo czynne są coraz częściej wykorzystywane w analizach elektrochemicznych. Surfaktanty mogą być adsorbowane na powierzchni elektrody i zmieniać właściwości elektrody oraz roztworu. Adsorpcja agregatów środków powierzchniowo czynnych na powierzchni elektrody może znacznie ułatwić transfer elektronów, zmienić potencjały redoks, współczynniki dyfuzji oraz zmienić stabilność produktów pośrednich lub końcowych. Surfaktanty mogą być zatem stosowane do poprawy wydajności elektrochemicznej. Wykorzystanie tych związków w elektroanalizie jest zatem jedną z możliwości zwiększenia czułości i selektywności oznaczeń woltamperometrycznych. Dodatkowo roztwór zawierający środek powierzchniowo czynny może zapobiec zanieczyszczeniu elektrody. Do pomiarów elektrochemicznych najczęściej stosowane są środki powierzchniowo czynne anionowe i kationowe, a najczęściej stosowanymi w literaturze surfaktantami są laurylosiarczan(VI) sodu (SDS) oraz bromek cetylotrimetyloamoniowy (CTAB). Do oznaczeń analitów w obecności surfaktantów stosowane mogą być różne elektrody i techniki woltamperometryczne.

Celem ćwiczenia jest określenie możliwości wykorzystania środków powierzchniowo czynnych w elektroanalizie wybranych związków organicznych.

Aparatura i układ pomiarowy

Uniwersalny przyrząd elektrochemiczny AUTOLAB 128N, firmy Metrohm-Autolab, wyposażony w program NOVA 1.10. do rejestracji i analizy danych. Układ pomiarowy składa się z 3 elektrod: pracującej - elektrody diamentowej domieszkowanej borem (w ilości 0.1% - to jest 1000 ppm) BDD (0,07 cm²); odniesienia - nasyconej elektrody kalomelowej (SCE) i pomocniczej - elektrody platynowej.

Odczynniki:

1. Metanolowy roztwór pozakonazolu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
2. Roztwory SDS i CTAB o stężeniach $1.15 \cdot 10^{-2}$ mol/L przygotować poprzez rozpuszczenie odpowiedniej odważki w roztworze woda: metanol (50:50,v/v)
3. Roztwór surfaktantu Triton X-100 o stężeniu 5% przygotować poprzez dodanie 2,5 mL roztworu o stężeniu 99% do kolby o pojemności 50 mL i dopełnieniu wodą Milli Q.
4. Elektrolit podstawowy: bufor Brittona-Robinsona pH =3.78.

Część eksperymentalna

Warunki pomiarowe	Dla krzywych tła	Dla krzywych z analitem
Zakres potencjałów	od -0,3 V do 1,15 V	od -0,3 V do 0,9 V
Szybkość polaryzacji	100 mV/s	100 mV/s
Liczba cykli	10	3

Doświadczenie 1

Badanie procesu utleniania wybranej substancji biologicznie czynnej (np. pozakonazolu) w nieobecności i obecności środka powierzchniowo czynnego (np. SDS)

I naczynie

20 mL roztworu elektrolitu podstawowego (bufor Brittona-Robinsona pH=3.78) umieścić w naczynku pomiarowym. Następnie podłączyć trójelektrodowy zestaw pomiarowy.

1. Wykonać krzywą CV tła.

2. Do naczynka pomiarowego dodać 0.7 mL roztworu pozakonazolu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.

II naczynie

1. Wykonać krzywą CV tła.

2. Do naczynka pomiarowego dodać 1 mL roztworu SDS (laurylosiarczanu(VI) sodu), o stężeniu $1.15 \cdot 10^{-2}$ mol/L i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.

3. Do naczynka pomiarowego zawierającego SDS dodać 0.7 mL roztworu pozakonazolu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.

Porównać proces elektROUTLENIA pozakonazolu w nieobecności i obecności laurylosiarczanu(VI) sodu (SDS).

Doświadczenie 2

Porównanie właściwości różnych surfaktantów na przebieg elektROUTLENIA pozakonazolu

I naczynie

1. Wykonać krzywą CV tła.

2. Do naczynka pomiarowego dodać 1 mL roztwór CTAB (bromku cetylotrimetyloamoniowego) o stężeniu $1.15 \cdot 10^{-2}$ mol/L i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.

3. Do naczynka pomiarowego dodać 0.7 mL roztworu pozakonazolu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.

II naczynie

1. Wykonać krzywą CV tła.
2. Do naczynka pomiarowego dodać 0.1 mL roztworu Tritonu X-100 stężeniu 5% i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych
3. Do naczynka pomiarowego dodać 0.7 mL roztworu pozakonazolu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.

Porównać krzywe CV pozakonazolu otrzymane w obecności różnych środków powierzchniowo czynnych. Określić wpływ ładunku elektrycznego surfaktanta na wartości rejestrowanych prądów.

Doświadczenie 3

Wyznaczenie optymalnych warunków elektroutleniania pozakonazolu w obecności SDS

- badanie wpływu stężenia surfaktanta na przebieg rejestrowanych krzywych

1. Wykonać krzywą CV tła.
2. Do naczynka pomiarowego dodać 0.7 mL roztworu pozakonazolu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L i wykonać krzywą CV w podanych warunkach pomiarowych.
3. Do naczynka pomiarowego dodać różne objętości: 0,5 mL, 1 mL, 2 mL roztworu SDS o stężeniu $1.15 \cdot 10^{-2}$ mol/L i zarejestrować krzywe cykliczne.

Określić wpływ stężenia SDS na wartości rejestrowanych prądów pików utleniania pozakonazolu.

Wymagania: co to są surfaktanty, CMC-krytyczne stężenie micelizacji, budowa, podział i przykłady związków, właściwości, zastosowanie surfaktantów, wykorzystanie surfaktantów w elektroanalizie.

Literatura:

1. Materiał z wykładu
2. Capelari T. B., et.al., Sensitive simultaneous determination of o-nitrophenol and p-nitrophenol in water by surfactant-mediated differential pulse voltammetry, Anal. Lett., 2019, 1–15.
3. Yardim, Y., et. al., Voltammetric sensing of triclosan in the presence of cetyltrimethylammonium bromide using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode, Int. J. Environ. Anal. Chem., 2018, 98, 1–16.