УДК 543.053

Н.О Руженко-Мізовцова, В.І. Ткач

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕТИЛПИРИДИНІЙ ХЛОРИДУ В КОСМЕТИЧНО-ГІГІЄНІЧНІЙ ПРОДУКЦІЇ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

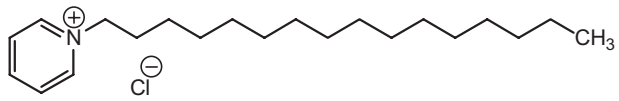
Розроблена методика кількісного визначення вмісту цетилпиридиній хлориду (Cetylpyridinium chloride, CPC) в косметично-гігієнічній продукції методом прямої потенціометрії з застосуванням розробленого іонселективного електрода, яка відрізняється високою чутливістю (10^{-5} моль/л), селективністю, простотою виконання та експресністю.

До речовин, з якими населення контактує повсякденно, належать синтетичні поверхнево-активні речовини (ПАР), що використовуються в різних сферах виробництва та побуту як мийні

© Н.О Руженко-Мізовцова, В.І. Ткач, 2012

засоби, емульгатори, харчові добавки, бактерицидні засоби тощо. Обсяги випуску й асортимент синтетичних детергентів щорічно збільшуються. Останнім часом завдяки своїм практичним властивостям широко використовуються катіонні ПАР (КПАР). До КПАР належать четвертинні амонієві сполуки (ЧАС), солі амінів, полімерні КПАР. Сильними дезінфікуючими та антисептичними властивостями вирізняються ЧАС, такі як алкілпиридиній галогеніди, алкілтриметиламоній галогеніди та інші, що широко використовуються у всіх країнах світу. Але ПАР є поширеними екологічними забруднювачами, що присутні у різних матеріалах, включно з природними та стічними водами, вибросами виробництв, побутових споживчих товарів, тому розробка методів аналітичного моніторингу цих речовин становить великий практичний інтерес [1,2].

Представником цієї групи речовин є цетилпиридиній хлорид (ЦПХ). З хімічної точки зору — це органічна сполука, яка вміщує в молекулярній структурі шестичленний гетероцикл з атомом азоту, який має яскраво виражені протоноакцепторні властивості:



Цетилпіридиній хлорид достатньо широко використовується у якості антисептичного засобу, він характеризується протимікробною активністю за відношенням до грампозитивних і меншою мірою до грамнегативних бактерій, не впливає на спори бактерій, має варіабельну протигрибкову активність, ефективний за відношенням до деяких вірусів [3]. Дана ПАР використовується як компонент деяких типів ополіскувачів ротової порожнини, зубних паст [4], пігулок, спреїв для горла, дихання; в якості бактерицидів широкого спектра дії, антистатиків та пом'якшувачів для текстильної промисловості, компонентів миючих та дезинфікуючих препаратів [5], використовується для отримання органобентонитів та як компонент ополіскувачів [6], як емульгатор водо-бітумних емульсій, як адгезів для бітумів [7], також застосовується в кондиціонуючих шампунях [8] та спеціальних бактерицидних миючих засобах.

Використання цетилпіридиній хлориду в шампунях для миття та кондиціонування волосся дозволяє значно знизити негативний вплив цих засобів на структуру волосся, а також надати йому красивий зовнішній вигляд та стійкість до негативного впливу навколишнього середовища, сприяє покращенню фізичних і хімічних характеристик волосся, в тому числі, запобігає висиханню його при дії УФ-випромінювання та сповільнює процеси його старіння. В косметичних засобах КПАР вводяться в кількості 0,05—10,00 мас.%, оптимальною концентрацією є 0,1—8,0 мас.%. [9]. Широкий спектр дії сприяє також великій кількості накопичень ЦПХ у навколишньому середовищі.

Аналіз вмісту ЦПХ в об'єктах навколишнього середовища є важливою аналітичною проблемою, яка вирішується шляхом використання наступних хімічних (метод двофазного титрування; титрування з тетрафенілборатом; титрування хлорною кислотою в суміші бензол-хлороформ; метод Піфера і Воліша; метод коагуляційного титрування; гравіметричний метод, заснований на осадженні ЦПХ гетерополікислотами) та фізико-хімічних (оптичний; спектрофотометричний, ЯМР-спектроскопія, тощо) методів аналізу [4]. Всі наведені методики мають значну кількість недоліків — використання токсичних органічних розчинників, суб'єктивне сприйняття зміни забарвлення індикатора при визначенні точки еквівалентності, потребують значної пробопідготовки та інші, які значно збільшують імовірність появи помилок в процесі аналізу. Таким чином, актуальною проблемою аналітичної хімії є розробка чутливих, селективних, експресних та простих методик виявлення та кількісного визначення хлориду цетилпиридинію в косметичних засобах, стічних та природних водах та інших об'єктах.

Для вирішення визначеної проблеми перспективним є використання електрохімічних методів аналізу (потенціометричне, амперометричне титрування та іонометрія), які вигідно відрізняються простотою використаного обладнання, експресністю і селективністю при кількісному аналізі ліпофільних органічних іонів, таких як мономери ПАР.

В практиці аналітичних досліджень в якості аналітичних реагентів широко використовуються гетерополікислоти (ГПК) структури Кеггіна такі як 12-молібденофосфатна (МФК), 12-молібденокремнієва (МКК), 12-вольфрамофосфатна (ВФК) кислоти при визначення багатьох елементів та азотвміщуючих органічних сполук. Але, незважаючи на переваги використання гетерополіаніонів (ГПА) цих кислот в аналізі багатьох речовин, відомості в науковій літературі розрізнені, відсутні поглиблені систематичні дослідження [10].

Реакцію взаємодії між органічним катіоном ЦПХ та гетерополіаніонами структури Кеггіна було досліджено спектрофотометричними та електрохімічними методами [10,11].

Співвідношення реагуючих речовин вивчали методом амперметричного титрування, який базується на реакції взаємодії між органічним катіоном (ОК) цетилпиридинію та ГПА МФК з утворенням малорозчинної сполуки. За результатами амперометричного титрування встановлено, що співвідношення ЦПХ:ГПК складає 3:1, тобто реакція взаємодії між гетерополіаніоном $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ та трьома молекулами ОК цетилпиридинію у водному середовищі при pH=2—5 має вигляд:

$$3C_{16}H_{33}N^+C_5H_5+PMo_{12}O_{40}^{3-}\rightarrow$$
$$\rightarrow(C_{16}H_{33}N^+C_5H_5)_3PMo_{12}O_{40}\downarrow.$$

Малорозчинний осад, що утворився, був використаний як електродноактивна речовина при розробці ІСЕ, оборотного до ОК цетилпіридину.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани для ІСЕ синтезували за стандартною методикою [12]. Перед використанням ІСЕ вимочували у розчині ЦПХ з концентрацією, яка відповідала середині діапазону визначуваних серій ($1\cdot10^{-3}$ моль/л). Для реєстрації електродних характеристик використовували наступну електрохімічну комірку:

Ag	AgCl, KCl, (нас.)	Досліджуваний розчин ЦПХ	Мембрана ІСЕ	Стандартний розчин (10^{-3} моль/л) ЦПХ	AgCl KCl (нас.)	Ag

Для проведення дослідження впливу вмісту ЕАР на електродну функцію ІСЕ, оборотних до катіону ЦПХ, було синтезовано мембрани наступного складу:

1. ПВХ=29,9%, ДБФ=69,77%, ЕАР=0,33%;

2. ПВХ=29,8%, ДБФ=69,54%, ЕАР=0,66%;

3. ПВХ=29,7 %, ДБФ=69,31%, ЕАР=0,99%.

При збільшенні концентрації ЕАР в мембрані нижня межа функціонування ІСЕ зміщується в область менших концентрацій (рис. 1) , але при збільшенні вмісту ЕАР до 0,99% в мембрані спостерігається збільшення крутизни електродної функції.

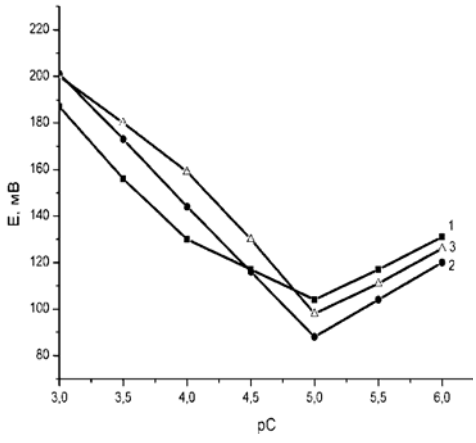


Рис. 1. Залежність ЕРС ІСЕ на ЦПХ від маси ЕАР
pH=5, МР – ДБФ. Вміст ЕАР: 1 – 0,33%;
2 – 0,66%; 3 – 0,99%

Встановлено, що залежність ЕРС від логарифму концентрації ЦПХ для ІСЕ в інтервалі концентрацій 10^{-3}–10^{-5} моль/л є лінійною та описується рівнянням E=a+blgC. Статистична обробка результатів методом найменших квадратів показала високу точність вимірювання. Параметри градуювального графіка a та b, коефіцієнт кореляції r наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати регресійного аналізу градуювальних графіків ІСЕ для визначення ЦПХ

Маса ЕАР, %	Інтервал лінійності	a	b	r
0,33	10^{-3}–10^{-4}	357,2	57,3	0,979
0,66	10^{-3}–10^{-5}	370,8	56,6	0,999
0,99	10^{-3}–10^{-5}	403,6	61,0	0,994

Згідно з результатами регресійного аналізу (табл. 1) оптимальним є вміст ЕАР в концентрації 0,66% (маса 0,01 мг).

Час відгуку для ІСЕ, оборотного до ОК цетилпіридину, складає 30–60 с, час життя – 30–45 діб. Дрейф потенціалу ІСЕ складає 6–9 мВ/добу.

Вивчено вплив величини pH на нахил електродної функції та інтервал лінійності визначуваних концентрацій (рис. 2). Встановлено, що найкращі характеристики ІСЕ спостерігаються при pH=4–7, при менших значеннях pH звужується діапазон лінійності електродної функції, значно змінюється нахил та верхня межа визначення (до 10^{-4} моль/л). Залежність нахилу градуювального графіка від pH пояснюється зміною співвідношення концентрацій молекулярної та іонної форм ОК цетилпіридину при різних pH водного розчину.

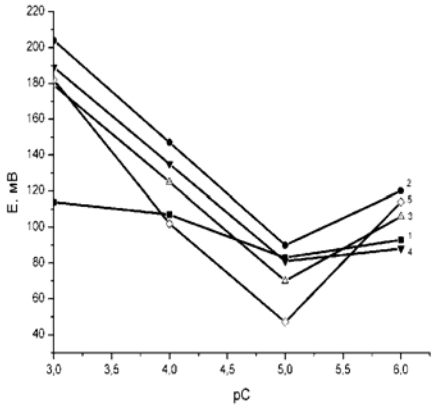


Рис. 2. Вплив величини pH на крутизну електродної функції ІСЕ на ЦПХ. Вміст ЕАР=0,66%, МР – ДБФ:
1 – pH=2; 2 – pH=4; 3 – pH=5; 4 – pH=7;
5 – pH=10

Отже, згідно з результатами регресійного аналізу (табл. 2), розроблені ІСЕ можуть функціонувати в інтервалі pH 4–7.

Методом змішаних розчинів [13] були визначені потенціометричні коефіцієнти селективності розробленого ІСЕ відносно можливих заважаючих катіонів (табл. 3).

Таблиця 2

Результати регресійного аналізу градуювальних графіків ІСЕ на ЦПХ в залежності від pH

pH	Інтервал лінійності	a	b	r
2	10^{-3}–10^{-4}	135,0	47,0	0,953
4	10^{-3}–10^{-5}	375,0	57,0	0,999
5	10^{-3}–10^{-5}	342,7	54,5	0,998
7	10^{-3}–10^{-5}	351,0	54,0	0,997
10	10^{-3}–10^{-5}	380,3	67,5	0,994

Таблиця 3

Потенціометричні коефіцієнти селективності K_{ij} ІСЕ, оборотних до органічного катіона ЦПХ (i – визначуваний катіон, j – заважаючий катіон)

Заважаючий іон	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Коефіцієнт селективності K_{ij} ІСЕ	0,01	0,01	0,1	0,1

За результатами отриманих даних можна зробити висновок, що катіони Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ та K^+ не чинять суттєвого заважаючого впливу на електродну функцію розроблених ІСЕ ($K_{i/j}$<1).

Апробація методу амперометричного титрування для визначення ЦПХ

Для виконання аналізу було змодельовано рідкий засіб для прання дитячих речей з наступним складом:

Речовина	Вміст, %
Фосфати	0,9
Карбонати	3,0
Цеоліти	5,0
Пероксиди	2,0
ЦПХ	3,0
Сульфати	7,0
Вода	79,1

Методика проведення аналізу

Відбирали 10,0 мл приготовленого модельного розчину та переносили його в мірну колбу на 100 $см^3$ і доводили до мітки дистильованою водою. Відбирали 10,0 мл розведеного розчину, кількісно переносили в електрохімічну комірку з системою електродів – індикаторний – графітовий електрод, що обертається, порівняння – насичений каломельний напівелемент, на комірку накладали потенціал +0,03 В (виміри виконували при перемішуванні розчину). Після встановлення значення нульового струму пробу титрували $1{\cdot}10^{-3}$ М розчином МФК порціями по 0,5 мл, поблизу точки еквівалентності – по 0,2 мл, фіксуючи при цьому величину граничного струму ($I_{гр}$) через кожні 20 с після додавання чергової порції титранту. Титрування завершували після помітного стрибка $I_{гр}$. Об'єм титранту, витраченого на титрування, розраховували за кривою амперометричного титрування (рис. 3).

Розрахунок вмісту ЦПХ виконували за

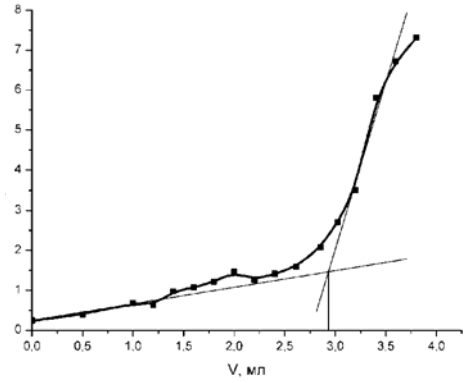


Рис. 3. Крива амперометричного титрування розробленого рідкого засобу для прання дитячих речей розчином 12-молібдофосфатної ГПК. $V_{р-ну}$=10,0 мл, $C_{МФК}$=10^{-3} моль/л., pH 5,0, E=+0,03В

формулою:

$$m = \frac{V_{ГПК} \cdot C_{ГПК} \cdot 3}{1000} \cdot M_{ЦПХ},$$

де $C_{ГПК}$ – молярна концентрація молібдофосфорної ГПК; $V_{ГПК}$ – об'єм титранту (ГПК), витраченого на титрування, мл; $M_{ЦПХ}$ – молекулярна маса ЦПХ; 3 – стехіометричний коефіцієнт реакції взаємодії ГПА $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ з ЦПХ.

Кількісне визначення ЦПХ в розробленому рідкому засобі методом амперометричного титрування характеризується експресністю та доброю відтворюваністю результатів (табл. 4).

Таблиця 4

Метрологічні характеристики визначення ЦПХ в модельному розчині методом амперометричного титрування (n=5, P=0,95)

Введено, г	Знайдено, г	Метрологічні характеристики
0,30	0,29	X=0,310 S_x=0,021 S_r=0,069 x±δ=0,310±0,026
	0,32	
	0,31	
	0,28	
	0,33	

Метод дозволяє використовувати для аналізу розчини без попередньої складної пробопідготовки.

Апробація методу прямого потенціометричного визначення з використанням ІСЕ на ЦПХ

Для виконання аналізу було змодельовано ополіскувач ротової порожнини зі складом:

Речовина	Вміст, %
ЦПХ	0,01
Сахарин	0,50
Полісорбат	0,50
Ефірна олія ментолу	0,20
Гліцерин	15,0
Вода	83,79

Методика виконання досліду

Розроблений ополіскувач заливали у комірку для мікровимірювань із системою електродів: електрод порівняння – хлоросрібний електрод, індикаторний електрод – розроблений іонселективний електрод, оборотний до ОК ЦПХ. Вимірювали величину потенціалу та за калібрувальним графіком визначали концентрацію ЦПХ в досліджуваному розчині (рис. 4). Метрологічні характеристики даного методу наведені в табл. 5.

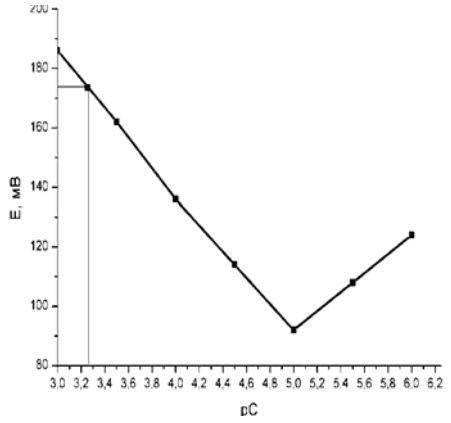


Рис. 4. Крива потенціометричного визначення вмісту ЦПХ в модельному розчині. pH 5,0, ЕАР=0,01 г

Таблиця 5

Метрологічні характеристики визначення ЦПХ в модельному розчині методом прямої потенціометрії з використанням ІСЕ

Введено, мг	Знайдено, мг	Метрологічні характеристики
10,0	12,0	X=10,6
	11,0	S=2,3
	11,0	S_x=1,52
	9,0	S_r=0,15
	10,0	x±δ=10,6±0,2

Таким чином, розроблений метод електрохімічного аналізу ЦПХ характеризується високою чутливістю, селективністю та доброю відтворюваністю результатів. Крім того, даний метод дозволяє використовувати для аналізу розчини без попередньої пробопідготовки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Morelli J.J., Szajer G.* Analysis of Surfactants: Part I // J. of Surfactants and Detergents. – 2000. – Vol.3. – № 4. – P.539-552.

2. *Morelli J.J., Szajer G.* Analysis of Surfactants: Part II // J. of Surfactants and Detergents. – 2001. – Vol.4. – № 1. – P.75-83.

3. *Swarbrich J.* Encyclopedia of pharmaceutical technology // NY City Press. – 2007. – Vol.3. – P.1435-2092.

4. *Пат. 6706781 США*, МПК 7 A 61 K 6/00, A 61 K 7/22. Denture adhesive compositions with antimicrobial agents. / Rajaiah Jayanth, Gildav-Weber Kimberly Ann. – № 10/218651; Заявл. 14.08.2002; Опубл. 16.03.2004; НПК 523/120.

5. *Пат. 2235761 Россия*, МПК 7 C 11 D 3/48, A 61 L 2/18. Дезинфицирующе-моющее средство / Гвоздарева Е.Ю., Гвоздарев В.Г. – № 2003109678/04; Заявл. 07.04.2003; Опубл. 10.09.2004.

6. *Шамгунов Р.Р., Фахрутдинов Р.З., Дияров И.Н.*. Синтез катионных поверхностно-активных веществ в качестве эмульгаторов для водо-битумных эмульсий // Науч. сессия, Казань, 4–7 февр., 2003: Аннотации сообщений. Казан. гос. технол. ун-т. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – 2003. – С.76.

7. *Шамгунов Р.Р., Фахрутдинов Р.З., Дияров И.Н.* Синтез катионных поверхностно-активных веществ в качестве адгезивов для битума // Науч. сессия, Казань, 4–7 февр., 2003: Аннотации сообщений. Казан. гос. технол. ун-т. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. – 2003. – С.76.

8. *Заявка 2895252 Франция*, МПК 8 A 61 K 8/891. Составы для ухода и/или кондиционирования волос / Parris Eric, Fack Geraldine. – № 0554056; Заявл. 22.12.2005; Опубл. 29.06.2007.

9. *Заявка 2892623 Франция*, МПК 8 A 61 K 8/30. Косметический состав, содержащий катионное поверхностно-активное веществ, жидкую фазу и эфир сорбита, и способ косметической обработки волос / Decoster Sandrine, Mezure Patricia. – № 0553285; Заявл. 28.10.2005; Опубл. 04.05.2007.

10. *Ткач В.І.* Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.

11. *Руженко-Мізовцова Н.О., Лабяк О.В., Ткач В.І.* Визначення вмісту цетилпіридиній хлориду в промисловій продукції методом амперметричного титрування // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 2. – С.76–79.

12. *Ma T.S. and Hassan S.S.M.* Organical analysis using ion selective electrodes // London: Academic press. – 1982. – Vol.1. – 182 p.

13. *Электрохимические* и аналитические свойства электродов, селективных к поверхностно-активным веществам / Чернова Р.К., Кулапина Е.Г., Матерова Е.А., Кулапин А.И., Третьяченко Е.В. // Журн. аналит. химии. – 2000. – № 7. – С.705-713.

Надійшла до редакції 17.11.2011