

Изобретение относится к потенциометрическим методам количественного определения веществ и может быть использовано для контроля активности фосфат-ионов в водных растворах.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является мембранный ионоселективный электрод (ИСЭ) пленочного типа для определения активности ионов фосфорной кислоты на основе фосфатов четвертичных аммониевых оснований тетрадециламмония (ТДА), триоктилгептенаммония (ТОГА). Использовали мембраны следующего состава: ПВХ:ПНЦ:ТДА(ГОТА) H_2PO_4 -1:3:0.05 моль/кг ПНЦ, где ПВХ (поливинилхлорид) и ПНЦ (2-паранитроцимол) даны в весовом соотношении [1]. Электроды сохраняют фосфатную функцию в присутствии 100-кратных избытков бикарбоната и карбоната. 10-кратных избытков ацетата, 20-кратных избытков сульфата и 2-кратных нитрат-ионов и функционируют в диапазоне 10^{-3} - 5 М. Недостатком данных электродов является малая чувствительность (10 М) и низкая избирательность в присутствии нитрат-, сульфат- и других ионов.

В основу изобретения поставлена задача создания мембранного ИСЭ для определения фосфат-ионов, который обеспечивает снижение предела обнаружения и повышения избирательности ионометрического определения фосфат-ионов. За счет этого повышается экспрессность, снижается стоимость анализа, расширяется диапазон измеряемых концентраций.

Поставленная задача решается тем, что мембранный фосфатный электрод, включающий мембрану, состоящей из связующего поливинилхлорида, электродноактивного материала - фосфата и пластификатора согласно изобретению, отличается тем, что в качестве пластификатора используют дибутилфталат, а в качестве электродноактивного материала - фосфатную соль первичного алкиламина нормального строения с длиной цепи C_{12} - C_{15} , в качестве растворителя - тетрагидрофуран, при следующем соотношении компонентов, вес.ч.:

Фосфатная соль	
первичного алки-	
ламина C_{12}-C_{15}	0,0005-0,005
Дибутилфталат	2-4
Поливинилхлорид	0,5-1,5
Тetraгидрофуран (ТГФ)	13-14

Пример 1. Навеску ПВХ массой 0,5 г растворяют в 10 мл ТГФ и перемешивают на магнитной мешалке до полного растворения. Отдельно получают раствор, содержащий 0,5 мг фосфатной соли амина в 5 мл ТГФ. Полученный раствор вносят в раствор ПВХ и приливают 2 г ДБФ. Полученную смесь тщательно перемешивают до однородного состояния и отсутствия пузырьков воздуха.

Пример 2. По описанной выше методике готовят мембрану с весовыми соотношениями компонентов ПВХ:ДБФ:фосфатная соль первичного алкиламина как 1":0,3:0,001.

Пример 3. Готовят по описанной методике мембрану из ПВХ, ДФТ и фосфатной соли первичного алкиламина C_{12} - C_{15} в вес.ч.: 1,5:4 и 0,005 соответственно.

Полученный раствор (по всем трем примерам) помещают в чашку Петри диаметром 100 мм и оставляют на ровном месте на 3-4 сут. Мембрану следует хранить в эксикаторе.

Электрод изготавливают путем приклеивания дисков, вырезанных из мембраны указанного состава, к торцу ПВХ-трубопровода того же диаметра, что и диски. Клеем служит раствор ПВХ в ТГФ, что позволяет улучшить герметичность электрода с помощью одного из наиболее простых технологических приемов (склеивание).

Уменьшение содержания фосфатной соли первичного алкиламина ниже 0,001% приводит к резкому уменьшению сопротивления мембраны и не позволяет использовать стандартное потенциометрическое оборудование. При содержании соли выше 0,05 вес.% наблюдается низкая растворимость, что приводит к выкристаллизовыванию соли из органического растворителя и сокращается срок службы мембраны. При уменьшении содержания поливинилхлорида в мембране (за счет соответственно увеличения содержания ДБФ) наблюдается ухудшение механических свойств мембраны, что приводит к уменьшению эксплуатации электрода. Увеличение содержания ПВХ свыше 1,5% вызывает увеличение сопротивления мембран, что ухудшает воспроизводимость потенциалов мембраны, а следовательно, и погрешность измерений.

Внутрь электрода заливают раствор гидрофосфата натрия и опускают хлорсеребряный полужелезистый электрод сравнения - хлорсеребряный электрод типа ЭВП-1МЗ. Для регистрации электродных характеристик используют электрохимическую ячейку:

Ag	AgCl	Исследуемый	Мембрана	Na_2HPO_4	AgCl	Ag
	KCl (нас.)	раствор		0,1 М	KCl (нас.)	

ЭДС ячейки измеряют при перемешивании раствора магнитной мешалкой с помощью иономерного универсального ЭВ-74. Время жизни электрода 5 месяцев при хранении в сухом виде при 25°C.

Электродные функции приготовленного таким образом электрода представлены в табл.1.

Градуировочная характеристика ИСЭ на гидрофосфат-ион линейна от $1 \cdot 10$ до $5 \cdot 10$ моль/л.

Угловой коэффициент Нернста составляет 26 мВ, что соответствует двухзарядному иону HPO_4 (теоретически рассчитанный коэффициент Нернста равен 28 мВ).

На основании работы (3) в качестве электродноактивного вещества мембраны ИСЭ использовали фосфатную соль первичного алкиламина C_{12} - C_{15} . Выбор этого соединения подтвержден калориметрическими исследованиями реакции ионофлотационного насыщения фосфат-ионов катионами аминов различного строения. Так, энтальпия процесса насыщения ΔH для н-додециламина составила 74,3 кДж/моль, а три-октиламина ΔH - 15 кДж/моль.

За счет более низкой растворимости фосфатной соли н-додециламина достигнуто снижение предела обнаружения до $5,3 \cdot 10$ моль/л. Вычисленные значения коэффициентов селективности представлены в табл.2.

Предложенный ИСЭ можно применять для определения фосфат-ионов в раство-

рах, содержащих NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- и другие анионы.

Измерение электродных характеристик ИСЭ проводили при $\text{pH} = 5-8$. В области $8 < \text{pH} < 5$ электродная функция не проявляется. Это связано с природой электроноактивного вещества (фосфатной соли первичного алкиламина) и изменением мольных долей различных форм фосфорной кислоты.

Таким образом, предлагаемый электрод удовлетворяет требованиям контроля содержания фосфат-ионов в водных растворах солевого состава.

Таблица 1

Концентрация HPO_4^{2-} -ионов, М	$-\lg Q_{\text{HPO}_4^{2-}}$	Значение ЭДС Е, мВ
$1 \cdot 10^{-6}$	6,0008	298
$5 \cdot 10^{-6}$	5,3028	287
$1 \cdot 10^{-5}$	5,0026	275
$5 \cdot 10^{-5}$	4,3067	284
$1 \cdot 10^{-4}$	4,0081	260
$5 \cdot 10^{-4}$	3,3191	248
$1 \cdot 10^{-3}$	3,0255	234
$5 \cdot 10^{-3}$	2,3578	213
$1 \cdot 10^{-2}$	2,0798	204

Таблица 2

Исследуемая ИСЭ												
Мешающий ион	HCO_3^-	Ac^-	F^-	NO_3^-	Cl^-	I^-	SO_4^{2-}	ЭДТА^{2-}	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	SCN^-	Br^-
$\text{R}_3\text{N}^+\text{HPO}_4^{2-}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$7,84 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$7,90 \cdot 10^{-5}$	$6,20 \cdot 10^{-5}$	$8,91 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$