

Винахід відноситься до фізико-хімічних методів аналізу, а саме, до складу мембрани іоноселективного електроду для кількісного визначення N,N-диметил-N,N-діалліламонійхлориду (ДМДААХ) методом прямої потенціометрії і може бути застосований в хімічній та електрохімічній промисловості, де полімери та сополімери на основі ДМДААХ використовуються як добавки до електролітів цинкування, інгібітори солевідкладень та флокулянти для очищення стічних вод в нафтопереробній промисловості [Пархамович Е.С., Крючков В.В., Топчиев Д.А. Сополимеризация диметилдиаллиламмоний хлорида с акриловой кислотой. Водорастворимые полимеры и их применение // Тез. Докл. 3 Всес. Конф. - Иркутск. - 1987. - С. 23].

Відомий твердоконтактний іоноселективний електрод для визначення деяких нітрогеновмісних основ, для виготовлення якого на срібну підкладку (електронний провідник) наносять мембранне покриття, яке містить в якості інертної матриці полівінілхлорид (ПВХ), розчинник-пластифікатор - дібутилфталат (ДБФ), електродно-активну речовину - іонний асоціат з тетрафенілборатом натрію. Співвідношення ТТВХ:ДБФ дорівнює 1:3, концентрація ЕАР - 0,01-0,02 моль/кг ДБФ [Чернова Р.К., Барінова О.В., Кулапіна Е.Г., Матерова Е.А. Твердоконтактные электроды для определения некоторых азотсодержащих лекарственных препаратов // Ж. аналит. химии. - 1995. - Т.50, № 7. - С. 774-777].

Недоліками твердоконтактних електродів є те, що потенціал таких електродів може змінюватись за рахунок переносу заряду від зовнішнього джерела чи в результаті неконтрольованих електродних реакцій, які впливають на властивості металевих контактів, і тому знижується точність і відтворюваність результатів визначення. До того ж час життя електроду невеликий - 2-3 місяця, час встановлення потенціалу електроду зменшується зі збільшенням концентрації визначуваної речовини і складає 240с, інтервал лінійності електродної функції зменшується зі збільшенням концентрації ЕАР.

Відома пластифікована дібутилфталатом полівінілхлоридна мембрана іоноселективного електроду для кількісного визначення нітрогеновмісних органічних основ методом потенціометричного титрування їх пікратом та тетрафенілборатом натрію. Ця мембрана виготовляється з дібутилфталату, полівінілхлориду та триоктилосібензолсульфокислоти в якості катіонообмінника. Концентрація катіонообмінника в мембрані в розрахунок на дібутилфталат складає $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Пікратні та тетрафенілборатні солі нітрогеновмісних основ, які використовували для визначення добутку розчинності, отримували осадженням із водних розчинів пікратом і тетрафенілборатом натрію та перекристалізовували їх із водно-органічних (ацетон, етанол) розчинів [Егоров В.В., Репин В.А. Осадительное потенциометрическое титрование физиологически активных аминов с применением ионоселективных электродов // Ж. аналит. химии. - 1993. - Т.48, №12. - С. 1966-1973].

Недоліками цього електроду є те, що його використання не забезпечує високої точності результатів, що зумовлено адсорбцією солей визначуваних речовин на поверхні гідрофобних осадів, що утворюються. До того ж, органічні осадники, які використовуються для отримання електродно-активної речовини, утворюють сполуки, які потрібно екстрагувати органічними розчинниками, що призводить до нестійкості асоціатів та нестабільності їх складу.

Найбільш близьким по результату та технічній суті до винаходу, що заявляється, є пластифікована мембрана плівкового іоноселективного електроду для кількісного визначення нітрогеновмісних основ, до складу якої входять полівінілхлорид, дібутилфталат та в якості електродно-активної речовини (ЕАР) їх іонний асоціат з діфенілоксіцтовою кислотою (ДФОО). [Гранжан А.В., Чарьков А.К. Потенциометрическое определение некоторых азотсодержащих фармацевтических препаратов с помощью пленочных электродов // Ж. аналит. химии. - 1992. - Т.47, № 10-11. - С. 1910-1914] (Прототип).

До недоліків прототипу слід віднести досить великий час відгуку електроду (180-240с), різке зниження селективності, інтервалу лінійності, границь визначення та часу відгуку зі зменшенням концентрації ЕАР в мембрані, що пов'язано з недостатньою стійкістю нітрогеновмісних сполук з органічними реагентами-протіюнами.

Задачею винаходу є розробка мембрани іоноселективного електроду з кращими електродними характеристиками, використання якого забезпечує підвищення чутливості, селективності та експресності кількісного визначення N,N-диметил-N,N-діалліламонійхлориду в водних розчинах шляхом прямої потенціометрії.

Задача вирішується тим, що в відомому складі мембрани іоноселективного електроду для кількісного визначення N,N-диметил-N,N-діалліламонійхлориду, яка вміщує дібутилфталат, полівінілхлорид та електродно-активну речовину, згідно винаходу, в якості електродно-активної речовини він містить малорозчинний асоціат ДМДААХ з аніоном 12-молібдофосфатної гетерополікислоти ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) при наступному співвідношенні в масових %:

Дібутилфталат -	71,35-71,58
Полівінілхлорид -	27,46-28,04
ЕАР -	0,57-0,70

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани для ІСЕ синтезують за відомою методикою [Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионселективные электроды. - Л.: Химия, 1980. - 240 с.]. Мембрана для визначення ДМДААХ вміщує полівінілхлорид в якості матриці, дибутилфталат в якості пластифікатора та малорозчинний асоціат ДМДААХ з 12-молібденофосфатною гетерополікислотою (МФК) в якості електродно-активної речовини (ЕАР), яку отримують змішуванням водних розчинів ДМДААХ та МФК з подальшим центрифугуванням та висушуванням осаду. Асоціат вперше синтезований на кафедрі аналітичної хімії УДХТУ.

Наведені приклади виконання засобу: Приклад 1

Для отримання мембрани ІСЕ беруть 0,4500г полівінілхлориду, 1,1мл (1,1500г) дібутилфталату і розчиняють в 4,5мл циклогексанону при температурі 40 С і безперервному перемішуванні. В отриманий розчин вносять наважку 0,0100г ЕАР. Після повного розчинення компонентів суміші, її переносять в чашку Петрі (діаметр 55мм) і тримають у витяжній шафі до повного випаровування розчинника - циклогексанону. Отримують гомогенну еластичну плівку з вмістом компонентів в масових %:

дібутилфталат - 71,42; полівінілхлорид - 27,96; ЕАР - 0,62.

Перед використанням ІСЕ вимочують в розчині ДМДААХ з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини, що визначається. Для реєстрації електродних характеристик використовують електрохімічну комірку:

$\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}(\text{нас.})||\text{Визн. роз.}|\text{Мембр.}|\text{ДМДААХ}(10^{-4}\text{М})|\text{KCl}(\text{Нас.}), \text{AgCl}|\text{Ag}.$

Залежність електрорушійної сили від логарифму концентрації ДМДААХ для мембрани в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л лінійна, нахил градувального графіку близький до теоретичного для однозарядного катіону.

Результати впливу величини рН на нахил електродної функції та інтервал лінійності визначуваних концентрацій наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність електродних характеристик ICE від рН розчину

рН Ел. хар-ки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
S, мВ	56±3	58±2	58±2	59±2	60±1	60±2	59±1	56±2	56±1
Інтервал лінійності, моль/л	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$ – $2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-4}$

Час відгуку для ICE на ДМДААХ складає 40с при малих концентраціях і зменшується до 10-20 с при концентраціях 10^{-3} – 10^{-1} моль/л. Дрейф потенціалу ICE - приблизно 3-5мВ/добу. Час життя ICE на ДМДААХ складає 150-180 діб при умові, що електрод зберігають на повітрі, а за годину до вимірювання вимочують в розчині з концентрацією, яка відповідає середині діапазону вмісту речовини, що визначається.

Коефіцієнти селективності ICE визначали методом змішаних розчинів, який оснований на вимірюванні потенціалів у розчинах зі сталим вмістом сторонніх іонів J і змінною концентрацією іона I, що визначається. Була визначена селективність ICE на ДМДААХ відносно його сополімеру з SO₂, іонів H⁺ та Na⁺ і встановлено, що коефіцієнт селективності відносно сополімеру дорівнює 0,010, відносно іонів H⁺ та Na⁺ - відповідно 0,001 та 0,002, що свідчить про можливість визначати ДМДААХ в присутності його сополімеру та сторонніх іонів.

Електрод з синтезованою мембраною був використаний для визначення ДМДААХ в розчині методом прямої потенціометрії:

Приклад 2

0,5мл 50%-ного розчину ДМДААХ кількісно переносять в мірну колбу на 250мл, доводять до мітки водою, аліквотну частину приготованого розчину (20мл) вносять в комірку з системою електродів: іоноселективний електрод на ДМДААХ в якості індикаторного і хлорсрібний - в якості електрода порівняння; вимірюють потенціал ICE за допомогою іонометру, концентрацію ДМДААХ знаходять за градувальним графіком.

Для проби, яка вміщує 20мг ДМДААХ знайдено 20,05±0,08мг (P=0,95; n=7).

В таблиці 2 наведені метрологічні характеристики аналізу ДМДААХ методом прямої потенціометрії.

Таблиця 2

Визначення ДМДААХ в розчині методом прямої потенціометрії (n=7, P=0,95)

№ п/п	Маса ДМДААХ введена, m ₀ , мг	Маса ДМДААХ отримана, m, мг	m середня	Метрологічні характеристики
1	20,00	20,10	20,05	Sr=0,004 (x±δ)=20,05±0,08
2	20,00	20,05		
3	20,00	20,07		
4	20,00	20,15		
5	20,00	20,12		
6	20,00	19,95		
7	20,00	19,90		

Отримані результати свідчать, що до переваг пропонованої методики прямого потенціометричного визначення ДМДААХ з використанням іоноселективного електрода зі складом мембрани, що заявляється, слід віднести високу точність, чутливість (10^{-5} моль/л), достатню селективність та експресність.

Мембрана іоноселективного електрода для кількісного визначення ДМДААХ може бути застосована в хімічній та електрохімічній промисловості, де полімери та сополімери на основі ДМДААХ використовуються як добавки до електролітів цинкування, інгібітори солевідкладень та флокулянти для очищення стічних вод в нафтопереробній промисловості.