

Винахід відноситься до фізико-хімічних методів аналізу, а саме, до кількісного визначення методом амперометричного титрування і може бути застосований в електрохімічній промисловості, де полісульфон N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду є основним компонентом блискоутворюючої добавки в електролітах цинкування, яка використовується для покращення структури, фізико-механічних, антикорозійних та деяких спеціальних властивостей гальванічних покриттів та технологічних показників процесу електролізу. Також при використанні добавки забезпечується підвищення рівня екологічної безпеки процесу, тому цинкатні електроліти з такими добавками вважаються найбільш перспективними для цинкування виробів середнього та складного профілю та заміни ціанідних ванн [Лошкарєв Ю.М., Коваленко В.С. Электролитическое цинкование. Дніпропетровськ: ДДУ, 1993. 224 с.].

Полісульфон N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду (ПДДАХ) представляє собою сополімер N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду з SO₂ і знаходиться в водних розчинах в концентрації 12,5-33%, в стічних водах - на рівні гранично допустимої концентрації (ГДТС) - до 0,01 мг/мл.

Відомий непрямий спосіб аналітичного контролю за вмістом полісульфону та якістю добавки, який здійснюється за допомогою електролізу в комірці Хулла при силі струму 1А на протязі 10 хвилин та 5А на протязі 5 хвилин, по 2 рази при кожному струмі. Після проведення електролізу пластинки промивають, на 20с опускають в розчин 0,5%-вої HNO₃, промивають, висушують; перші пластинки, отримані в кожному визначенні, відкидають, а другі піддають контролю. При якості добавки, яка задовольняє вимогам, пластинки повинні бути покриті рівномірним блискучим осадом в діапазоні густини струму 0,2-25А/дм² [ТУ У 04687867.017-97. Домішка до лужних електролітів цинкування ДХТІ-ГІАП-160. - Введ. 31.10.97. - Дніпропетровськ.: ДХТІ, 1997. - 23с.].

Недоліками цього способу є неможливість прямого кількісного визначення полісульфону N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду, а також низька точність та суб'єктивність сприймання необхідного результату.

Найбільш близьким до винаходу, що заявляється, по результату є спосіб кількісного визначення нітрогеновмісних органічних основ методом кислотно-основного неводного титрування [Денеш І. Титрование в неводных средах. - М.: Мир, 1971. - с. 312-313] (Прототип).

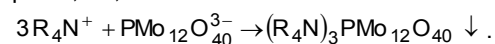
Спосіб полягає в тому, що речовину титрують розчином хлорної кислоти в середовищі безводної оцтової кислоти після додавання ацетату ртуті (II), індикатор - кристалічний фіолетовий.

До недоліків прототипу слід віднести: суб'єктивність сприймання кольору індикатора, низьку селективність, тому що в цих умовах визначаються всі нітрогеновмісні сполуки подібного типу, недостатню чутливість визначення, використання токсичних та летких речовин (солі ртуті, безводна оцтова кислота).

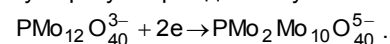
Задачею винаходу є розробка нового способу кількісного визначення полісульфона N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду (ПДДАХ) безпосередньо в розчинах шляхом утворення малорозчинної сполуки, який забезпечує підвищення чутливості, селективності та відтворюваності результатів.

Задача вирішується тим, що в відомому способі кількісного визначення полісульфону N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду амперометричним титруванням досліджуваних розчинів, згідно винаходу, титрування ведуть водним розчином 12-молібдофосфатної гетерополікислоти (ГПК) з полярографічною індикацією точки еквівалентності.

Спосіб амперометричного титрування базується на реакції взаємодії між органічним катіоном ПДДАХ (R₄N⁺) та гетерополіаніоном 12-молібдофосфатної ГПК з утворенням малорозчинної сполуки. Реакція взаємодії між гетерополіаніоном РmO₁₂O₄₀³⁻ і трьома молекулами органічного катіону проходить стехіометрично в середовищі рН=3,0-5,5:



При катодній поляризації в інтервалі від +0,5В до -0,5В полімерна четвертинна амонієва сіль неелектроактивна, в той час як гетерополіаніон 12-молібдофосфатної гетерополікислоти на фоні 0,1М розчину сульфату натрію дає чітку хвилю електровідновлення двох атомів молібдену:



Величина сили дифузійного струму даного електродного процесу залежить лінійно від концентрації деполаризатора до 1 · 10⁻⁵ моль/л [Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини.: Дніпропетровськ, ДДУ, 1995. - 196 с.]. Виходячи з того, що між речовиною, яка визначається, і титрантом проходить реакція з утворенням малорозчинної сполуки, а титрант є електроактивною речовиною, можливе амперометричне титрування ПДДАХ водним розчином ГПК з індикацією точки еквівалентності по силі дифузійного струму електровідновлення гетерополіаніону.

Винахід ілюструють приклади способу, що заявляється.

Приклад 1

Визначення ПДДАХ в розчині добавки:

0,5мл розчину блискоутворюючої добавки, який вміщує 25-33% ПДДАХ переносять в колбу на 50мл, доводять до риски водою; до 5мл отриманого розчину додають 5 мл дистильованої води, 1,0мл 0,1н розчину Na₂SO₄ та краплями H₂SO₄ (1:1) до рН розчину 5,0-5,5. Розчин переносять в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний - торцевий графітовий електрод з діаметром робочої поверхні 5,0мм та швидкістю обертів 660об/хв; електрод порівняння - насичений каломельний полуюелемент), задають напругу +0,1В і через 60 секунд фіксують величину "нульового струму". В електрохімічну комірку додають титрант - 10⁻³моль/л водний розчин 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0,25мл. У межах точки еквівалентності титрант додають порціями по 0,10мл. Фіксують величину сили дифузійного струму через 30 секунд після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчують після різкого збільшення сили дифузійного струму. Об'єм титранту, який був використаний на титрування, визначають графічно на кривій амперометричного титрування (Фіг. 1).

Крива амперометричного титрування полісульфону N,N-диметил-N,N-діалліламоніохлориду 12-молібдофосфатною гетерополікислотою Н₃РmO₁₂O₄₀, V (ПДДАХ)=5мл, С_{ГПА}=10⁻³моль/л, рН=5,0-5,5.

Масу ПДДАХ розраховують за формулою: m=0,0405·V, де V - об'єм ГПК, який був використаний на титрування, мл; 0,0405 - коефіцієнт перерахунку.

В таблиці 1 наведені метрологічні характеристики аналізу ПДДАХ методом амперометричного титрування.

Метрологічні характеристики аналізу ПДДАХ методом амперометричного титрування

№ п/п	Введено, г	Знайдено, г	Знайдено, %	Середній %	Метрологічні характеристики
1	0,1417	0,1417	100,00	99,87	Sr=0,02 ($x \pm \delta$) = 99,87 \pm 1,59
2	0,1417	0,1455	102,68		
3	0,1417	0,1400	98,80		
4	0,1417	0,1417	100,00		
5	0,1417	0,1391	98,17		
6	0,1417	0,1437	101,41		
7	0,1417	0,1389	98,02		

Приклад 2

Визначення ПДДАХ в електроліті цинкування:

До 10мл розчину електроліту цинкування, який вміщує блискоутворюючу добавку, додають 5мл 0,1н розчину Na_2SO_4 , 5мл 0,1н розчину трилону Б (для маскувння Zn^{2+}), краплями H_2SO_4 (1:1) до рН розчину 3,0-5,0 та переносять в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний - торцевий графітовий електрод з діаметром робочої поверхні 5,0мм та швидкістю обертв 660об/хв; електрод порівняння - насичений каломельний полееlement), задають напругу +0,1 В і через 60 секунд фіксують величину "нульового струму". В електрохімічну комірку додають титрант - 10^{-3} моль/л водний розчин 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0,25мл, у межах точки еквівалентності титрант додають порціями по 0,10мл. Фіксують величину сили дифузійного струму через 30 секунд після додавання титранту.

Амперометричне титрування закінчують після різкого збільшення сили дифузійного струму. Масу ПДДАХ розраховують за формулою: $m=0,405 \cdot V$, де V - об'єм ГПК, який був використаний на титрування, мл; 0,405 - коефіцієнт перерахунку.

В таблиці 2 наведені метрологічні характеристики аналізу ПДДАХ в електроліті цинкування методом амперометричного титрування.

Таблиця 2

Метрологічні характеристики аналізу ПДДАХ в електроліті цинкування (3мл 31%-вого розчину блискоутворюючої добавки на 1л розчину) методом амперометричного титрування

№ п/п	Введено, г/л	Знайдено, г/л	Знайдено, %	Середній %	Метрологічні характеристики
1	0,9360	0,9430	100,75	99,68	Sr = 0,01 ($x \pm \delta$) = 99,68 \pm 0,88
2	0,9360	0,9280	99,15		
3	0,9360	0,9360	100,00		
4	0,9360	0,9200	98,29		
5	0,9360	0,9360	100,00		
6	0,9360	0,9430	100,75		
7	0,9360	0,9250	98,82		

Приклад 3

Визначення ПДДАХ в стічних водах:

Пробу стічної води (1000мл) кип'ятять в конічній колбі до 10мл; отриманий концентрат кількісно переносять в електрохімічну комірку з системою електродів (індикаторний - торцевий графітовий електрод з діаметром робочої поверхні 5,0мм та швидкістю обертв 660об/хв; електрод порівняння - насичений каломельний полееlement), додають 5мл 0,1н розчину Na_2SO_4 , краплями H_2SO_4 (1:1) до рН розчину 3,0-5,0; задають напругу +0,1В, через 60 секунд фіксують величину "нульового струму" і додають титрант - 10^{-3} моль/л водний розчин 12-молібдофосфатної гетерополікислоти порціями по 0,1мл. Фіксують величину сили дифузійного струму через 30 секунд після додавання титранту. Амперометричне титрування закінчують після різкого збільшення сили дифузійного струму. Масу ПДДАХ в стічних водах в мг/л розраховують за формулою: $m=4,05 \cdot V$, де V - об'єм ГПК, який був використаний на титрування, мл; 4,05 - коефіцієнт перерахунку.

В таблиці 3 наведені метрологічні характеристики аналізу ПДДАХ в стічних водах методом амперометричного титрування.

Таблиця 3

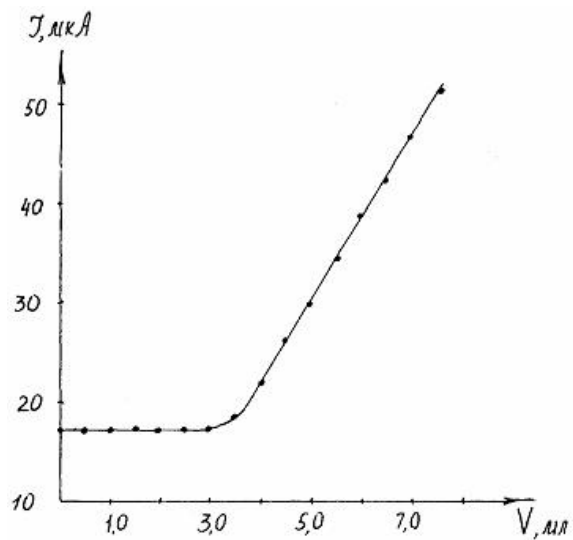
Метрологічні характеристики аналізу ПДДАХ в стічних водах методом амперометричного титрування

№ п/п	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	Знайдено, %	Середній %	Метрологічні характеристики
1	8,87	8,87	100,00	99,87	Sr = 0,01 ($x \pm \delta$) = 99,87 \pm 0,84
2	8,87	8,90	100,34		
3	8,87	8,95	100,90		
4	8,87	8,77	98,87		
5	8,87	8,87	100,00		
6	8,87	8,92	100,56		
7	8,87	8,73	98,42		

Як видно з таблиць, спосіб кількісного визначення полісульфону N,N-диметил-N,N-діалілламоніхлориду в різних об'єктах методом амперометричного титрування дозволяє підвищити точність та відтворюваність

результатів, а також відрізняється достатньою чутливістю, селективністю та експресністю.

Спосіб кількісного визначення полісульфону N,N-диметил-N,N-діалліламонійхлориду може бути застосований в електрохімічній промисловості, де він використовується як основний компонент блискоутворюючої добавки в електролітах цинкування для покращення структури, фізико-механічних, антикорозійних та деяких спеціальних властивостей гальванічних покриттів та технологічних показників процесу електролізу, а також для контролю вмісту полісульфону N,N-диметил-N,N-діалліламонійхлориду в стічних водах.



Фіг. 1