



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93136 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
G01N 27/30МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ НІТРАТ-ІОНІВ

1

(21) a200907267

(22) 10.07.2009

(24) 10.01.2011

(46) 10.01.2011, Бюл.№ 1, 2011 р.

(72) ТКАЧ ВОЛОДИМИР ІВАНОВИЧ, ЛЯХОВА НАТАЛІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"

(56) UA 35008, 15.03.2001

UA 67564, 15.06.2004

SU 863527, 30.09.1981

SU 1198425, 15.12.1985

RU 2059236, 27.04.1996

US 4059499, 22.11.1977

2

DE 29818621, 11.03.1999

(57) Електрод для вимірювання концентрації нітрат-іонів, що містить металеву підкладку і полімерну матрицю із введеною в неї електродноактивною речовиною (ЕАР), який відрізняється тим, що як електродноактивну речовину містить залізовмісний змішаний гетерополікомплекс структури Кеггіна - $H_4Fe^{II}PW_{11}Fe^{II}(NO_3)O_{39}$ та додатково містить електропровідну речовину Ag_2S або FeO , або CuO , або графіт, при такому співвідношенні компонентів, мас.ч.

полімерна матриця

3,5-4,0

ЕАР

1-2

електропровідна речовина

1.

Винахід відноситься до електродів для фізико-хімічних вимірів і може бути використаний для визначення концентрації нітрат-іонів при аналізі харчових продуктів і об'єктів навколишнього середовища.

Відомий пастовий електрод, в якому використовують суміш стеаратів заліза (II) і заліза (III) як електродноактивну речовину (ЕАР), розчинник - нітробензол [А. с. 1198425 СССР, МКИ G01N 27/30. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения активности нитрат-ионов / М.М. Мансуров, Г.Л. Семенова, Х.М. Якубов и А.А. Пендин (СССР). - № 3675539/25-24; Заявл. 09.12.83; Опубл. 15.12.85; Бюл. № 46].

До недоліків відомого електрода слід віднести наявність систематичних помилок при аналізі складних природних об'єктів (харчових продуктів, овочів, тощо), які пов'язані з обмеженою селективністю нітрат-селективного електрода. Окрім неорганічних іонів (хлориди) визначенню заважає ряд ненасичених кислот (фумарова, ерукова), а також амінокислоти, які присутні в овочах у вільному стані. Більшість нітратних ІСЕ мають короткий термін життя.

Найбільш близьким за технічною сутністю і досягнутому результату до винаходу, який заявляється, є електрод для вимірювання концентрації нітрат-іонів, який містить нерозчинний сполуки двовалентного заліза (FeO) як електродноактивну

речовину, матрицю - фторопластову емульсію, яка попереджає гідратацію і окиснення FeO та металеву підкладку [А. с. 868527 СССР, МКИ G 01 N 27/30. Электрод для измерения концентрации нитрат-ионов / М.Ю. Горина, Н.О. Михаль (СССР). № 26293689/18-25; Заявлено 16.06.78; Опубл. 30.09.81; Бюл. № 36] (прототип).

Розглянутий твердоконтактний електрод має низьку стабільність, значний дрейф потенціалу і малий ресурс роботи (час життя не більше 2 місяців), що обумовлене поступовим вимиванням ЕАР з мембранної матриці. Також цей електрод має погані механічні показники (стійкість до деформації, адгезійна міцність), що при будь-яких механічних ушкодженнях негативно впливає на роботу електрода.

Задачею винаходу є розробка електрода із збільшеним ресурсом роботи шляхом зниження процесу вимивання електродноактивної речовини з мембранної матриці, а також спрощення його виготовлення.

Поставлена задача вирішується тим, що відомий електрод для вимірювання концентрації нітрат-іонів, який містить металеву підкладку та полімерну матрицю - епоксидну смолу (ЕД-20), з введеною в неї електродноактивною речовиною, відповідно до винаходу як ЕАР містить сполуку змішаного залізовмісного гетерополікомплексної структури Кеггіна $H_4Fe^{II}PW_{11}Fe^{II}(NO_3)O_{39}$ та додат-

(13) C2

(11) 93136

(19) UA

ково електропровідну речовину (Ag_2S , FeO , CuO , графіт тощо) при співвідношенні компонентів 3,5÷4,0:1÷2:1, відповідно.

При синтезі мембрани в полімерну матрицю не вводили отверджувачів, наприклад поліетиленполіамін (ПЕПА), так як він може відновлювати ЕАР, що негативно впливає на електродні характеристики ІСЕ. Функцію отверджувача відіграють компоненти ЕАР - гетерополікомплексу (ГПК) структури Кеггіна. При отвердженні електродної матриці відбувається процес гомополімеризації з утворенням простих ефірних містків в результаті взаємодії іонів H_3O^+ із складу ГПК з киснем епоксидного циклу. При цьому ГПК - $\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}_3)\text{O}_{39}$ жорстко фіксуються в складі полімерної матриці, а молекули води виконують роль пластифікатора (Пластические массы / В.Ф. Чуваев. А.Б. Бараш. Е.М. Ярославцева. - 1989, № 9, с. 71-75).

Завдяки такому використанню синтезованих ГПК як ЕАР скорочується час виготовлення мембрани, усувається негативний вплив ПЕПА на електродні характеристики ІСЕ через відновлення ЕАР, досягається не тільки збільшення ресурсу роботи, але й покращення механічних та електродних характеристик електродів (Ж. прикл. химии / С.Л. Селектор, М.Ю. Семякин, В.В. Арсланов. - 2003, т. 76, вин. 8, с. 1368-1374).

Для проведення потенціометричних вимірів концентрації NO_3^- -іону виготовлено два електроди: індикаторний і електрод порівняння. При розробці індикаторного електроду як ЕАР використовували нітратну сполуку ГПК - $\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}_3)\text{O}_{39}$, а при виготовленні електроду порівняння - оксісполуку ГПА $\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}_3)\text{O}_{39}$.

Електроди виготовляють змішуванням елект-

родноактивної речовини (залізовмісного гетерополіаніону структури Кеггіна) з електропровідною речовиною і епоксидною смолою у співвідношенні 1÷2:1:3,5÷4, відповідно, з наступним нанесенням цієї суміші на сталеву або срібну підкладку і висушуванням при кімнатній температурі протягом доби або при 90°C протягом години.

Електрод для вимірювання концентрації нітрат-іонів готують шляхом змішування епоксидної смоли і графіту. Наважку ЕАР, отриманої в кислій формі, розчиняють в 1 краплі води. Все добре перемішують до утворення однорідної маси. Трохи загустівшу мембранну композицію наносять рівномірно на металеву підкладку, з'єднану зі струмовідводом.

Приклад.

Індикаторний електрод:

0,025 г $\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}_3)\text{O}_{39}$

0,025 г електропровідної речовини (Ag_2S , FeO , CuO або графіту)

0,1 г ЭД-20

Електрод порівняння:

0,025 г $\text{H}_4\text{Fe}^{\text{II}}\text{PW}_{11}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{NO}_3)\text{O}_{39}$

0,025 г електропровідної речовини (Ag_2S , FeO , CuO або графіту)

0,1 г ЭД-20

При зануренні системи з двох електродів у розчин відбувається хемосорбція NO_3^- на поверхні ЕАР індикаторного електроду. Електрод має лінійну функцію в розчинах NaNO_3 з концентраціями $7,5 \cdot 10^{-5}$ - 1 М з нахилом 34,8 мВ/рС (Фіг. 1) і стабільно працює протягом 4 місяців.

Розроблений електрод може бути використаний при аналізі харчових продуктів і об'єктів навколишнього середовища.

