



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **85621**

(13) **U**

(51) МПК

G01N 27/333 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 06817**

(22) Дата подання заявки: **31.05.2013**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.11.2013**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.11.2013, Бюл.№ 22**

(72) Винахідник(и):

**Луганська Ольга Василівна (UA),
Омельянич Людмила Олександрівна
(UA),
Синяєва Ніна Петрівна (UA),
Гуліна Юлія Сергіївна (UA)**

(73) Власник(и):

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ
ЗАКЛАД "ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ" МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І
НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ,
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, 69600
(UA)**

(54) СКЛАД МЕМБРАНИ ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА

(57) Реферат:

Склад мембрани іоноселективного електрода містить полівінілхлорид, дибутилфталат, електродноактивну речовин. При цьому як електродноактивну речовину використовують іонний асоціат катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти.

UA 85621 U

Корисна модель належить до аналітичної хімії, електрохімії та біології, зокрема аналізу іонного складу водних розчинів, і може бути використано для виробництва сенсорних елементів іоноселективних електродів (ІСЕ) - хімічних сенсорів - для кількісного визначення концентрації іонів у водних розчинах із застосуванням матеріалів, що мають низьку вартість компонентів.

Відомий склад мембрани іоноселективного електрода [Пат. 2141110 Российская Федерация, МПК G01N 27/42. Способ раздельного определения анионных, катионных и неионогенных поверхностно-активных веществ / Кулапин А.И., Аринушкина Т.В.; заявитель и патентообладатель Кулапин А.И., Аринушкина Т.В. - № 98105562/28, заявл. 31.03.1998, опубл. 10.11.1999], який включає використання компонентів у такому співвідношенні, у мас. %: полівінілхлорид (ПВХ) - 33,2; дибутилфталат (ДБФ) - 66,2; електродноактивну речовину (ЕАР) - цетилпіридиній-тетрафенілборат, -0,6.

Недоліками цього рішення є використання як ЕАР цетилпіридиній-тетрафенілборату, що не дозволяє проводити пряме потенціометричне визначення аніонів.

Ознаками, спільними з рішенням, що заявляється, є використання у складі мембрани ПВХ, ДБФ та ЕАР.

Відомий склад мембрани іоноселективного електрода [Пат. 2469304 Российская Федерация, МПК G01N 27/333, G01N 33/15. Мембрана ионоселективного электрода для определения цефалоспориновых антибиотиков в лекарственных и биологических средах / Кулапина Е.Г., Кулапина О.И., Утц И.А., Михайлова М.С.; патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского" - № 2011120384, заявл. 20.05.2011; опубл. 10.12.2012], який включає використання компонентів у такому співвідношенні, у мас. %: ПВХ - 24,31-23,87; ДБФ - 72,94-71,36; ЕАР - цефуроксим - диметилдистеариламоній - 2,74-4,5.

Недоліками цього рішення є використання як ЕАР цефуроксим - диметилдистеариламонію, за допомогою якої неможливе визначення похідних хіноліну.

Ознаками, спільними з рішенням, що заявляється, є використання у складі мембрани ПВХ, ДБФ та ЕАР.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити склад мембрани іоноселективного електрода, який шляхом удосконалення співвідношення між складовими мембрани та використання як ЕАР іонного асоціату катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти дозволяє використовувати мембрану як хімічний сенсор для кількісного визначення аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти.

Суттєвими ознаками способу є використання компонентів у такому співвідношенні, у мас. %:

ДБФ	65-70
Іонний асоціат катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл - гідразон гліоксилової кислоти	1,5-15
ПВХ	решта.

Відмінними від найближчого аналога ознаками є використання компонентів у такому співвідношенні, у мас. %: ДБФ - 65-70,5; іонний асоціат катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти - 1,5-15 %; ПВХ - решта.

На фіг. 1 зображено схему ІСЕ.

На фіг. 2 зображено схему гальванічного елемента.

На фіг. 3 зображено градувальні графіки залежностей електродного потенціалу мембран ІСЕ від вмісту ДБФ (1 - вміст пластифікатора - 40 %; 2-50 %; 3-60 %; 4-65 %; 5-70 %).

На фіг. 4 зображено градувальні графіки залежностей електродного потенціалу мембран ІСЕ, пластифікованих ДБФ, у кількості 70 %, від вмісту ЕАР (1 - вміст ЕАР 1,5 %; 2-3 %; 3-6 %; 4-9 %; 5-12 %; 6-15 %).

На фіг. 5 зображено графік залежності потенціалу мембрани ІСЕ (ЕАР - 6 %; ДБФ - 70 %, ПВХ - 24 %) від рН водного розчину з концентрацією досліджуваної речовини, натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти, $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Пластифіковану полівінілхлоридну мембрану синтезують таким чином: у термостійку ємність вносять пластифікатор - ДБФ, порошок ПВХ та перемішують їх магнітною мішалкою, потім додають циклогексанон (ЦГ), суміш розчиняють при температурі 50-60 °С. Після охолодження в композицію вносять наважку іонного асоціату катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти, який є ЕАР, і перемішують до гомогенного стану та відсутності бульбашок повітря. Одержану композицію виливають у чашку Петрі та залишають для випаровування ЦГ на 2-4 доби, отримують еластичну плівку, з якої вирізають диск мембрани.

Потім виготовляють індикаторний ІСЕ у вигляді трубки 1, до торця якої приклеюють селективну мембрану 2. Всередину трубки 1 заливають внутрішній розчин порівняння 3 з концентрацією, що відповідає середині діапазону концентрацій, що визначають, й занурюють у розчин 3 внутрішній електрод порівняння 4, який з'єднаний з струмовідводом 5. Схему ІСЕ наведено на фіг. 1.

Перед застосуванням ІСЕ вимочують у розчині натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти з концентрацією, що відповідає середині діапазону визначуваних вмістів.

Для прямих потенціометричних досліджень використовують рН-метр-мілівольметр і гальванічний елемент, схему якого наведено на фіг. 2.

Мембрана, що заявляється, є еластичною плівкою, що містить попередньо розчинений у циклогексаноні порошок ПВХ, який пластифікований дибутилфталатом, та іонний асоціат катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти, який є ЕАР.

Вибір оптимального складу мембрани здійснювали шляхом експериментального дослідження характеристик ІСЕ.

Склад мембран та електрохімічні властивості досліджених електродів наведені у таблицях 1 та 2.

Вибір як ЕАР - іонного асоціату катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти - обумовлений аніонообмінними властивостями тетраетиламонію, що дозволяє синтезувати мембрану, оборотну до аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідрозон гліоксилової кислоти. Використання компонентів мембрани у запропонованому співвідношенні дозволяє оптимізувати електрохімічні характеристики ІСЕ.

Для визначення оптимального вмісту пластифікатора - ДБФ синтезували мембрани зі вмістом ДБФ від 40 % до 75 %. При вмісті ДБФ понад 70 % мембрана була нееластичною та рвалась. Будували градувальні графіки фіг. 3, з яких видно, що кращі електрохімічні характеристики мали ІСЕ з більшим вмістом пластифікатора 65-70 % (табл. 1).

При вмісті 65 % ДБФ у мембрані спостерігалось збільшення чутливості ІСЕ з досить великим кутом нахилу градувального графіка і широким діапазоном лінійності електродної функції. При вмісті 70 % ДБФ - найкращі електродні характеристики ІСЕ щодо крутизни, причому числове значення кута нахилу електродної функції (S , мВ/рС) відповідало теоретичному значенню Нернстівської функції для однозарядних іонів. Вміст ДБФ 40 % характеризується малим кутом нахилу градувального графіка, вузьким діапазоном лінійності та найбільшою межею виявлення.

Таблиця 1

Вплив вмісту пластифікатора на характеристики досліджених ІСЕ

Пластифікатор	Вміст пластифікатора, %	Маса ЕАР, г	Маса ПВХ, г	Кількість ЦГН, мл	Межа виявлення, моль/л	Лінійність електродної функції, моль/л	S , мВ/рС
ДБФ	40	0,12	0,46	4,5	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	5
	50				$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	25
	60				$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	32
	65				$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	41
	70				$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	46

При вивченні впливу вмісту ЕАР на електрохімічні характеристики ІСЕ визначено, що в межах 1,5-12 % ЕАР в мембрані крутизна електродної функції є практично сталою, але дещо змінюється чутливість ІСЕ (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив вмісту ЕАР на характеристики досліджених електродів

ЕАР	Вміст ЕАР, %	Вміст пластифікатора, %	Маса ПВХ, г	Кількість ЦГН, мл	Межа виявлення, моль/л	Лінійність електродної функції, моль/л	S, мВ/рС
4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилова кислота	1,5	70	0,55	4,5	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	43
	3		0,52		$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	44
	6		0,46		$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	46
	9		0,41		$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	45
	12		0,35		$2,3 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	43
	15		0,29		$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$	42

При збільшенні вмісту ЕАР до 15 % відмічено погіршення значень основних електродних характеристик (фіг. 4). Цей процес обумовлений тим, що аніон при більшому процентному вмісті ЕАР (15 %) переходить до молекулярного стану.

ПВХ є матрицею запропонованої мембрани.

Для визначення електрохімічних характеристик встановлено вплив рН розчину на відгук іоноселективного електрода. Установлено, що ІСЕ стабільно працює у розчинах з рН 6,0-9,0 (фіг. 5).

Час відгуку для розчинів з концентраціями $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л складає 50 с, для $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л - 65 с. Час життя електрода визначає частота його використання. Середній час життя ІСЕ 1-2 місяці з моменту його виготовлення. Поступове погіршення характеристик електрода (зменшення чутливості та діапазону лінійності відгуку) пов'язане зі зменшенням вмісту пластифікатора в мембрані, що призводить до порушення її структури та фізико-механічних характеристик.

Саме запропоноване співвідношення компонентів мембрани дозволяє отримати найкращі електрохімічні характеристики ІСЕ. Дані, наведені у таблицях 1 й 2 та проілюстровані на фіг. 4 та 5, свідчать, що найкращі електрохімічні характеристики має ІСЕ з таким складом компонентів мембрани, у мас. %:

ДБФ	70
ЕАР	6
ПВХ	24.

Приклад конкретного виконання.

Для синтезу пластифікованої полівінілхлоридної мембрани: у стакан вносили $1,35 \pm 0,01$ г пластифікатора дибутилфталату, $0,46 \pm 0,01$ г порошку полівінілхлориду марки С-70 і перемішували їх упродовж 3-5 хв. за допомогою магнітної мішалки, потім добавляли $4,5 \pm 0,1$ мл циклогексанону; розчинення проводили при температурі 50-60 °С. Після охолодження в композицію вносили наважку електродноактивної речовини - іонного асоціату катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти - масою $0,12 \pm 0,01$ г, перемішували до однорідного стану та відсутності бульбашок повітря. Одержану композицію виливали у чашку Петрі діаметром 50 ± 1 мм, залишали невелику кількість суміші для клею. Одержану композицію витримували 3 доби при кімнатній температурі для випаровування ЦГ, отримували еластичну плівку, з якої вирізали диск мембрани.

Готували індикаторний іоноселективний електрод, обернений відносно аніонів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти, для чого до торця ПВХ трубки 1 приклеювали селективну мембрану 2; всередину трубки 1 заливали внутрішній розчин порівняння 3, а саме 10^{-3} М розчин натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти, й занурювали внутрішній хлоросрібний електрод порівняння 4.

Перед застосуванням ІСЕ вимочували в розчині натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти з концентрацією 10^{-3} М, що відповідало середині діапазону визначуваних концентрацій органічного аніону.

Для прямих потенціометричних досліджень використовували рН-метр-мілівольтметр і гальванічний елемент, схему якого наведено на фіг. 2.

Для побудови градуального графіка використовували серію розчинів натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти з концентраціями від 10^{-6} до 10^{-2} М. Кислотність

розчинів вибирали таким чином, щоб забезпечити практично повну іонізацію основи в розчині: $\text{pH} \geq \text{pK}_a + 1,50$, тобто в межах pH 6,0-9,0.

Склад мембрани: ГТВХ - 24 %, ДБФ - 70 %, ЕАР - 6 % дозволяє отримати іоноселективний електрод з такими електрохімічними характеристиками: збереження Нернстівської залежності потенціалу від концентрації $S=46$ мВ/рС в діапазоні лінійності відгуку $2,8 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; межа виявлення визначуваного іона $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; дрейф потенціалу для розчинів з концентраціями 10^{-3} - 10^{-2} М - 50 с, для 10^{-6} - 10^{-4} М - 65 с; час життя електрода був обумовлений частотою його використання і складав 2 місяці з моменту його виготовлення.

Склад мембрани, що заявляється, дозволяє використовувати мембрану як хімічний сенсор для кількісного визначення аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти та забезпечує іоноселективному електроду найкращі електрохімічні характеристики.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15 Склад мембрани іоноселективного електрода, який містить полівінілхлорид, дибутилфталат, електроодноактивну речовину, який **відрізняється** тим, що як електроодноактивну речовину використовують іонний асоціат катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти при такому співвідношенні компонентів, у мас. %:
- | | |
|---|--------|
| дибутилфталат | 65-70 |
| іонний асоціат катіону тетраетиламонію та аніону натрієвої солі 4-метилхінолін-2-іл-гідразон гліоксилової кислоти | 1,5-15 |
| полівінілхлорид | решта. |

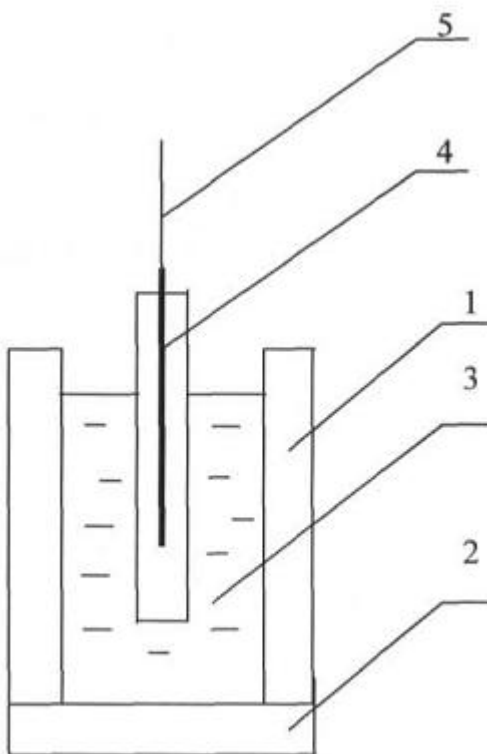
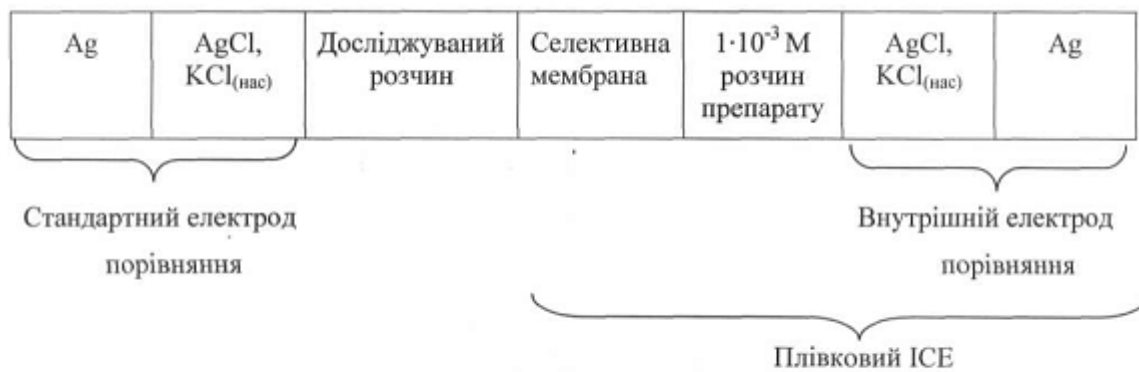
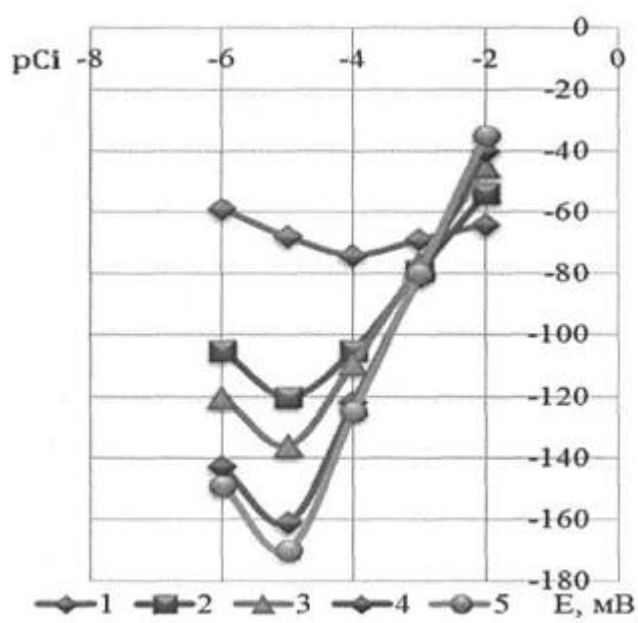


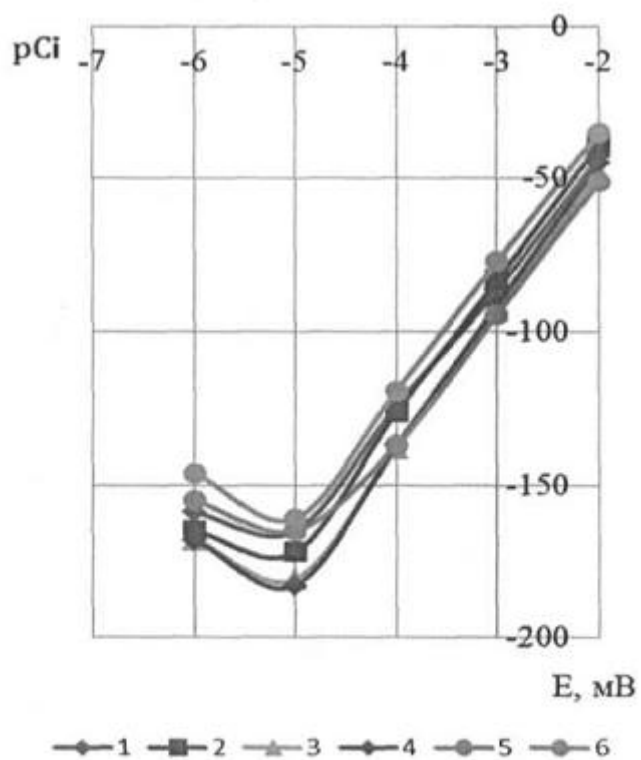
Fig. 1



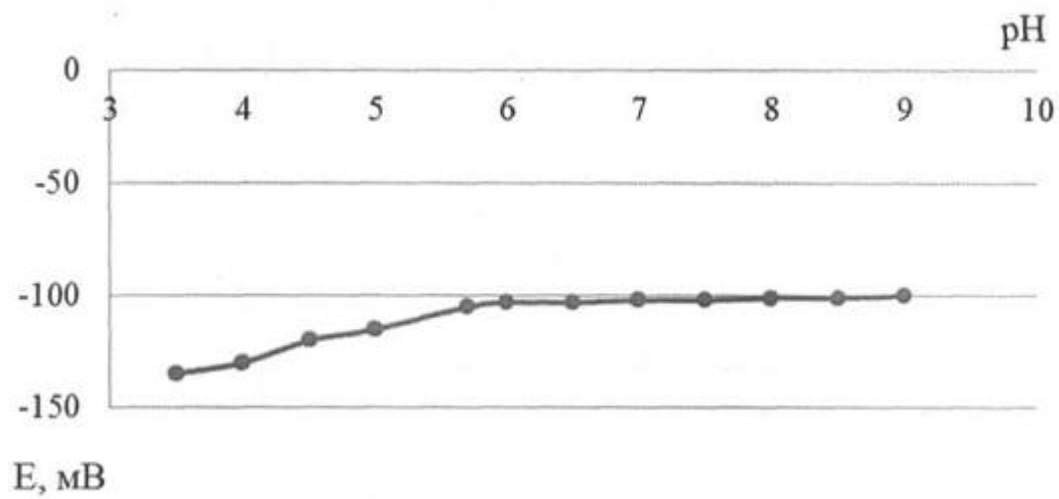
Фіг. 2



Фіг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601