

Descriere:

Invenția se referă la metodele fizico-chimice de analiză, anume la determinarea conținutului ionilor de dodecilsulfat în soluții și ape reziduale, precum și la confecționarea electrozilor cu membrane tip film sensibile la prezența ionilor de dodecilsulfat.

Compozițiile membranelor electrozilor pentru determinarea conținutului ionilor de dodecilsulfat cunoscute în prezent conțin în calitate de substanță activă săruri cuaternare de amoniu sau ale ionilor complecși de fier sau cobalt cu fenantrolină [1, 2], dar sunt costisitoare și puțin accesibile.

Acești electrozi sunt confecționați variat: cu membrane lichide tip film subțire sau tip fir acoperit cu un strat activ. Un avantaj mai mare au electrozii tip film confecționați pe baza clorurii de polivinil, durata de viață a cărora este de câteva luni, în timp ce pentru electrozii cu membrană lichidă acest parametru variază de la câteva ore până la câteva săptămâni.

Mai apropiat de electrodul propus din punctul de vedere al esenței tehnice este electrodul cu funcție de dodecilsulfat, compoziția membranei căruia este constituită din substanță electroactivă, solvent-plastifiant și o matrice polimeră din clorură de polivinil. În calitate de substanță electroactivă este folosit dodecilsulfatul de bariu în concentrație de 0,01 mol/kg de solvent-plastifiant, iar ca solvent-plastifiant, eterul *orto*-nitrofeniloctilic sau dioctilftalatul [3].

Dezavantajul acestei compoziții este că electrozii confecționați pe baza acestei membrane au o durată de funcționare de 2...3 luni și nu pot fi utilizați pentru a determina ionul de dodecilsulfat în soluții cu concentrația mai mică de 10^{-5} mol/L.

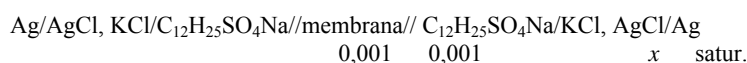
Sarcina tehnică a invenției este de a obține o compoziție pentru membrana electrodului sensibil în prezența ionilor de dodecilsulfat dintr-un material mai accesibil, care mărește durata vieții electrodului până la 6 luni și reduce limita de detecție a ionilor de dodecilsulfat până la o concentrație de $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Esena invenției constă în faptul că în compoziția membranei electrodului sensibil la prezența ionilor de dodecilsulfat, ce include substanță electroactivă, solvent-plastifiant și matrice de clorură de polivinil, în calitate de substanță electroactivă este introdus dodecilsulfatul benzoatului trinuclear de crom(III), iar ca solvent-plastifiant - nitrobenzenul și dioctilftalatul în următorul raport (% mas.):

nitrobenzen	55
dioctilftalat	20... 25
clorură de polivinil	20... 25
dodecilsulfat de benzoat trinuclear de crom(III)	
(mol/kg de solvent-plastifiant)	$10^{-2} \dots 10^{-3}$

Rezultatul tehnic, care constă în ameliorarea parametrilor electrodului, este realizat în urma folosirii în calitate de substanță electroactivă a dodecilsulfatului benzoatului trinuclear de crom(III), care se spală mai greu din membrană și mărește sensibilitatea ei. Reducerea limitei de detecție este condiționată de micșorarea masei substanței electroactive până la 10^{-3} mol/kg, cu condiția că timpul necesar pentru stabilizarea unui potențial staționar nu depășește 1 min.

În fig. 1 este prezentată dependența potențialului E al elementului galvanic



care este format dintr-un electrod cu o membrană cu compoziția propusă, de valoarea logaritmului activității dodecilsulfatului de sodiu $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$. În fig. 2 este reprezentată influența pH-ului soluțiilor cu concentrația constantă de dodecilsulfat de sodiu asupra potențialului elementului galvanic. Tabelul 1 include valorile coeficienților de selectivitate, determinate prin metoda soluțiilor mixte.

Tabelul 1

Valorile coeficienților de selectivitate potențimetrică

X	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	CH_3COO^-
$\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4/\text{X})$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

Substanța electroactivă poate fi preparată în modul următor. Într-un balon sferic de 0,5 L înzestrat cu 3 găuri, un frigider înclinat și două termometre se introduc 40 g de acid benzoic, 20 g de acetat de crom(III), 20 cm^3 de dimetilformamidă și se încălzește pe un reșou electric. Un termometru este introdus în amestecul reactant, iar altul servește pentru a determina temperatura lichidului ce se distilează. Reacția ia sfârșit atunci când se distilează 33 cm^3 de lichid la temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$ cu condiția ca temperatura amestecului reactant să fie de 255°C . Amestecul format se răcește până la 230°C , se răstoarnă pe o folie termostabilă și se lasă pentru a atinge temperatura camerei. Masa solidificată ($\sim 40 \text{ g}$) se desprinde de folie, se mojarază, se trece pe un filtru de sticlă și se spală cu toluenă de rămășițele de acid benzoic. Produsul uscat la temperatura camerei până la o masă constantă se dizolvă într-un volum minim de acetonă caldă. În soluția obținută se picură la o agitare permanentă soluție fierbinte de apă-acetonă din diluția 1:1, care conține 9 g de dodecilsulfat de sodiu. La răcire se formează un precipitat verde, cristalin, care se filtrează pe un filtru de sticlă, și se usucă la temperatura camerei până la o masă constantă, obținându-se un randament de 27 g. Mai jos sunt prezentate rezultatele analizei elementelor.

Găsit, %: Cr - 12,62; C - 52,83; H - 4,88.

Pentru $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$

calculat, %: Cr - 12,81; C - 53,25; H - 5,05.

Structura trinucleară și componența produsului obținut au fost confirmate prin termogravimetrie, spectroscopie electronică și magnetochimie.

Membrana tip film care conține dodecilsulfatul benzoatului trinuclear de crom(III) a fost pregătită conform metodei descrise în literatură [4], variind numai raportul componentelor.

Se dau exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. Se prepară în prealabil o soluție de dodecilsulfat al benzoatului trinuclear de crom(III) în nitrobenzen, cu titrul $0,02032 \text{ g/cm}^3$. Pentru prepararea membranei, la o soluție care conține 0,33 g de clorură de polivinil în 5 cm^3 de tetrahidrofuran se adaugă consecutiv 0,27 g de dioctilftalat și 0,72 g de soluție de substanță electroactivă în nitrobenzen, menținând o agitare

permanentă. Amestecul omogen preparat se toarnă într-o capsulă Petri cu diametrul de 50 mm și se lasă pentru volatilizarea tetrahidrofuranului. Pelicula obținută ușor se desprinde de fundul vasului și poate fi utilizată pentru confecționarea electrozilor.

Exemplul 2. Se prepară în prealabil o soluție de dodecilsulfat al benzoatului trinuclear de crom(III) în nitrobenzen, cu titrul 0,02164 g/cm³. Amestecul omogen pentru membrană se prepară amestecând consecutiv 0,27 g de clorură de polivinil în 5 cm³ de tetrahidrofuran, 0,33 g de dioctilftalat și 0,72 g de soluție de substanță electroactivă în nitrobenzen cu titrul 0,02164 g/cm³.

Membranele cu alt raport al ingredientelor au fost preparate în mod analog.

Rezultatele experiențelor demonstrează că dependența potențialului elementului galvanic de logaritmul activității ionilor de dodecilsulfat în cazul folosirii unui electrod cu un conținut al substanței electroactive indicat mai sus este liniară în domeniul de concentrații $5 \cdot 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-7}$ mol/L formând o pantă de 50 mV/pC la temperatura de 25°C. Abaterea nesemnificativă a valorii experimentale a pantei de la cea teoretică (59 mV/pC) a fost sesizată și pentru alte membrane, care conțineau în calitate de substituent de anioni un cation complex [1]. Cu micșorarea concentrației ionilor de dodecilsulfat sub $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L apar abateri de la liniaritate. Pentru concentrații mai mari de $5 \cdot 10^{-3}$ lipsa unei dependențe liniare este cauzată de atingerea pragului de formare a micelui. Pentru soluții individuale de dodecilsulfat de sodiu această concentrație atinge valoarea de $8,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L [5]. Timpul de stabilire a unui potențial constant nu depășește 1 min.

Variind concentrația substanței electroactive în membrana de la 10^{-2} la 10^{-4} mol/kg, pot fi confecționați electrozi, pentru care liniaritatea funcției începe de la concentrația $C_{12}H_{25}SO_4Na$ $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L și se menține cu panta de 50 mV/pC până la concentrația de $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L. Timpul de răspuns al electrodului confecționat din membrane cu conținutul substanței electroactive de ordinul $10^{-2} - 10^{-4}$ mol/kg este de 0,5...1,5 min.

Mărirea conținutului substanței electroactive mai sus de 10^{-2} mol/kg este limitată de solubilitatea benzoatului trinuclear de crom(III). Reducerea conținutului sub 10^{-4} mol/kg este însoțită de apariția unui potențial instabil și ireproductibil în soluții diluate de dodecilsulfat de sodiu.

Măsurările efectuate în soluții cu concentrația constantă a $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 10^{-4} mol/l în care au fost create diferite pH-uri prin adăugarea acidului sulfuric și a hidroxidului de sodiu (fig. 2) arată că electrodul rămâne sensibil pentru ionul de dodecilsulfat în domeniul de pH 1...9,5. Timpul de viață a electrozilor cu un conținut optim de substanță electroactivă, care se află în contact cu o soluție standardă de $C_{12}H_{25}SO_4Na$, constituie 6 luni. Măsurările efectuate pe parcursul a 6 luni au fost reproductibile.

Tabelul 2 reprezintă influența timpului asupra parametrilor electrodului cu o membrană care conține substanță activă în concentrație de 10^{-3} mol/kg.

Avantajul compoziției membranei propuse în invenție față de cele cunoscute până în prezent constă în mărirea timpului de funcționare a membranei și a timpului de viață a electrodului sensibil la prezența ionului de dodecilsulfat, precum și în accesibilitatea compușilor inițiali necesari pentru sinteza substanței electroactive.

Tabelul 2

Influența timpului asupra parametrilor electrodului cu concentrația substanței active 10^{-3} mol/kg

Timpul, zile	1	10	30	60	120	180
Limita de detecție, mol/L	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$
Panta, mV/pC	50	50	50	50	49	48