

УДК 543.053

*О.В. Волнянська, М.О. Мироняк, О.В. Лабяк, М.В. Ніколенко***ІОНОМЕТРИЧНИЙ СЕНСОР ДЛЯ ЕКСПРЕС-ВИЗНАЧЕННЯ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРААМІНУ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Стаття присвячена розробці іонометричного сенсора для визначення гексаметилентетрааміну. Встановлено, що в результаті взаємодії катіона досліджуваної речовини з аніонами гетерополікіслот утворюються малорозчинні комплексні сполуки складу $(\text{GMTA})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ і $(\text{GMTA})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$. Одержані сполуки використовували як електродно-активні речовини для полівінілхлоридних мембран іонометричних сенсорів. Як розчинники для пластифікованих мембран використовували похідні фталевої кислоти (дибутил- і діоктилфталати). Встановлено оптимальний склад мембран. Здійснено дослідження залежності електрохімічних властивостей отриманих сенсорних мембран від різних факторів. Це дозволило обрати оптимальні умови для роботи іонометричного сенсора. Час відгуку сенсора не перевищує 3 хв, а термін служби мембрани (~40 діб) дозволяє проводити визначення без заміни. Межа виявлення гексаметилентетрааміну за допомогою цього сенсора становить $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, і кількісне визначення можна провести за досить короткий час (5–10 хв).

Ключові слова: гексаметилентетраамін, іонометрія, сенсорні мембрани, іонометричний сенсор, 12-молібдофосфатна кислота, 12-вольфрамфосфатна кислота.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-144-5-33-37

Вступ

Гексаметилентетраамін, а саме уротропін, відноситься до поліциклічних амінів. Це органічна речовина зі своєрідною циклічною структурою, що у природі не зустрічається. Його синтезують конденсацією аміаку з формальдегідом у співвідношенні вихідних компонентів 2:3. Гексаметилентетраамін застосовується в аналітичній хімії, медицині та фармакології як антисептик, протимікробний та протибактеріальний засіб, у харчовій промисловості як добавка-консервант E239 при консервуванні червоної зернистої ікри, у сироробстві та вирощуванні деяких культур дріжджів [1]. Добавка E239 входить до списку добавок, дозволених для використання в харчових продуктах. Максимальна концентрація добавки E239, допустима для потрапляння в організм людини протягом доби, становить 0,15 мг на кожний кілограм маси тіла [2].

Для кількісного визначення гексаметилентетрааміну використовують різні аналітичні ме-

тоди [3–5], до основних недоліків яких належать низька чутливість, тривалість визначення експерименту, висока вартість засобів вимірювання аналітичного сигналу. Згідно з попередніми дослідженнями [6–8], пряма потенціометрія з використанням селективних сенсорів є надійним, доступним, простим, швидким і чутливим, а також перспективним сучасним методом визначення. Метою даної роботи є розробка іонометричного сенсора, який дозволяє швидко і ефективно визначати гексаметилентетраамін в різних об'єктах досліджень. Для кількісного визначення гексаметилентетрааміну пропонується використовувати прямий потенціометричний метод із застосуванням іонометричних сенсорів, чутливих до речовини, що визначаються.

Експериментальна частина**Реагенти**

В даній роботі використовували наступні реагенти: гексаметилентетраамін (GMTA) (фармакопейної чистоти); 12-молібдофосфатну кис-

© О.В. Волнянська, М.О. Мироняк, О.В. Лабяк, М.В. Ніколенко, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

лоту $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (аналітично чиста); 12-вольфрамфосфатну кислоту, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (аналітично чиста); гідроксид натрію (аналітично чистий); соляну кислоту (конц.) (аналітично чиста); полівінілхлорид (ПВХ), марка С-70 (хімічно чистий); циклогексанон (ЦГ) (аналітично чистий); дибутилфталат (ДБФ) (хімічно чистий); діоктилфталат (ДОФ) (хімічно чистий); електродно-активна речовина (ЕАР) – $(\text{GMTA})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$, $(\text{GMTA})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$.

Електрохімічна комірка для прямих потенціометричних досліджень

Електрохімічна комірка складалася з плівкового іонометричного сенсора (з внутрішнім розчином $1,0\cdot 10^{-3}$ М розчину досліджуваної речовини та внутрішнього електрода – дроту Ag/AgCl в KCl нас.) та хлоридосрібного електрода порівняння ЕБЛ-1М31 з насиченим розчином KCl . Вимірювання ЕРС виконували за допомогою іономера І-130. Кислотність розчинів контролювали потенціометрично за допомогою скляного електрода ЕСК-10601/4 та регулювали за допомогою розчинів HCl та NaOH .

Спосіб синтезу мембран сенсора

Синтез пластифікованих полівінілхлоридних мембран проводили наступним чином. Наважку 0,45 г ПВХ розчиняли в 4,5 мл ЦГ при слабкому нагріванні (не вище 60°C) та при постійному перемішуванні до повного розчинення. Окремо готували розчин наважки в межах 0,001–0,05 г ЕАР з 1,1 мл мембранного розчинника-пластифікатора – ДБФ на водяній бані та добре перемішували до повного розчинення. Одержані окремі розчини полімерної матриці (ПМ) та розчин ЕАР змішували в стаканчику, додаючи розчин ЕАР до ПМ, щоб утворилася прозора гомогенна рідка суміш, яку переносили до чашки Петрі діаметром 50 мм. Після повного випаровування ЦГ з суміші при кімнатній температурі (в межах $18\text{--}20^\circ\text{C}$) під витяжною шафою (3–4 доби) одержували прозору еластичну плівку пластифікованої полівінілхлоридної мембрани. За аналогічною методикою були синтезовані пластифіковані мембрани з використанням ДОФ як мембранного розчинника-пластифікатора.

Результати та обговорення

До складу пластифікованої мембрани входить: полімерна матриця, ЕАР, розчинник матриці, розчинник ЕАР. Вивчення впливу кожного із компонентів цієї системи, а також властивостей розчинів, які аналізуються, має важливе значення, оскільки саме їх вважають доміантними серед низки досліджуваних факторів [9].

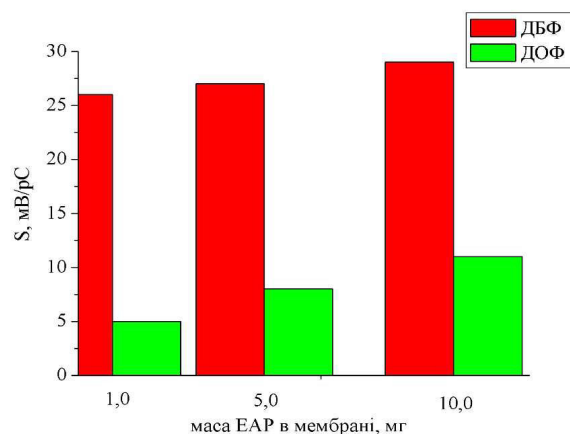


Рис. 1. Залежність нахилу електродної функції від маси ЕАР в мембрані (розчинник пластифікатора – ДБФ та ДОФ)

Було оптимізовано склад мембрани через дослідження впливу та вмісту пластифікатора, вмісту ЕАР на електродні характеристики сенсорів. Результати дослідження електрохімічних властивостей іонометричних сенсорів (рис. 1) показали, що кращим пластифікатором для сенсорів є ДБФ з оптимальним значенням вмісту ЕАР у мембрані 10,0 мг. Крутизна електродної функції є близькою до нернстівського нахилу для дво зарядних катіонів ($S \approx 30$ мВ/рС).

Вплив природи протиіона комплексної сполуки на чутливість мембран розробленого іонометричного сенсора досліджували за допомогою серії стандартних розчинів гексаметилентетрааміну при рН 2–9 та діапазоні концентрацій $1,0\cdot 10^{-6}$ – $1,0\cdot 10^{-2}$ моль/л. Розчини з рН > 9 не досліджували через здатність гетерополікислот розкладатися в сильнолужних середовищах при рН більше 10 з осадженням оксидів відповідних металів [9,10]. Як розчинник для мембрани використовували дибутилфталат (рис. 2 та 3).

З отриманих експериментальних даних видно, що при використанні як протиіонної комплексної сполуки аніона 12-вольфрамфосфатної гетерополікислоти спостерігається зниження нахилу електродної функції мембранного сенсора. Такий ефект свідчить про зниження чутливості мембрани до іонів гексаметилентетрааміну. Використання аніона 12-молібдофосфатної гетерополікислоти як протиіонної комплексної сполуки, навпаки, дає змогу з більшою точністю визначити досліджувану речовину. Крім того, нахил електродної функції ближче до теоретичного значення в рівнянні Нернста для дво зарядного катіона (~ 30 мВ/рС).

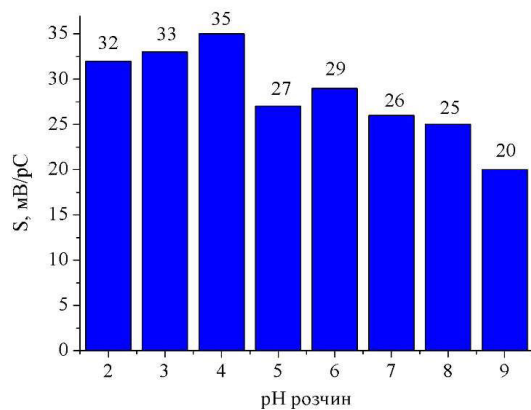


Рис. 2. Вплив рН на нахил електродної функції сенсорної мембрани (протион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник дибутилфталат)

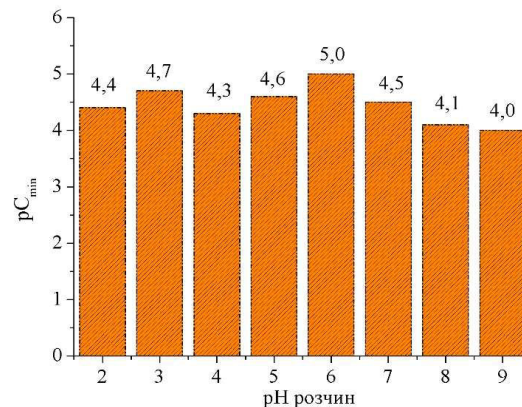


Рис. 4. Залежність мінімальної визначуваної концентрації від кислотності середовища (протион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник дибутилфталат)

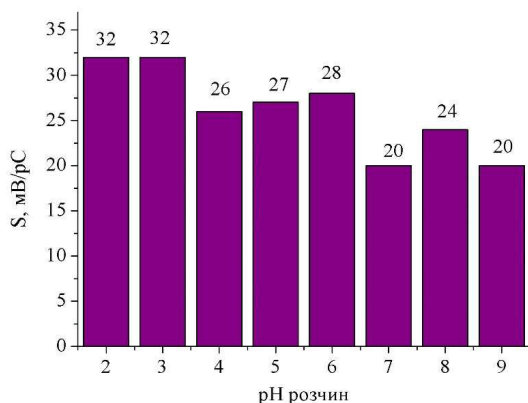


Рис. 3. Вплив рН на нахил електродної функції сенсорної мембрани (протион $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник дибутилфталат)

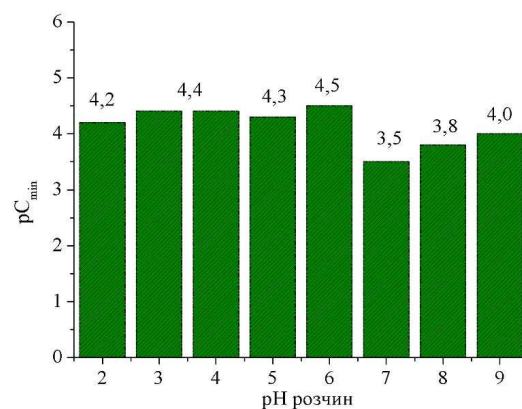


Рис. 5. Залежність мінімальної визначуваної концентрації від кислотності середовища (протион $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник дибутилфталат)

Паралельно вивчали залежності мінімальної визначуваної концентрації від різних факторів для розроблених іонометричних сенсорів чутливих до гексаметилентетрааміну (рис. 4 та 5).

Як видно з отриманих експериментальних даних (рис. 4), при використанні розчину з рН 6,0, дибутилфталату як розчинника-пластифікатора та аніона 12-молібдофосфатної гетерополікислоти як протионної комплексної сполуки визначений мінімум становить 10^{-5} моль/л. При даній кислотності розчину мембрана іонометричного сенсора є найбільш чутливою до вмісту гексаметилентетрааміну. Кислотність досліджуваного розчину та кількісний вміст ЕАР в мембрані не істотно впливають на цей параметр.

При рН 6,0 спостерігається, навпаки, зниження визначального мінімуму (рис. 5) порівняно з попередніми даними. Це свідчить про зниження чутливості пластифікованої сенсорної мембрани на основі протионної комплексної сполуки аніона 12-вольфрамофосфатної гетеро-

полікислоти.

Також досліджено характер впливу розчинника-пластифікатора на електродні характеристики мембрани в залежності від кислотності досліджуваного розчину (рис. 6 та 7).

З отриманих експериментальних даних видно, що використання діоктилфталату як розчинника-пластифікатора призводить до зменшення кута нахилу електродної функції і, відповідно, знижується чутливість пластифікованої сенсорної мембрани. Визначальний мінімум також знижений порівняно з мембранами на основі дибутилфталату.

Час відгуку мембрани іонометричного сенсора залежить від концентрації і дорівнює 120–180 с для низьких концентрацій ($1,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і дорівнює 60–90 с для високих концентрацій ($1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Експериментально визначено, що оптимальний термін служби мембран іонометричного сенсора ста-

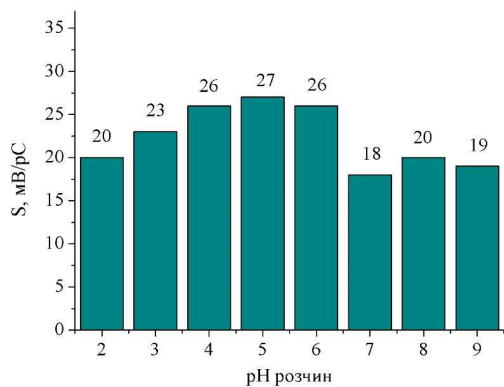


Рис. 6. Вплив рН на нахил електродної функції сенсорної мембрани (протион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник діоктилфталат)

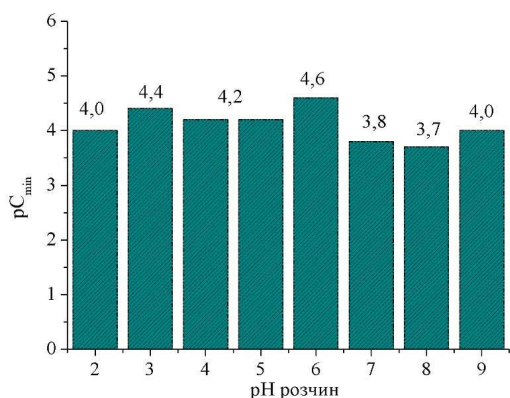


Рис. 7. Вплив рН на значення визначеного мінімуму для мембранного сенсора (протион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник діоктилфталат)

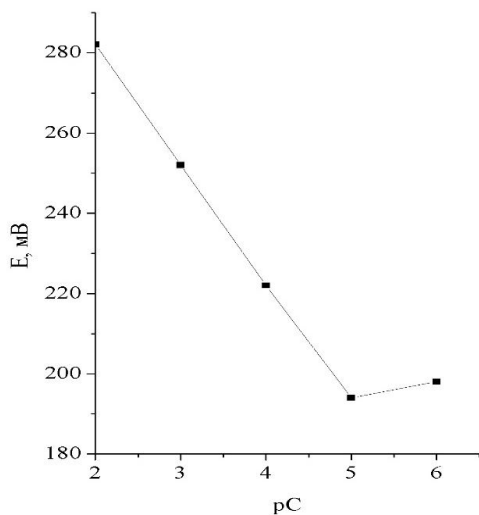


Рис. 8. Залежність електродного потенціалу розробленого сенсора від логарифма концентрації (рН 6,0, протион $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, розчинник дибутилфталат)

новить ~ 40 дБ при зберіганні в сухому стані. Ці мембрани необхідно занурити в розчин з концентрацією, що відповідає середньому діапазону вмісту гексаметилентетрааміну ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) за ~ 15 хв до використання.

Графічна залежність потенціалу розробленого іонометричного сенсора від концентрації гексаметилентетрааміну наведена на рис. 8.

Висновки

Розроблено іонометричний сенсор для експрес-визначення гексаметилентетрааміну. Встановлено оптимальний склад мембрани, досліджено вплив рН досліджуваного розчину, природи протиона комплексної сполуки, природи розчинника-пластифікатора для мембрани на основні електродні характеристик ПВХ-мембрани сенсора (нахил електродної функції та мінімальна межа визначення гексаметилентетрааміну). На підставі отриманих експериментальних даних визначено оптимальні умови роботи іонометричного сенсора: рН досліджуваного розчину 6,0, вміст ЕАР у мембрані 10,0 мг, аніон 12-молібдофосфатної гетерополікислоти слід використовувати як комплексну сполуку протиона, дибутилфталат – як мембранний розчинник. Експериментально визначено час відгуку та оптимальний термін служби мембрани іонометричного сенсора.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сухоруков А.Ю., Иоффе С.Л. Уротропин: дремашая история и пробуждение // Вестн. РФФИ. – 2017. – № 4(96). – С.20-27.
2. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. – М.: Колос-Пресс, 2002. – 256 с.
3. Караханян З.Х., Корзанов В.С. Определение содержания гексаметилентетраамина в водных растворах методом кондуктометрического титрования // Вестн. Пермск. унта. Сер. Химия. – 2017. – Т.7. – № 2. – С.159-166.
4. *Електрические* свойства уротропина и его комплексов с протонодонорами / Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Укр. хим. журн. – 2008. – Т.74. – № 2. – С.92-96.
5. *Rapid spot test analysis for the detection of urotropine in pharmaceutical preparations* / Tininis A.G., Leandro A., Pezza H.R., Melios C.B., Pezza L. // Anal. Lett. – 2000. – Vol.33. – No. 14. – P.2901-2912.
6. *Determination of the total content of diterpene glycosides in Stevia rebaudiana plant by the method of direct potentiometry* / Lutsenko N.V., Mironyak M.A., Labyak O.V., Volnyanska O.V., Tkach V.I. // Der Chemica Sinica. – 2016. – No. 7(1). – P.9-19.

7. *Electrochemical* method for determination of cyclamate using 12-molybdophosphoric acid / Volnyanska O.V., Labyak O.V., Blazheyevskiy M.Y., Brizitskiy O.A., Tkachz V.I. // *Methods Objects Chem. Anal.* – 2018. – Vol.13. – No. 1. – P.29-34.

8. *Ionometric* determination of tannins in industrial production / Lutsenko N., Mironyak M., Panchenko J., Tkach V. // *Chem. Chem. Technol.* – 2016. – Vol.10. – No. 1. – P.73-80.

9. *Ткач В.І.* Використання гетерополіаніонів структури Кеггіна в аналізі органічних сполук. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 184 с.

10. *Ткач В.І., Мага І.М., Болотін О.В.* Електрохімічний аналіз нітрогеновмісних органічних лікарських та біоактивних речовин з використанням гетерополіаніонів структури Кеггіна як аналітичних реагентів: монографія. – Ужгород.: Вид-во В. Падяка, 2012. – 220 с.

Надійшла до редакції 26.01.2022

IONOMETRIC SENSOR FOR EXPRESS DETERMINATION OF HEXAMETHYLENETETRAMINE

O.V. Volnyanska *, *M.O. Mironyak*, *O.V. Labyak*, *M.V. Nikolenko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: Olena.Volnianskia@ukr.net

The article is devoted to the development of an ionometric sensor for the determination of hexamethylenetetramine (HMTA). It was found that poorly soluble complex compounds with the composition $(\text{HMTA})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})_2$ and $(\text{HMTA})_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ are formed as a result of the interaction of the cation of the test substance with the anions of heteropoly acids. The obtained compounds were used as electrode active substances for polyvinyl chloride membranes of ionometric sensors. Phthalic acid derivatives (dibutyl and dioctyl phthalates) were used as solvents for plasticized membranes. The optimal composition of the membranes was established. The dependences of the electrochemical properties of the obtained sensor membranes on various factors were studied. This made it possible to choose the optimal conditions for the operation of the ionometric sensor. The response time of the sensor does not exceed 3 minutes, and the service life of the membrane (about 40 days) allows performing determination without replacement. The detection limit of hexamethylenetetramine using this sensor is $1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l, and quantitative determination can be carried out in a fairly short time (5–10 min).

Keywords: hexamethylenetetramine; ionometry; sensor membrane; ionometric sensor; 12-molybdophosphoric acid; 12-tungstophosphoric acid.

REFERENCES

1. Sukhorukov AYu, Ioffe SL. Urotropin: dremavshaya istoriya i probuzhdenie [Urotropine: dormant history and awakening]. *Vestnik RFFI*. 2017; 4(96): 20-27. (in Russian). doi: 10.22204/2410-4639-2017-096-04-20-31.

2. Nechaev AP, Kochetkova AA, Zaitsev AN. *Pishchevye dobavki* [Food additives]. Moscow: Kolos-Press; 2002. 256 p. (in Russian).

3. Karakhanyan ZKh, Korzanov VS. Opreделение soderzhaniya geksametilentetramina v vodnykh rastvorakh metodom konduktometricheskogo titrovaniya [The determination of hexamethylenetetramine content in aqueous solutions by conductometric titration method]. *Vestn Permskogo Univer Ser Khim*. 2017; 7(2): 159-166. (in Russian). doi: 10.17072/2223-1838-2017-2-159-166.

4. Ponomarenko SP, Borovikov YuYa, Sivachek TE, Makovetskiy VP. Elektricheskie svoystva urotropina i ego kompleksov s protonodonarami [Electrical properties of urotropine and its complexes with donors of protons]. *Ukr Khim Zhurn*. 2008; 74(2): 92-96. (in Russian).

5. Tininis AG, Leandro A, Pezza HR, Melios CB, Pezza L. Rapid spot test analysis for the detection of urotropine in pharmaceutical preparations. *Anal Lett*. 2000; 33(14): 2901-2912. doi: 10.1080/00032710008543229.

6. Lutsenko NV, Mironyak MA, Labyak OV, Volnyanska OV, Tkach VI. Determination of the total content of diterpene glycosides in *Stevia rebaudiana* plant by the method of direct potentiometry. *Der Chem Sin*. 2016; 7(1): 9-19.

7. Volnyanska OV, Labyak OV, Blazheyevskiy MY, Brizitskiy OA, Tkachz VI. Electrochemical method for determination of cyclamate using 12-molybdophosphoric acid. *Methods Objects Chem Anal*. 2018; 13(1): 29-34. doi: 10.17721/moca.2018.29-34.

8. Lutsenko N, Mironyak M, Panchenko J, Tkach V. Ionometric determination of tannins in industrial production. *Chem Chem Technol*. 2016; 10(1): 73-80. doi: 10.23939/chcht10.01.073.

9. Tkach VI. *Vykorystannya heteropolianioniv struktury Kehhina v analizi orhanichnykh spolut* [The use of heteropolyanions of the Keggin structure in the analysis of organic compounds]. Dnipropetrovs'k: UDKhTU; 2002. 184 p. (in Ukrainian).

10. Tkach VI, Maha IM, Bolotin OV. *Elektrokhimichnyi analiz nitrohenovmisnykh orhanichnykh likarskykh ta bioaktyvnykh rechovyn z vykorystanniam heteropolianioniv struktury Kehhina yak analitychnykh reahentiv* [Electrochemical analysis of nitrogen-containing organic drugs and bioactive substances using heteropolyanions of the Keggin structure as analytical reagents]. Uzhhorod: Vydavnytstvo V. Padiaka; 2012. 220 p. (in Ukrainian).