

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236990**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417169**

(22) Data zgłoszenia: **12.05.2016**

(51) Int.Cl.

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

G01N 33/18 (2006.01)

(54) **Sposób ilościowego oznaczania poli(chlorku diallilodimetyloamonowego)
w roztworach wodnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.11.2017 BUP 24/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIwersYTET TECHNOLOGICZNO-
PRZYRODNICZY IM. JANA I JĘDRZEJA
ŚNIADECKICH W BYDGOSZCZY, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**DOROTA ZIÓŁKOWSKA, Bydgoszcz, PL
MARIA KOZAK, Osie, PL
ALEXANDER SHYICHUK, Bydgoszcz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Jankowski

PL 236990 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób spektrofotometrycznego oznaczania stężenia poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, cechujący się dużą czułością. Ilościowe oznaczanie stężenia poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) wykorzystuje się w kontroli procesów uzdatniania wody oraz oczyszczania ścieków.

Kationowe polimery wodorozpuszczalne najczęściej są stosowane w przemyśle papierniczym jako dodatki zwiększające wytrzymałość, czy też jako flokulanty w procesach oczyszczania ścieków [1] lub usuwania substancji humusowych (tj. kwasów huminowych i fulwowych) z wody [2]. Wykorzystuje się je również w wielu procesach przemysłowych jako zagęszczacze i emulgatory oraz stabilizatory zawiesin [3–5].

Jednym z powszechnie wykorzystywanych polielektrolitów kationowych jest poli(chlorek diallilodimetyloamonowy), w skrócie PDDA lub PDADMAC wzór 1. Ustalenie optymalnych dawek PDDA w większości procesów technologicznych jest zdeterminowane możliwością precyzyjnego oznaczania jego stężeń w roztworach. Szczególnej precyzji i niezawodności wymagają pomiary koncentracji PDDA stosowanego jako flokulant w procesie oczyszczania wody, ponieważ jako polimer syntetyczny nie jest on obojętny dla zdrowia. Dodatkowym warunkiem, jaki powinna spełniać metoda analizy tego polimeru w wodzie wodociągowej jest wysoka czułość, umożliwiającą oznaczanie pozostałości PDDA na poziomie mikrogramowym.

Stężenie PDDA w roztworze wodnym można oznaczyć wieloma metodami [6]. Wśród nich znajdują się metody spektrofotometryczne, wykorzystujące zdolność PDDA do tworzenia połączeń z anionowymi barwnikami trifenylometanowymi [7]. Czułość takiego oznaczenia jest zadowalająca (0,05–0,3 mg/dm³ w zależności od rodzaju barwnika), jednak błąd względny przyjmuje dość duże wartości (± 2 –25%).

Oznaczenia spektrofotometryczne realizuje się różnymi technikami. Jedna z nich polega na przygotowaniu mieszaniny polimer–barwnik w kolbce miarowej, a następnie wykonanie standardowego pomiaru spektrofotometrycznego [8, 9]. Uproszczenie tej metody, tj. zmniejszenie ilości operacji podczas oznaczenia, polega na przygotowaniu mieszaniny polimer–barwnik w probówce, w której następnie przeprowadza się pomiar absorbancji [6]. Niestety w większości tych procedur ograniczeniem są dość wąskie dopuszczalne zakresy pH lub siły jonowej analitu [6, 8, 10].

Inna technika zakłada miareczkowanie próbki analitu roztworem barwnika [10, 11]. Miareczkowanie jest dość pracochłonne, jednak podlega automatyzacji, a także zapewnia dużą czułość oznaczenia.

Przykład 1 [10]

Próbkę analitu o pH równym 7 miareczkuje się spektrofotometrycznie wodnym roztworem barwnika Coomassie Brilliant Blue przy długości fali z zakresu 575–588 nm. Barwnik dozuje się z częstotliwością 1/min., porcjami o objętości 6–60 μ L. Miareczkowanie prowadzi się do momentu wystąpienia skokowej zmiany absorbancji, a wynik oblicza się na podstawie prostego równania. Zakres oznaczenia wynosi 1,5–60 μ moli meru / dm³. Błąd oznaczenia sięga -13%.

Przykład 2 [11]

Porcję analitu o znanej objętości miareczkuje się barwnikiem Czerń Amidowa 10B w temperaturze pokojowej, stosując intensywne mieszanie oraz rejestrując w sposób ciągły absorbancję mieszaniny roztworów przy długości fali 600–650. Punkt końcowy miareczkowania odczytuje się z krzywej miareczkowania na podstawie położenia miejsca obniżenia absorbancji, a stężenie PDDA oblicza się z prostej zależności analitycznej.

Metoda dopuszcza zasolenie próbki równoważne 1% NaCl. Zachowanie proponowanych warunków pomiaru umożliwia oznaczenie stężeń PDDA w zakresie od 0,01 mM wzwyż. Błąd oznaczenia sięga -16%.

W rozwiązaniu według wynalazku proponuje się procedurę oznaczania PDDA w roztworach o stężeniu powyżej 0,01 mM, wykorzystującą technikę miareczkowania spektrofotometrycznego, umożliwiającą wykonanie analizy w szerokim zakresie pH oraz zapewniającą większą dokładność, niż metoda opisana w przykładzie 2.

Istotą wynalazku jest zastosowanie barwnika czerń eriochromowa T (CET), C.I. 14645, identyfikowanego numerem CAS:1787-61-7, o wzorze sumarycznym C₂₀H₁₂N₃O₇SN_a i strukturze pokazanej na wzorze 1 oraz masie molowej M = 461,38 g/mol, do spektrofotometrycznego oznaczania stężeń

poli(chlorku dallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych. Podstawę oznaczenia stanowi miareczkowanie próbki analitu zawierającego PDDA roztworem CET o określonym stężeniu z jednoczesnym pomiarem absorbancji układu przy długości fali z zakresu od 530 do 550 nm. Punkt końcowy miareczkowania wyznacza się poprzez określenie położenia punktu skokowego obniżenia absorbancji na wykresie zależności $A = f(V_{\text{barwnika}})$. Stężenie analitu wylicza się z krzywej kalibracyjnej uzyskanej na podstawie miareczkowania serii wzorcowych roztworów PDDA. Krzywa kalibracyjna ma postać zależności $C_{\text{PDDA}} = f(V_{\text{PK}})$, gdzie V_{PK} oznacza objętość CET w punkcie końcowym miareczkowania.

Sposób charakteryzuje się dobrą powtarzalnością i dokładnością. Czułość metody wynosi 0,01 mmol meru / dm³. Dla uzyskania dobrej dokładności oraz powtarzalności niezbędne jest zachowanie odczynu w zakresie pH 3 – 6,5 oraz zasolenia poniżej 550 mg/L, a także zaleca się sporządzenie krzywej kalibracyjnej dla wartości pH i zasolenia takich, jak badanych próbek.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się

- dużą czułością oraz stosunkowo szerokim zakresem pomiarowym (umożliwia oznaczanie stężeń PDDA od 0,01 mmol meru / dm³ wzwyż).
- niskim stopniem komplikacji (wymaga użycia tylko jednego odczynnika – czerni eriochromowej T oraz ewentualnie buforu).
- może być stosowany w roztworach słabo kwaśnych (3 < pH < 6,5) bez dodatkowej korekcji odczynu pH.

Przykład realizacji wynalazku

Wodne roztwory PDDA o żądanych stężeniach otrzymano przez rozcieńczenie handlowego poli(chlorku dialilodimetyloamonowego) ($M = 161,5 \text{ g/mol}$, $C = 20\%$, $d = 1,04 \text{ g/cm}^3$) wodą destylowaną. Odczyn próbek wyrażał się wartością pH = 6,5. Roztwór barwnika o stężeniu 0,1 mmol/dm³ otrzymano przez rozpuszczenie naważki czerni eriochromowej T w wodzie destylowanej.

Oznaczenia wykonano w następujący sposób:

Do kuwety pomiarowej o drodze optycznej 20 mm oraz objętości 30 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzano 15 cm³ badanego roztworu PDDA. Kuwetę umieszczano w przystawce Ti spektrofotometru Spekol 10. Próbkę miareczkowano roztworem czerni eriochromowej T przy długości fali 535 nm, używając powtarzalnego dozownika Ripette i stosując delikatne mieszanie. Barwnik dozowano porcjami o objętości 100–200 µL co 60–180 s (zależnie od szybkości ustalania się wskazania spektrofotometru).

Z krzywej miareczkowania ($A = f(V_{\text{barwnika}})$) odczytywano położenie punktu końcowego, a następnie wyliczano stężenie PDDA na podstawie linii kalibracyjnej: $C = 6 \cdot 10^{-6} \cdot A + 4 \cdot 10^{-4}$. Linia kalibracyjna została wyznaczona wg wyżej opisanej procedury, w oparciu o 7 wzorcowych roztworów PDDA o stężeniach od 0,01 do 0,05 mM, z dokładnością $R^2 = 0,9916$.

Względny błąd oznaczenia ($\delta, \%$) obliczano ze wzoru:

$$\delta = (C_o - C_{\text{exp}}) \cdot 100 / C_o$$

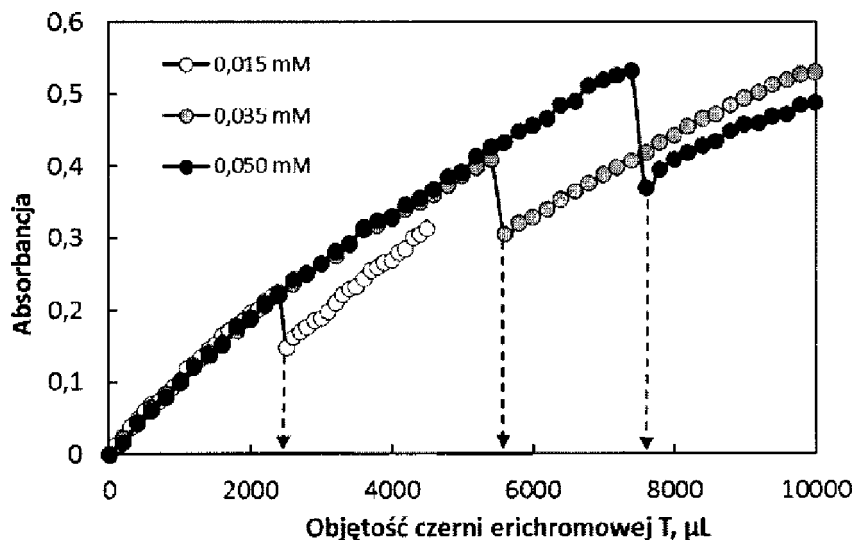
gdzie:

C_o , mM – rzeczywiste stężenie PDDA w roztworze analitu,

C_{exp} , mM – stężenie PDDA wyznaczone doświadczalnie.

Przykładowe krzywe miareczkowania roztworów PDDA o podanych stężeniach roztworem barwnika CET oraz sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania.

Odczytane z krzywych wartości punktu końcowego miareczkowania (V_{PK}), a także obliczone wartości stężenia polimeru (C_{exp}) i błędu względnego oznaczenia (δ) dla wybranych wartości stężenia PDDA (C_o) zestawiono poniżej w tabeli.



Wyniki oznaczenia stężeń roztworów PDDA za pomocą standardowego roztworu barwnika CET przedstawiono w poniższej tabeli.

C_0 , mmol meru / dm ³	V_{PK} , µL	C_{exp} , mmol meru / dm ³	δ , %
0,015	2500	0,0154	-2,7
0,020	3000	0,0184	8,0
0,035	5600	0,0340	2,9
0,040	6800	0,0412	-3,0
0,050	7600	0,0460	8,0

LITERATURA

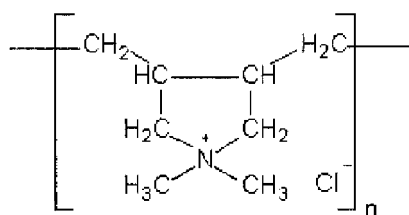
- [1] Hou Sijian, Ha Runhua, The Electrochemical Analysis of Cationic Water Soluble Polymer, Eur. Polym. J., Vol. 34, No. 2, 283–286, 1998
- [2] Sang-Kyu Kam, John Gregory, The Interaction Of Humic Substances with Cationic Polyelectrolytes, Wat. Res., Vol. 35, No. 15, 3557–3566, 2001
- [3] Chalothorn Soponvuttikul, John F. Scamehorn and Chintana Saiwan, Aqueous Dispersion Behavior of Barium Chromate Crystals: Effect of Cationic Polyelectrolyte, Langmuir, 19, 4402–4410, 2003
- [4] Ionel Popa, Brian P. Cahill, Plinio Maroni, Georg Papastavrou, Michał Borkovec, Thin adsorbed films of a strong cationic polyelectrolyte on silica substrates, Journal of Colloid and Interface Science, 309 28–35, 2007
- [5] Yu-Jen Shin, Chia-Chi Su, Yun-Hwei Shen, Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte, Materials Research Bulletin, 41, 1964–1971, 2006
- [6] D. Ziółkowska, A. Shyichuk, M. Sajna, Sposób oznaczania stężenia poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, zgł. pat. P.400877, nr prawa wyłącznego 220219
- [7] T. V. Antonova, V. I. Vershinin, Yu. M. Dedkov, Use of Triphenylmethane Dyes for the Spectrophotometric, Determination of Polymer Flocculants in Aqueous Solutions, Journal of Analytical Chemistry, Vol. 60, No. 3, 247–251, 2005
- [8] D. Ziółkowska, I. Szeplińska, A. Shyichuk, Sposób oznaczania stężenia poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, zgł. pat. P.406860
- [9] K. Żelazko, D. Ziółkowska, A. Shyichuk, Sposób oznaczania stężenia poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, zgł. pat. P.397682, pat PL 217871
- [10] D. Ziółkowska, A. Shyichuk, J. Lamkiewicz, Sposób oznaczania śladowych ilości poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, zgł. pat. P.407434
- [11] D. Ziółkowska, A. Shyichuk, Sposób oznaczania stężenia poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, zgł. pat. P.406649

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania stężeń poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w roztworach wodnych, **znamienny tym**, że roztwór poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) miareczkuje się wodnym roztworem barwnika czerni eriochromowa T z ciągłą rejestracją absorbancji roztworu przy długości fali z zakresu 530–550 nm, przy czym miareczkowanie prowadzi się w odczynie pH 3–6,5, przy zasoleniu ≤ 550 mg/L, przy mieszaniu, zaś sygnałem analitycznym jest objętość titranta, przy której następuje skokowe zmniejszenie absorbancji mieszaniny roztworów.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie czerni eriochromowej T dobiera się tak, aby absorbancja mieszaniny barwnik–polimer w punkcie równoważnikowym miareczkowania mieściła się w zakresie pomiarowym stosowanego spektrofotometru.
3. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) odczytuje się z krzywej kalibracyjnej wyznaczonej na podstawie miareczkowania wzorcowych roztworów PDDA, prowadzonego w warunkach analogicznych jak dla prób badanych.
4. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie poli(chlorku diallilodimetyloamonowego) w badanej próbce wynosi 0,01–0,05 mmola meru / dm³.

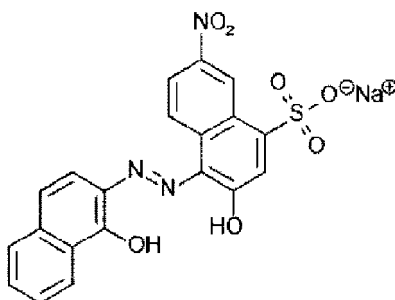
Rysunki

Wzór 1



Wzór strukturalny poli(chlorku diallilodimetyloamonowego), (C₈H₁₆NCl)_n

Wzór 2



Wzór strukturalny czerni eriochromowej T