



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246679

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 27 05 85
(21) PV 3780-85

(51) Int. Cl.⁴
C 25 B 11/04

(40) Zveřejněno 13 03 86

(45) Vydáno 15 10 87

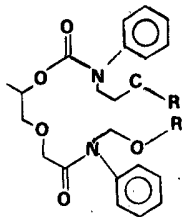
(75)

Autor vynálezu

PANOCH MIROSLAV RNDr., SEMLER MILOSLAV RNDr., TURNOV

(54) Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu, u níž je dosaženo širší oblasti lineární Nerstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů, zlepšené selektivity pro vápenaté ionty vůči iontům alkalických kovů, rychlé odezvy a malého driftu potenciálu elektrody, tvořené filmem plastické hmoty např. vysokomolekulárním polyvinylchloridem, měkčené změkčovadlem jako o-nitrofenyl-n-alkyletherem, kde jako neutrálního nosiče je použito diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkovém atomu 4, jehož imidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenyl a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, schematického strukturního vzorce



kde -R je n-alkyl $-C_nH_{2n+1}$, s počtem uhlíkových atomů 8 až 11, jako N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyethyl)diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyethyl)diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové.

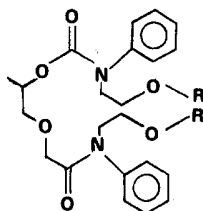
Vynález se týká membrány pro vápníkové iontové selektivní elektrody.

Pro dosud známé a v praxi používané vápníkové iontové selektivní elektrody jsou používány různé typy funkčních membrán.

Jednou skupinou látek, aplikovaných v plastických membránách vápníkové iontové selektivní elektrody jsou takzvané "neutrální nosiče", jejichž přípravu a použití popsal Simon se spolupracovníky (D. Amman, R. Bissig, M. Güggi, E. Pretsch, W. Simon: *Helv. Chim. Acta* **58**, 1535 /1975/). Dále byly popsány nosiče na bázi substituovaných diamidů kyseliny tetramethyltriglykolové s acyklickým řetězcem (M. Panoch, M. Semler, O. Ryba, J. Petránek, *Čs. autorské osvědčení* č. 213 944).

Použití neutrálních nosičů rozšířilo možnosti analytické aplikace elektrody zlepšením selektivních vlastností. Simonem popsané deriváty kyseliny methyltriglykolové (4-methyl-3,6-dioxakorkové) však přesto vykazují nízkou selektivitu vůči prakticky důležitým interferencím.

Ke zvýšení selektivity vápníkové iontové selektivní elektrody s membránou s neutrálním nosičem na bázi substituovaných diamidů kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové se dojde použitím membrány, tvořené filmem plastické hmoty, jako je vysokomolekulární polyvinylchlorid, měkčené změkčovadlem, jako je o-nitrofenyl-n-alkylether, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jako neutrálního nosiče je použito diaminu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkovém atomu 4, jehož amidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenyle a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, schematického strukturního vzorce

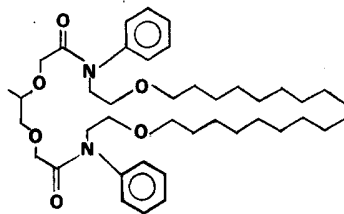


kde -R je alkyl, $-C_nH_{2n+1}$, s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11, jako N,N' -difenyl- N,N' -di-(2-n-oktyloxyethyl) diaminu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové nebo N,N' -difenyl- N,N' -di-(2-n-undecyloxyethyl) diaminu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové.

Membrány s těmito neutrálními nosiči vykazují širokou oblast lineární Nernstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů, zlepšenou selektivitu pro vápenaté ionty vůči iontům alkalických kovů, rychlou odezvu a malý drift potenciálu elektrody.

P ř í k l a d 1

Běžným způsobem byly připraveny polymerní membrány tloušťky 0,2 mm o složení 38,20 hmot. procent vysokomolekulárního polyvinylchloridu, 59,42 hmot. % o-nitrofenyl-n-oktyletheru, 0,81 hmot. % tetrafenylboritanu sodného a 1,57 hmot. % neutrálního nosiče podle vynálezu, konkrétně N,N' -difenyl- N,N' -di-(2-n-oktyloxyethyl) diaminu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkovém atomu 4, strukturního vzorce



Z membrány byla zhotovena elektroda s referenčním roztokem CaCl_2 o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol/l}$ a vnitřní referenční argentchloridovou elektrodou. Tato vápníková iontově selektivní elektroda byla měřena v článku s nasycenou kalomelovou elektrodou při teplotě $293 \pm 1 \text{ K}$. Ve vodných roztocích chloridu vápenatého byly naměřeny dále uvedené hodnoty elektromotorické síly článku:

CaCl_2 koncentrace c v mol/l	elektromotorická síla EMS v mV
10^{-6}	-93,8
10^{-5}	-74,1
10^{-4}	-45,3
10^{-3}	-17,1
10^{-2}	+ 8,4
10^{-1}	+33,1

Pro elektrody byly metodou oddělených vzorků za použití vodných roztoků chloridů příslušných kationtů o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol/l}$ při teplotě $293 \pm 1 \text{ K}$ stanoveny dále uvedené koeficienty selektivity $K_{i,j}^{\text{Pot}}$

j	$K_{i,j}^{\text{Pot}}$	j	$K_{i,j}^{\text{Pot}}$
H^+	$2,1 \times 10^{-4}$	Rb^+	$2,4 \times 10^{-3}$
NH_4^+	$2,1 \times 10^{-3}$	Cs^+	$3,1 \times 10^{-3}$
Li^+	$2,7 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	$4,7 \times 10^{-5}$
Na^+	$1,3 \times 10^{-3}$	Sr^{2+}	$3,4 \times 10^{-2}$
K^+	$1,3 \times 10^{-3}$	Ba^{2+}	$9,8 \times 10^{-3}$

P ř í k l a d 2

Byla připravena stejně tlustá membrána o složení 38,53 hmot. % polyvinylchloridu, 59,92 hmot. % o-nitrofenyl-n-oktyletheru, 0,49 hmot. % tetrafenylboritanu sodného a 1,06 hmot. procent neutrálního nosiče, konkrétně $\text{N,N}'$ -difenyl- $\text{N,N}'$ -di-(2-n-undecyloxyethyl) diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové bez rozlišení konfigurace na uhlíkovém atomu 4. Stejně jako v příkladu 1 byla zhotovena vápníková iontově selektivní elektroda a měřena její odezva na aktivitu vápníkových iontů a koeficienty selektivity. Byly naměřeny tyto hodnoty:

CaCl_2 c v mol/l	EMS v mV
10^{-6}	-96,1
10^{-5}	-71,6
10^{-4}	-44,2
10^{-3}	-16,9
10^{-2}	+ 8,4
10^{-1}	+33,2

j	$K_{i,j}^{Pot}$	j	$K_{i,j}^{Pot}$
H^+	$7,6 \times 10^{-4}$	Rb^+	$4,9 \times 10^{-3}$
NH_4^+	$1,5 \times 10^{-3}$	Cs^+	$4,8 \times 10^{-3}$
Li^+	$2,4 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	$1,3 \times 10^{-4}$
Na^+	$1,7 \times 10^{-3}$	Sr^{2+}	$8,4 \times 10^{-2}$
K^+	$3,3 \times 10^{-3}$	Ba^{2+}	$8,4 \times 10^{-2}$

P ř í k l a d 3

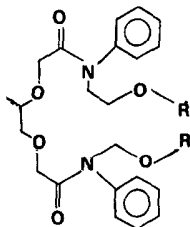
Stejně tlustá membrána o složení 38,32 hmot. % polyvinylchloridu, 59,59 hmot. % o-nitro-fenyl-n-dodecyletheru, 0,72 hmot. % tetrafenylboritanu sodného a 1,37 hmot. % stejného neutrálního nosiče jako v příkladu 1 byla použita pro zhotovení vápníkové iontové selektivní elektrody, která byla měřena stejně jako v příkladu 1 a byla zjištěna jednak odezva na aktivitu vápenatých iontů a koeficienty selektivity. Byly naměřeny tyto hodnoty:

$CaCl_2$	c v mol/l	EMS v mV
	10^{-6}	-103,3
	10^{-5}	- 75,0
	10^{-4}	- 45,5
	10^{-3}	- 17,4
	10^{-2}	+ 7,8
	10^{-1}	+ 32,8

j	$K_{i,j}^{Pot}$	j	$K_{i,j}^{Pot}$
H^+	$4,6 \times 10^{-4}$	Rb^+	$2,4 \times 10^{-3}$
NH_4^+	$1,7 \times 10^{-3}$	Cs^+	$1,1 \times 10^{-3}$
Li^+	$3,1 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	$4,4 \times 10^{-5}$
Na^+	$1,5 \times 10^{-3}$	Sr^{2+}	$3,0 \times 10^{-2}$
K^+	$2,7 \times 10^{-3}$	Ba^{2+}	$4,9 \times 10^{-2}$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu, tvořená filmem plastické hmoty, jako je vysokomolekulární polyvinylchlorid, měkčené změkčovadlem jako o-nitrofenyl-n-alkyl-etherem, vyznačená tím, že jako neutrálního nosiče je použito diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkovém atomu 4, jehož amidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenily a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, schematického strukturalního vzorce



kde -R je n-alkyl $-C_nH_{2n+1}$, s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11, jako N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyethyl)diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyethyl)diamidu kyseliny 4-methyl-3,6-dioxakorkové.