



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

202288

(11) (B₁)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 07 78
(21) (PV 4970-78)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/46

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 30 04 82

(75)
Autor vynálezu

CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc.
a VENCL JOSEF ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob potenciometrického stanovení koncentrace látek pomocí kapalné iontoselektivní membrány

Vynález se týká způsobu potenciometrického stanovení koncentrace látek pomocí kapalné iontoselektivní membrány. Iontoselektivní elektrody se v posledních dvou desetiletích prosadily do praxe v mnoha chemických oborech. Je to jak v anorganické tak v organické analýze, hlavně při různých specifických procesech, tak v klinicko-biochemické sériové analýze. Při práci s těmito elektrodami se nedosahuje sice tak velké přesnosti a univerzálnosti jako u specializovaných aparatur, ale zato velkých úspor na investicích. V posledních letech se začínají iontoselektivní elektrody prosazovat i v technologických podmínkách.

Jako všechny pevné elektrody mají i iontoselektivní elektrody určitý nedostatek v tom, že aktivní povrch se při dlouhodobém použití znehodnocuje jak mechanickým, tak elektrochemickým zanášením různými balastními látkami nebo vymýváním aktivní složky z membrány. Týká se to jak membrán pevných, ať již monokrystalických nebo lisovaných polykrystalických (typ Crytur) nebo membrán s organickým polymerem se silikonovým kaučukem (typu Pungor).

Elektrody s kapalnou membránou bývají u některých typů na vymývání obzvláště citlivé.

Nyní bylo nalezeno, že u elektrod s kapalnou membránou lze tuto nevýhodu s úspěchem odstranit, použije-li se modifikace podle následujícího postupu: kapalná membrána není stacionární,

její velikost není časově omezena. Obnovuje se ve více méně pravidelných časových intervalech samovolným nebo nuceným odkapáváním nebo odstříkáváním, takže její povrch je neustále regenerován a tím nepodléhá pasivaci nebo mechanickému opotřebení. Tím zároveň odpadá nutnost mechanické stabilizace membrán buď do anorganického pojivového skeletu nebo do organické vysokomolekulární membrány, která většinou není mechanicky moc odolná.

Způsob potenciometrického stanovení koncentrace látek pomocí kapalné iontoselektivní membrány spočívá podle vynálezu v tom, že se použije kapající iontoselektivní membrána, tvořená s vodou se nemísícím organickým rozpouštědlem, zahrnujícím alkoholy s 6 až 18 atomy uhlíku, aromatické di- až trihalogensloučeniny s 6 až 10 atomy uhlíku, alifatické di- až tetrahalogensloučeniny se 2 až 10 atomy uhlíku, benzenické, alifatické, popřípadě alifatickobenzenické nitrolátky s 1 až 10 atomy uhlíku, nebo estery karboxylových kyselin se 3 až 8 atomy uhlíku, s výhodou estery kyseliny benzoové a kyselin ftalových nebo kyselin fosforečných o teplotě varu 80 až 250 °C.

Jak již bylo řečeno, pro přípravu regenerovaných membránových systémů lze využít velkého množství organických s vodou se nemísících rozpouštědel, s výhodou rozpouštědel se středně velkou dielektrickou konstantou, s výhodou lze

použit látek s hustotou vyšší než je průměrná hmotnost měřeného roztoku. Vyvinutá elektroda může být použita jak ve formě typické membránové elektrody ve spojení se svodnou normalizovanou elektrodou, tak ve formě „selektrod“ různého typu, například s výhodou s grafitovým nebo platinovým kontaktem nebo s kontaktem z drátu z nerezavějící oceli.

Regenerovaná membrána může být realizována samotným čistým rozpustidlem nebo rozpustidlem, ve kterém je rozpuštěn iontoměnič různého typu v množství 2 až 20 % hmot., popřípadě může obsahovat 1 až 30 % hmot. elektroneutrálního donorového činidla; rozpouštědla málo viskózní lze s výhodou upravit na vhodnou viskozitu rozpuštěním 2 až 20 % hmot. vysokomolekulární látky různých typů. Obecně lze říci, že elektrodový systém s kapalnou membránou, který indikuje ionty ve stavu stacionárním, indikuje tytéž ionty ve stavu dynamickém dlouhodobě. Použití vynálezu je dokumentováno následujícími příklady provedení:

Příklad 1

Zásobník membránového rozpouštědla byl naplněn 4-nitro-1, 3-xylenem, do něhož byl jako kontakt napojen drát z nerezavějící oceli. Jako srovnávací elektroda byla použita 1 N kalomelová elektroda. V pufrech o hodnotách 2 až 10 nastal potenciálový skok 30 až 60 mV po přidání diazotovaného p-toluidinu na koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ M.

Příklad 2

Do 50 ml nitrobenzenu byl přidán 1 g vysokomolekulárního polyvinylchloridu a rozpuštěn za teploty 80 °C.

Do ochlazeného roztoku bylo vneseno 0,5 g tetrafenylboronátu sodného a 0,5 g thionyltrifluorantracenu a rozpuštěno. S touto náplní elektrody lze sledovat ve spojení s kalomelovou elektrodou koncentraci arylidiazoniových iontů v rozmezí 10^{-6} až 1 M se směrnicí ca 60 mV na řádovou změnu koncentrace.

Příklad 3

Ve 100 ml dekanolu byly rozpuštěny 2 g vápenaté soli dibutylfosforové kyseliny. Kapalná membrána ve spojení s kalomelovou elektrodou indikuje vápenaté ionty v koncentraci 10^{-6} až 10^{-3} M se směrnicí 30 mV na koncentrační řád.

Příklad 4

V 10 ml trikresylfosfátu se rozpustí 50 mg valinomycinu. Naplněním rezervoáru elektrody tímto roztokem byla získána elektroda vysoce citlivá na draselné ionty indikující v koncentraci 10^{-4} až 10^{-1} M ve spojení s argentchloridovou elektrodou.

Příklad 5

V 20 ml dichlorethanu bylo rozpuštěno 50 mg krystalové violeti. Membrána z tohoto materiálu je vysoce citlivá k roztokům naftalen- a benzen-sulfokyselin (od koncentrace 10^{-5} M/ se směrnicí ca 60 mV na koncentrační řád.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob potenciometrického stanovení koncentrace látek pomocí kapalně iontoselektivní membrány, vyznačený tím, že se použije kapající iontoselektivní membrány tvořené s vodou se nemísícím organickým rozpouštědlem zahrnujícím alkoholy s 6 až 18 atomy uhlíku, aromatické di- až trihalogensloučeniny s 6 až 10 atomy uhlíku, alifatické di- až tetrahalogensloučeniny se 2 až 10 atomy uhlíku, benzenické alifatické, popřípadě alifaticko-benzenické nitrolátky s 1 až 10 atomy uhlíku, nebo estery karboxylových kyselin se 3 až 8 atomy uhlíku, s výhodou estery kyseliny benzoové a kyselin ftalových nebo kyselin fosforečných o teplotě varu 80 až 250 °C.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se

- jako iontoselektivní membrány použije rozpouštědla obsahujícího 2 až 20 % hmotnostních iontoměniče typu tetrafenylboronátů.
3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že se jako iontoselektivní membrány použije rozpouštědla obsahujícího 1 až 30 % hmotnostních elektroneutrálního donorového činidla typu mečenrimu, které je schopno vázat kationty a stericky odstínit kladný náboj.
4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačený tím, že se jako iontoselektivní membrány použije rozpouštědla s viskozitou upravenou na optimální hodnotu rozpuštěním 2 až 20 % hmotnostních vysokomolekulární chemicky inertní látky, jako derivátů vysokomolekulárních polymerů nebo polykondenzátů.