



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: G 01 N 33/84
C 08 J 5/18



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

636 451

⑮ Gesuchsnummer: 2053/78

⑦ Inhaber:
Prof. Dr. Wilhelm Simon, Zollikon

⑰ Anmeldungsdatum: 24.02.1978

⑦ Erfinder:
Prof. Dr. Wilhelm Simon, Zollikon

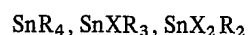
⑳ Patent erteilt: 31.05.1983

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1983

㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤ Flüssigmembran, enthaltend organische Zinnverbindungen als Komponente.

⑦ Flüssigmembran mit einer Selektivität gegenüber Bicarbonat-Anionen, welche als ionenselektive Komponente eine lipophile organische Zinnverbindung, insbesondere eine Verbindung des vierwertigen Zinns der folgenden Struktur



enthält, wobei in diesen Formeln

R für organische Reste, insbesondere Kohlenwasserstoffreste steht, und

X eine elektronegative Gruppierung, beispielsweise ein Halogenatom oder eine Hydroxylgruppe oder eine verätherte Hydroxylgruppe bedeutet.

Die Flüssigmembranen besitzen eine sehr gute Selektivität gegenüber Bicarbonat in Anwesenheit von Chlorid, was insbesondere bei Bestimmungen in biologischen Systemen von grosser Wichtigkeit ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssigmembran mit Selektivität gegenüber Bicarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente eine organische Zinnverbindung enthält.

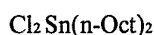
2. Flüssigmembran gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Komponente eine organische Zinnverbindung des vierwertigen Zinns enthält, bei der vorzugsweise neben den organischen Resten noch 1 bis 3 elektronegative Gruppen, insbesondere Halogen oder gegebenenfalls verätherte Hydroxylgruppen an das Zinnatom gebunden sind.

3. Flüssigmembran gemäss Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die an das Zinnatom gebundenen organischen Gruppen aliphatische oder cycloaliphatische Gruppen oder aromatische Gruppen sind.

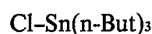
4. Flüssigmembran nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Gruppen frei von polaren Substituenten sind, und vorzugsweise Kohlenwasserstoffgruppen darstellen.

5. Flüssigmembran nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Gruppen der Verbindung des vierwertigen Zinns Alkylgruppen mit 3-12 Kohlenstoffatomen sind.

6. Flüssigmembran nach Patentanspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Zinnverbindung die Formel



in welcher n-Oct die Bedeutung von n-Octylresten besitzt, oder die Formel

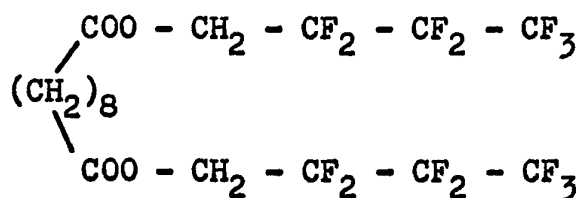


in welcher n-But die Bedeutung von n-Butylresten besitzt, aufweist.

7. Flüssigmembran nach einem der Patentansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich zu der organischen Zinnverbindung eine Komponente enthält, welche ein lipophiles Grundgerüst und ausserdem polare Gruppen, zum Beispiel Estergruppen, aufweist und gegebenenfalls fluoriert ist.

8. Flüssigmembran nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzliche Komponente ein Diester einer α -Dicarbonsäure, wobei die Dicarbonsäurekomponente dieses Esters vorzugsweise 8-14 Kohlenstoffatome aufweist, ist.

9. Flüssigmembran nach Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzliche Komponente ein Sebacin-säure-diester, vorzugsweise Dibutylsebacat oder Di(1H, 1H-perfluor-butyl)sebacat der folgenden Formel



ist.

10. Flüssigmembran nach einem der Patentansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weitere Komponente Polyvinylchlorid enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Flüssigmembran, welche eine Selektivität gegenüber Bicarbonat besitzt.

Die Bestimmung von Bicarbonat-Anionen in wässrigen

Systemen ist von grosser Wichtigkeit, und zwar insbesondere in biologischen Systemen, wie zum Beispiel in Körperflüssigkeiten z.B. im Blut, wo neben den Bicarbonat-Anionen relativ hohe Konzentrationen an Chlorid-Anionen vorliegen.

Bisher erfolgte die Bestimmung von Bicarbonat dadurch, dass in der Probe der CO_2 -Partialdruck und auch der pH-Wert bestimmt wurde, und dass daraus dann der Bicarbonatgehalt berechnet wurde. Dieses Verfahren ist nicht nur langwierig, sondern dadurch, dass zwei Werte bestimmt werden müssen, auch sehr fehleranfällig.

In der US-Patentschrift 3 723 281 aus dem Jahr 1973 wird gesagt, dass quaternäre Alkylammoniumverbindungen eine Selektivität gegenüber Bicarbonationen besitzen und als Komponente in Bicarbonat-empfindlichen Flüssigmembranen eingesetzt werden können. Diese Membranen wurden bisher jedoch praktisch noch nicht verwendet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass organische Zinnverbindungen, nämlich lipophile organische Zinnverbindungen eine Selektivität gegenüber Bicarbonat besitzen und als Komponente von Flüssigmembranen eingesetzt werden können, die zur Bestimmung der Bicarbonatkonzentration in Anwesenheit relativ grosser Chloridmengen geeignet sind.

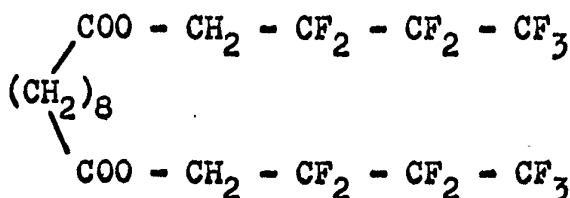
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Flüssigmembran mit Selektivität gegenüber Bicarbonat, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Komponente eine organische Zinnverbindung enthält. Die bevorzugten organischen Zinnverbindungen sind Verbindungen des vierwertigen Zinns. Obwohl auch solche Verbindungen, bei denen 4 organische Reste direkt an das Zinnatom gebunden sind, als Membrankomponente zur Herstellung von gegenüber Bicarbonat selektiven Membranen herangezogen werden können, hat es sich gezeigt, dass im allgemeinen solche Verbindungen, bei denen nur 3 organische Reste und ausserdem eine elektronegative Gruppe oder nur zwei organische Reste und ausserdem zwei elektronegative Gruppen an das Zinnatom gebunden sind, eine bessere Selektivität gegenüber Bicarbonat-Ionen aufweisen, als solche vierwertige Zinnverbindungen, bei denen vier organische Reste an das Zinnatom gebunden sind.

Die zusätzlich zu den organischen Resten an das Zinnatom gebundenen elektronegative Gruppen sind vorzugsweise kleine Gruppen, insbesondere Halogenatome, verätherte Hydroxylgruppen oder Hydroxylgruppen.

Um zu erreichen, dass die Zinnverbindungen lipophile Eigenschaften besitzen sollen, die an das Zinnatom gebundenen organischen Gruppen frei von stark polaren Substituenten, wie zum Beispiel Carboxylgruppen oder Aminogruppen sein, und speziell bevorzugt sind solche organischen Reste, welche als Substituenten relativ unpolare Gruppierungen, wie zum Beispiel Halogenatome oder Carbonylgruppen tragen, oder welche überhaupt unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste darstellen. Als organische Gruppen sind gesättigte oder ungesättigte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und araliphatische Gruppen bevorzugt, wobei speziell bevorzugte Alkylgruppen mit 3-12 Kohlenstoffatomen sind. Als Grundkomponente der Membran wird im allgemeinen Polyvinylchlorid verwendet, und zwar deshalb, weil bereits eine ausgedehnte Literatur über ionenselektive Membranen, in welchen die Grundkomponente Polyvinylchlorid ist, welches gegebenenfalls Weichmacher enthält, vorhanden ist. (Es sei in diesem Zusammenhang auf die kationselektiven Membranen hingewiesen, die in den folgenden Veröffentlichungen des Anmelders beschrieben sind. W.E. Morf, P. Wuhrmann, W. Simon, Anal. Chem., Band 48, Seite 31, 1976, sowie G.J. Moody, R.B. Oke, J.D.R. Thomas, Analyst, London, Band 95, Seite 910, 1970.)

Es hat sich ferner gezeigt, dass es vorteilhaft ist, der Membran ausser der organischen Zinnverbindung noch eine organische Komponente einzuverleiben, welche ein lipophiles Grundgerüst und ausserdem zusätzlich polare Gruppen, insbe-

sondere Estergruppen, besitzt. Zu diesem Zweck haben sich die Ester von α ω -Dicarbonsäuren besonders gut geeignet herausgestellt, insbesondere die Diester von α ω -Dicarbonsäuren mit 8–14 Kohlenstoffatomen in der Dicarbonsäurekomponente dieser Ester. Speziell vorteilhaft sind dabei die Dicarbonsäureester der entsprechenden α ω -Dicarbonsäure mit insgesamt 10 Kohlenstoffatomen, also die Diester der Sebacinsäure, und als spezielle Beispiele seien das Dibutylsebacat und das Di-(1H,1H-perfluorbutyl)sebacat der folgenden Formel

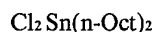


genannt.

Die Erfindung sei nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde eine Flüssigmembran hergestellt, in welcher die gegenüber Bicarbonat empfindliche organische Zinnverbindung das Di(-n-octyl)-zinndichlorid der Formel



war.

Die Flüssigmembran wies die folgende Zusammensetzung auf:

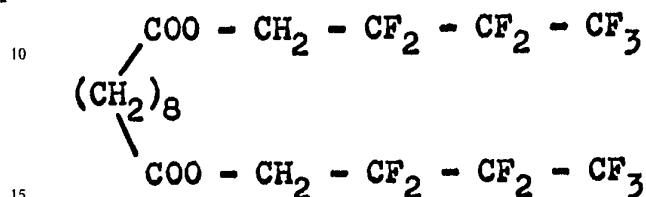
Bestandteil	Gew.-%
Octyl-zinndichlorid	3
Dibutylsebacat	68
Polyvinylchlorid	29

Diese Membran wies eine Selektivität von Bicarbonat-Anionen gegenüber Chloridanionen von etwa 20 auf. Die weiteren Werte dieser Membran waren die folgenden:

Steilheit = -52 mV
 $10^{-2} + 10^{-4} \text{ M HCO}_3^-$
 $\log K_{\text{HCO}_3-\text{Cl}} = 1,3$

Beispiel 2

Auch in diesem Beispiel war die Zinnverbindung der Flüssigmembran das Di(-n-octyl)-zinndichlorid. Im Unterschied zum Beispiel 1 wurde jedoch jetzt als weitere organische Komponente in dieser Membran zusätzlich zu dem Dibutylsebacat auch das Di-(1H,1H-perfluorbutyl)sebacat der folgenden Formel



verwendet.

Die Flüssigmembran hatte die folgende Zusammensetzung:

Bestandteil	Mengen in Gew.-%
$\text{Cl}_2 \text{Sn}(\text{n-Oct})_2$	7
Dibutylsebacat	54
Di-(1H,1H-perfluorbutyl)sebacat	13
Polyvinylchlorid	26

Diese Membran hatte eine Selektivität von Bicarbonat gegenüber Chloridanionen von 300.

Die weiteren Eigenschaften der Membran waren die folgenden:

Steilheit = -42,0 mV
 $10^{-1} + 10^{-3} \text{ M HCO}_3^-$
 $\log K_{\text{HCO}_3-\text{Cl}} = 2,5 + 2,1$

Beispiel 3

Es wurde eine Flüssigmembran hergestellt, in welcher als organische Zinnverbindung Tri(n-butyl)-zinnchlorid verwendet wurde. Die Flüssigmembran hatte die folgende Zusammensetzung:

Bestandteile	Menge in Gew.-%
(n-Butyl) $_3$ SnCl	69
Di-(1H,1H-perfluorbutyl)-sebacat	5
Polyvinylchlorid	26

Diese Flüssigmembran war gegenüber Bicarbonat etwa 10mal so empfindlich wie gegenüber Chlorid.