

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 93 560

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.01.75 (P. 177556)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.05.76

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP G01n 27/30

Int. Cl². G01N 27/30

CZYTELNICIA

Urząd Patentowy
Polski (Warszawa, Łódź, Lublin)

Twórcy wynalazku: Kazimierz Sykut, Jadwiga Dumkiewicz, Aleksander Dumkiewicz

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Elektroda jonoselektywna do oznaczania kationów

Przedmiotem wynalazku jest jonoselektywna elektroda z quasi- ciekłą membraną służąca do oznaczania stężeń kationów w roztworach.

Znane elektrody jonoselektywne z ciekłą membraną składają się z elektrody wewnętrznej drugiego rodzaju zanurzonej do roztworu wewnętrznego będącego w kontakcie z ciekłą membraną, w której czynnikiem aktywnym jest ciekła substancja, selektywnie reagująca na zmianę stężenia oznaczonego jonu. Zewnętrzna powierzchnia membrany pozostaje w kontakcie z roztworem, w którym znajdują się oznaczane jony. Elektrody te posiadają skomplikowaną konstrukcję wymagającą wprowadzenia zbiornika roztworu wewnętrznego oraz zbiornika ciekłego wymiennicza. Dalszą niedogodnością znanych elektrod jest zmienność potencjału standardowego, spowodowana nieznaczną rozpuszczalnością wody w składnikach ciekłej membrany wpływająca w niekorzystny sposób na selektywność i trwałość membrany a zarazem i całej elektrody.

Niedogodności tych nie posiada elektroda wykonana według wynalazku, w której układ ciekła membrana — roztwory wewnętrzne — elektroda wewnętrzna zastąpiono wieloskładnikową ciekłą organiczną fazą potencjałotwórczą z bezpośrednio wprowadzoną elektrodą wewnętrzną drugiego rodzaju. Fazę potencjałotwórczą stanowi substancja aktywna rozpuszczalna w pozostałych składnikach fazy potencjałotwórczej unieruchomiona w bazie z polimeru organicznego korzystnie z polichlorku winylu a wprowadzona do tej fazy wraz z substancją pełniącą rolę plastyfikatora. Przy zachowaniu stosunku składników wynoszącym: polimer, korzystnie polichlorek winylu 13—83% wagowych, plastyfikator 13—83% wagowych i substancja aktywna 1—25% wagowych, faza membranowa zachowuje stan ciekły. W warunkach tych aktywna faza ciekła jest unieruchomiona w polimerze organicznym oddziaływaniem międzycząsteczkowym. Faza potencjałotwórcza umieszczona w obudowie z materiału izolacyjnego korzystnie z teflonu wprowadzana jest do roztworu badanego przez zanurzenie. Jako czynnik aktywny wchodzący w skład fazy potencjałotwórczej zastosowano czyste kwasy tłuszczowe lub ich mieszaniny częściowo lub całkowicie obsadzone jonami wapniowców albo kwasy alkilofosforowe czyste lub częściowo obsadzone jonami wapniowców.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku w przekroju osiowym.

Teflonowy zbiornik fazy potencjałotwórczej 2 z fazą potencjałotwórczą 1 osadzony jest w korpusie elektrody 3. Trwałość i szczelność połączenia zbiornika 2 z korpusem 3 uzyskuje się przez nagwintowanie i skręcenie tych elementów. Korpus elektrody 3 wykonany jest z materiału izolacyjnego. W korpusie 3 umieszczona jest wyprowadzająca elektroda wewnętrzna 4 w przykładzie wykonania Ag/AgCl, której kontakt z metalowym korpusem 5 elektrody zapewniony jest poprzez metalową podkładkę sprężynującą.

Korpus elektrody 3 połączony jest z miernikiem poprzez końcówkę wtykową 7.

Wynalazek zostanie dodatkowo objaśniony przykładami sposobu wykonania elektrody.

P r z y k ł a d I. Do 16 g polichlorku winylu emulsyjnego dodaje się 25 g sebacynianu dwu-n-butyłowego, 25 g ftalanu dwu-n-butyłowego, 25 g fosforanu trój-n-butyłowego oraz 3 g kwasu dwu-/2-etyloheksylo/fosforowego i 6 g soli wapniowej kwasu dwu-/2-etyloheksylo/fosforowego. Mieszaninę dokładnie rozciera się w moździerzu i usuwa z niej powietrze pod próżnią w temperaturze pokojowej. Mieszaninę wlewa się do teflonowego zbiornika elektrody i żeluje około 30 min w temperaturze 110°C. Otrzymana elektroda selektywnie reaguje na zmianę aktywności jonów wapnia w zakresie stężeń 10^{-1} – 10^{-5} M, nachylenie charakterystyki około 29mV/pMe, zaś współczynniki selektywności wynoszą:

$$K_{Ca+2/Zn+2} = 0,006$$

$$K_{Ca+2/Ba+2} = 0,002$$

$$K_{Ca+2/Cd+2} = 0,025$$

$$K_{Ca+2/Na+1} = 0,0025$$

$$K_{Ca+2/NH_4+1} = 2,71 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{Ca+2/Mg+2} = 0,005$$

$$K_{Ca+2/Ni+2} = 0,001$$

$$K_{Ca+2/Cu+2} = 0,005$$

$$K_{Ca+2/K+1} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{Ca+2/H+1} = 4,6 \cdot 10^{-6}$$

Oporność elektrody wynosiła około 30MΩ.

P r z y k ł a d II. Do 15 g polichlorku winylu emulsyjnego dodaje się 38 g ftalanu dwu-n-butyłowego, 38 g sebacynianu dwu-n-butyłowego oraz 3 g kwasu dwu-/2-etyloheksylo/fosforowego i 6 g soli wapniowej kwasu dwu-/2-etyloheksylo/fosforowego. Mieszaninę dokładnie rozciera się w moździerzu i usuwa z niej powietrze pod próżnią w temperaturze pokojowej. Następnie mieszaninę wlewa się do teflonowego zbiornika elektrody i żeluje około 30 minut w temperaturze 130°C. Otrzymana elektroda selektywnie reaguje na sumę aktywności wapnia i magnezu w zakresie stężeń 10^{-1} – $5 \cdot 10^{-4}$ M, nachylenie charakterystyki około 30mV/pMe, zakres pH 3–10,5; trwałość około 2 miesiące; współczynniki selektywności wynoszą:

$$K_{Ca+2/Na+1} = 1$$

$$K_{Ca+2/Mg+1} = 0,45$$

Oporność elektrody wynosiła około 200 MΩ.

Elektroda według wynalazku posiada prostą konstrukcję, a sporządzanie jej jest szybkie i nieskomplikowane. W związku z likwidacją roztworu wewnętrznego wymywanie substancji aktywnej jest minimalne. Posiada dobre parametry analityczne, dużą trwałość oraz stabilność potencjału. Potencjał elektrod tego typu ustala się szybko. Użyteczność działania elektrod sprawdzono w praktyce.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektroda jonoselektywna do oznaczania kationów, z n a m i e n n a t y m, że w korpusie (3) ma umieszczony zbiornik (2) wykonany z materiału izolacyjnego nierozpuszczalnego w składnikach fazy potencjałotwórczej najlepiej teflonu, w którym znajduje się wieloskładnikowa faza potencjałotwórcza (1) z wprowadzoną do niej bezpośrednio elektrodą wewnętrzną drugiego rodzaju (4), przy czym faza potencjałotwórcza składa się z polimeru organicznego w ilości 13–86% wagowych najkorzystniej z polichlorku winylu, z plastyfikatora w ilości 13–86% wagowych i substancji aktywnej w ilości 1–25% wagowych, rozpuszczalnej w składnikach fazy potencjałotwórczej.

2. Elektroda, według zastrz. 1; z n a m i e n n a t y m, że czynnikami aktywnymi wchodzącymi w skład fazy potencjałotwórczej są czyste kwasy tłuszczowe lub ich mieszaniny, częściowo lub całkowicie obsadzone jonami wapniowców albo kwasy alkilofosforowe czyste lub częściowo obsadzone jonami wapniowców.

